

LC 18 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Nrc = CPGE

Requis = React° oxydoreduct°

Potentiel de Nernst

Loi de Nernst - potentiel

Thermo chimie

Bibli : H papa Chimie de année Dupuy
Doc 1 et 2

Le manuel tome 1 (2003)

Dumas Dumed 2019

V en un Chimie PCSI + Dumed²⁰¹⁶
NP-PT de 14
PC 2014

Chimie PC Tristant Aubry de berch 2014

Chaud Nereibat des exp... redox 2007

site 1 remyseau

Phinet

Intro

On développe des technologies produisant de l'électricité de façon renouvelable mais ces nvs modes de product° et limités par leur intermittence : la product° n'est pas cste.

Le stockage d'énergie électrique par électrochimie va de jouer un rôle prépondérant dans le futur : quels st les outils qu'apporte la chimie pour gérer ce genre de quest°?

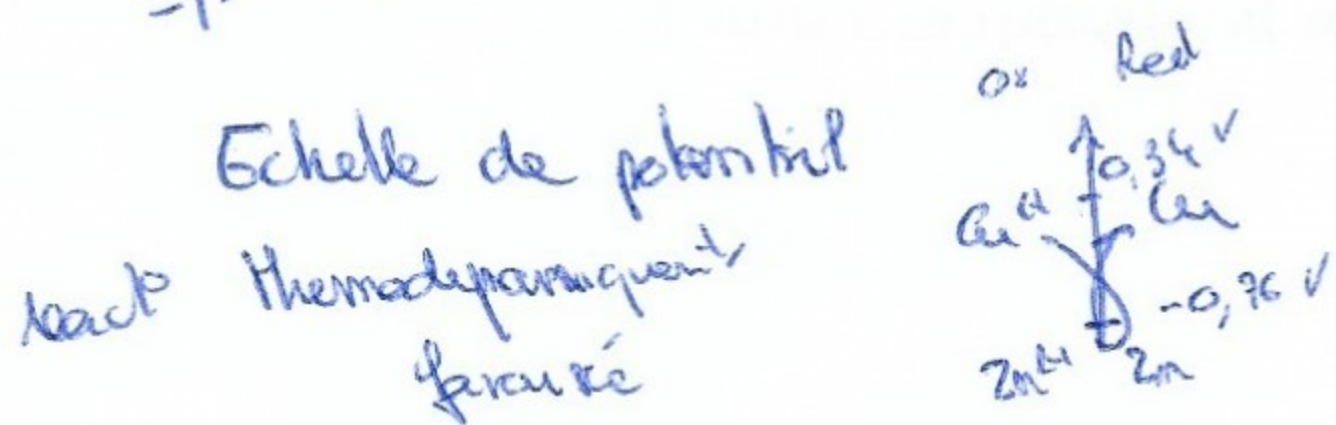
Exemples des batteries de téléphone, de voiture (non plus adapté = accumulateur)
→ dispositif que l'on peut décharger et charger

I) Conversion d'énergie chimique en énergie ~~cinétique~~ électrique : les piles

1) Principe d'une pile

Pile composé de 2 demi-piles : une composée d'une électrode de cuivre plongée dans une sol^o de sulfate de cuivre et une seconde composée d'une électrode de zinc plongée dans une sol^o de sulfate de zinc. Nos électrodes st reliées par un fil sur lequel on a ~~un~~ une résistance permettant le passage du courant. On a aussi un pont salin, la jonct^o, en sulfate de potassium, qui permettra l'électroneutralité des 2 sol^o au cours de la réact^o.

R_q : Dans le manuel on a pas de sulfate de zinc



Cu \rightarrow cathode \oplus réduct^o
Zn \rightarrow anode \ominus oxydat^o

Δ faire le schéma ou sur l'écran

Δ Manip p196 le manuel de p334 Exp chimie Avanc

p217 Cachan Red ou 2007

face électrochimique de la pile Daniell

↳ Mettre une ou deux gouttes d'acide sulfurique dans chaque compartiment pour éviter la format^o d'hydroxydes.

Mesurer la tens^o en circuit ouvert comparer à la fem $\rightarrow E = E_{\text{O}}^{(1)} - E_{\text{O}}^{(2)}$
 $= 0,34 - (-0,96) = 1,10\text{V}$

2) Aspect thermo

aussi dans l'annuaire p350 fossat thermo

On commence à définir le travail électrique de la pile

$\delta W_e = P dt$ avec P la puissance et comme $P = UI$ et $I dt = dq = n F d\xi$

ξ cste de Faraday n le nbre d'e⁻ échangés dans l'équat^o redox.

$$\rightarrow \delta W_e = n U F d\xi$$

1^{er} et 2nd principe

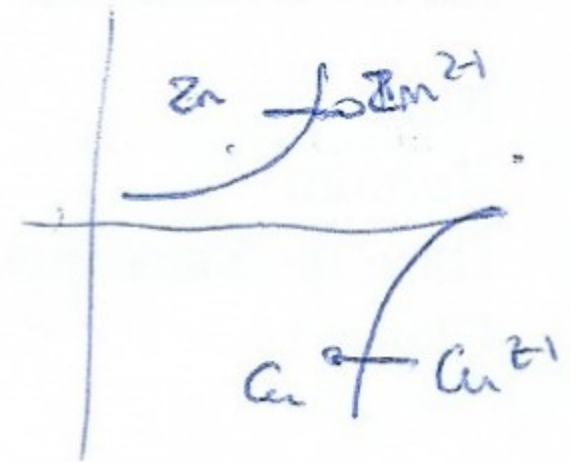
$$dU = - \delta W_e + \delta W_p + \delta Q$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta J_{cu}$$

3) Aspect cinétique

Tracer l'allure des courbes courant-potentiel pour le pile Daniell (p 192 le marchal) et donner la form pour un courant demandé : elle est bien plus petite que la form à vide. On peut voir en plus des autres

L'éq. bilan est $\Delta U = \underbrace{E_+ - E_-}_{\text{thermo}} - \underbrace{(\eta_a(i) - \eta_c(i))}_{\text{cinétique}} - \underbrace{r_i}_{\text{ohmique}}$



△ Remarq p 192 le marchal
p 326 Amac

Daniell → $U = e - r_i$ couple rapide

Optimisation de la résistance interne

→ repaire 3-4 points

pour limiter la chute ohmique on peut augmenter la concentrat° des élect

$U = e - \underbrace{r}_I I$
↑
résist interne

△ Ciendement quest° → voir surigéreau site)

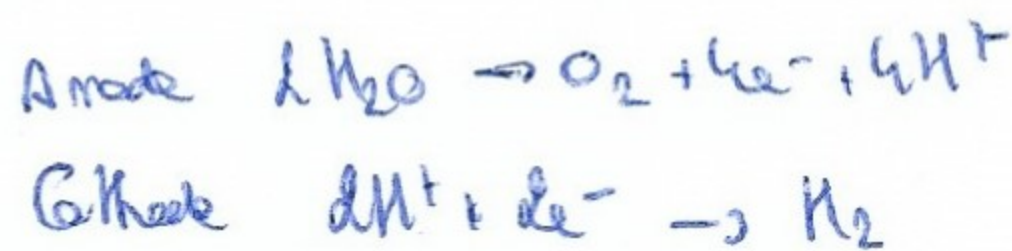
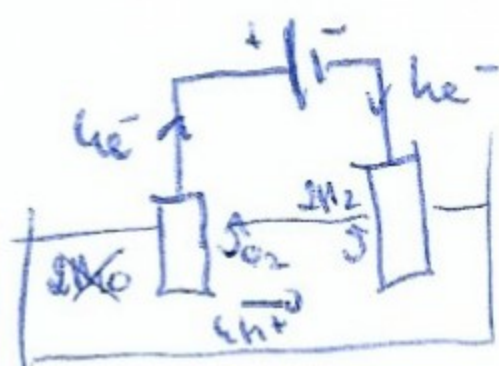
→ On a vu les contraintes sur les réactions spontanées ayant lieu dans des piles. Si on impose maintenant une tension au syst, on va pouvoir faire des react° non spontanées...

II) Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : les électrolyseurs.

faire vite sur cette partie

1) Principe

Exemple de l'électrolyse de l'eau



On a remplacé la résistance par un générateur. On va délivrer un travail électrique à notre syst. et ce dernier va le transformer en énergie chimique. On a une react° d'oxydat° à l'anode et à la cathode réducat° de l'eau de l'eau

△ les électrodes st inversés par rapport à la pile.

On en veut que $dG = dU - TdS - \delta W_p$

$$\Leftrightarrow dG = -T\delta S_c - mVFd\xi$$

(on prend pour une pile T et P cste)

On va d'abord étudier la force électromotrice, définie dans le cas réversible. Pour commencer, la force électromotrice e d'une pile est la tension notée e entre les bornes de la pile lorsque $I = 0$ A (pour que ce soit réversible)

On peut donc $I = 0$ et $U = e$

Si on se place dans le cas réversible $\delta S_c = 0$

$\Rightarrow dG = -meF d\xi \rightarrow \Delta G = -meF < 0$ (de react° qui s'effectue dans le sens direct). Relat° vrai aussi en standard.

On s'intéresse aux 1/2 piles = À l'anode $\Delta G_a = mF E_a$

$$\text{cathode } \Delta G_c = -mF E_c$$

En soustrayant les 2 : $e = E_c - E_a$

De m^{me} la fem standard est : $e^0 = E_c^0 - E_a^0$ (réf. pile Daniellé avant)

passage au potentiel standard \rightarrow potentiel de Nernst

$$e = \frac{RT}{mF} \ln \left(K^0 \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \right) = e^0 + \frac{RT}{mF} \ln \left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \right)$$

On les concentre choisies et les m^{me} $\Rightarrow a_{Cu^{2+}} = a_{Zn^{2+}} \Rightarrow e = e^0$

En réalité la tension qu'on mesure aux bornes de la pile est inférieure. C'est dû à l'irréversibilité.

Si on se place maintenant dans le cas d'une cellule irréversible

Rq : l'irréversibilité de la transformation chimique signifie que la react° ne peut pas s'inverser spontanément.

On sait que $dG = -T\delta S_c - mVFd\xi = -meF d\xi$

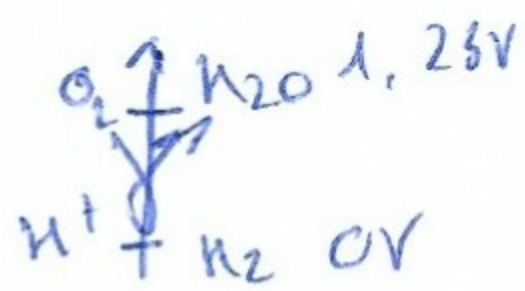
(de égalité vrai par def de e et G est une fct° d'état et ne dépend pas du chemin suivi)

En reprenant l'équilibre et sachant que $\delta S_c > 0$ et $d\xi > 0$

$$\text{il faut } \Rightarrow U < e$$



On peut mettre en évidence les gaz et voir qu'il y a 2x plus de gaz dans l'un que dans l'autre.



React° possible grâce au proton qui va "faire" notre react° à avoir lieu en envoyant des électrons.

Le m¹ gas $\Delta U = E_1 - E_2 - (\eta_a(i) - \eta_c(i)) + iR$

2) Applicat° industrielle

- ⊕ Electroaffinage du cuivre : on purifie le cuivre en réalisant l'électrolyse d'une solut° de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique avec une électrode en cuivre impur et une autre électrode, choisie de telle sorte que seule le cuivre pur se dépose dessus.
- ⊕ Synthèse du dichlore (ou eau de Javel) : on s'attend à réaliser l'électrolyse de l'eau mais les surtensions st telles qu'on se réalise plutôt l'oxydat° des ions Cl^- .
À l'anode, on a product° de dichlore et d'un peu d'oxygène ; à la cathode on a product° de dihydrogène (qui constitue un mélange explosif avec le dichlore) ou d'un amalgame sodium/mercure selon le procédé choisi.

⚠ Exerc → mention couple courant-potentiel correspondant aux applicat° indus

→ Pb pile Daniell : on ne peut pas la recharger car on fait l'électrolyse de l'eau.

⚠ (voir sur une courbe $i-E$) - Pour avoir des syst. qui permettent de convertir alternativement en énergie électrique et chimique, il faut choisir des couples potentiels !

III) Grande recherche : les accumulateurs

pdf le manuel

doc 2

Doc 19 Ven un Chimie

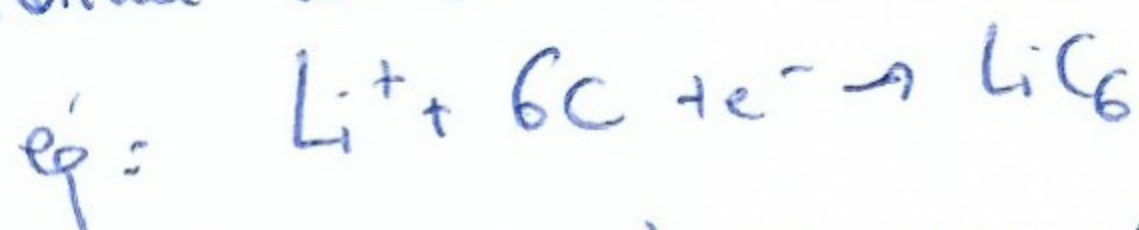
① Objectif d'un bon générateur d'électricité

- Grande puissance (et grande capacité) - On recherche donc une grande fem : on veut des matériaux très réducteurs. On s'écarte à un domaine d'oxydation assez réduit (1, 2, 3 V) ce qui amène à considérer des électrolytes non aqueux (doc 1 p 39)
- Bonne densité d'énergie massique (ou volumique) : on veut des matériaux légers. Ce n'est pas le cas de l'accumulateur au plomb, qui est particulièrement lourd.

② On regarde dans la classification périodique : le lithium → bon candidat car il est très réducteur et léger. Cependant il faut pouvoir faire fonctionner la réaction en pile et en électrolyse : ici l'électrolyse pose pb car le lithium forme des dendrites qui déclenchent des courts-circuits

→ Soluto = accumulateur lithium-ion présent dans tous les batteries de tel.

▲ Montée schéma



principe → voir schéma site

Pour aller plus loin : sodium-ion → voir doc 1 p 37 mais pas au point

Conclusions

Empire industriel et commercial énorme = mbr recherches sur les accumulateurs, notamment Na-ion

question → voir site semigerson montage 3 electrodes, etc...

voir Chimie R de bock de la RIBBYRE pour schéma