

LC 26 : Conversion réciproque d'énergie chimique en énergie électrique

Armel JOUAN, Géraud DUPUY

May 23, 2021

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Thermodynamique de l'oxydoréduction
- Cinétique électrochimique
- Critère d'évolution spontanée d'un système chimique
- Notion de demi-pile
- Electrocinétique

Introduction

Enjeux de stockage et de restitution de l'énergie électrique produite : solution de la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. Ici, on va étudier différents dispositifs permettant cette conversion.

Idées centrales de la leçon

- Lien $G \leftrightarrow E$ dans les équations qui caractérise la conversion réciproque.
- Contraintes imposées par la cinétique et la résistance interne des systèmes électrochimiques.

1 Pile

1.1 Réalisation d'une pile

- Définition : Pile = cathode + anode + jonction électrolytique (électroneutralité, circulation du courant, préservation des potentiels des deux électrodes). La pile contient de l'énergie stockée sous forme chimique et délivre une énergie électrique.
- Exemple de la pile Daniell (qUeLLe sUrPRiSe) [\(sur diapo\)](#)
 - Schéma de la pile + écriture conventionnelle
 - Demi-équations aux électrodes
 - Expérimentalement (1) : utiliser une diode et une lampe pour déterminer le sens de circulation du courant : de l'électrode de cuivre vers celle de zinc
 - Compléter schéma avec le sens du courant, sens de circulation des électrons, cathode (cuivre), anode (zinc) et bornes (+) et (-) (électrons vers la borne (+) de la pile).

Transition : on constate expérimentalement que la réaction se fait spontanément dans un sens et pas dans l'autre, pourquoi ?

1.2 Aspects thermodynamiques

- Application du critère d'évolution : $\Delta_r G d\xi < 0$ avec $d\xi > 0$ dans le sens observé expérimentalement.
- Faire calcul $\Delta_r G$ à partir des demi-équations et des potentiels de Nernst des deux électrodes : $\Delta_r G < 0$
- Conclure sur le sens dans lequel s'effectue spontanément la réaction.
- Calculer la fém de la pile à partir des potentiels de Nernst des électrodes (AN). Faire une remarque sur la réciprocité G (énergie chimique) $\leftrightarrow$ E (énergie électrique)
- Mesurer expérimentalement la tension à vide (fém), comparer à la valeur attendue calculée.
- Établir l'inégalité $|W_e| \leq |\Delta G|$ reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique : influence de l'irréversibilité de la transformation [1]

1.3 Aspects cinétiques

- Discuter l'allure de la courbe courant-potentiel pour une pile (réactions aux électrodes, identification I et ΔE) (sur diapo).
- ΔE prend en compte la chute ohmique due à la résistance interne de la pile. Citer les paramètres influençant la résistance interne : diminue avec la concentration et augmente avec la température.

Transition didactique : On a vu que le sens de la réaction est piloté par la ddp entre les deux électrodes ; ainsi en imposant une ddp de signe opposé à celle débitée par la pile, on pourrait forcer la réaction en sens inverse.

2 Electrolyseur

Définition : système électrochimique susceptible d'être chargé, c'est à dire de stocker de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique.

2.1 Aspects cinétiques

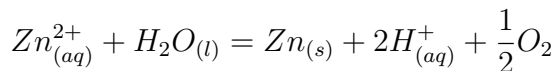
- Utiliser les courbes courant potentiel pour décrire le fonctionnement de l'électrolyseur .
- Calcul de la ddp U à imposer en fonction du courant que l'on veut faire circuler :

$$U = E_a - E_c + rI = e + rI$$

avec $e = E_a - E_c$: force contre-électromotrice (potentiels de Nernst + surtensions éventuelles), et r la résistance de la solution : ce sont les deux sources de pertes énergétiques.

2.2 Exemple : électrozingage (3)

- Présenter la courbe courant potentiel
- (sur diapo) : réactions aux électrodes, équation bilan de l'électrolyse :



- Calcul de la ddp minimale à imposer.
- Définition et calcul du rendement faradique de l'électrolyse.

Transition didactique : Il existe des systèmes capables de réaliser la conversion d'énergie dans les deux sens : les accumulateurs.

3 Accumulateur

- Définition : Un accumulateur est un système électrochimique susceptible :
 - d'être chargé, c'est à dire de stocker de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique : fonctionnement en mode récepteur (électrolyseur)
 - d'être déchargé, c'est à dire de restituer de l'énergie chimique sous forme d'énergie électrique : fonctionnement en mode générateur (pile)
- (sur diapo) Courbe intensité potentiel pour illustrer charge et décharge ; insister sur le fait que la ddp à imposer lors de la recharge est beaucoup plus élevée que celle fournie lors de la décharge. Discuter des contraintes : résistance interne et cinétique du système électrochimique.
- Eventuellement mentionner l'accumulateur au plomb comme exemple, pour faire le liant avec la conclusion (4)

Conclusion de la leçon

Ouverture vers l'accumulateur au plomb ou bien la pile à combustible.

Manipulations, Ressources

- (1) Détermination du sens de la circulation des électrons dans la pile Daniell (cf LC07)
- (2) Mesure de la tension à vide de la pile Daniell : prendre un voltmètre.
- (3) Etude de l'électrozingage, calcul de son rendement faradique.
- (4) <https://www.youtube.com/watch?v=uyMA7padCKk> : animation du fonctionnement de l'accumulateur.

Remarques

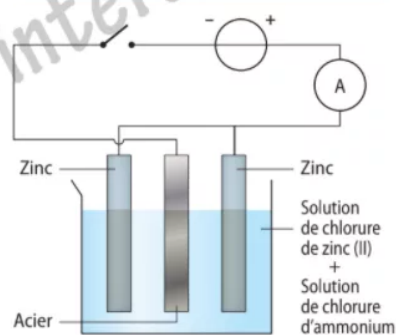
- Pour l'accumulateur :
 - Calculs possibles :
rendement en charge $\eta = \frac{Q_{décharge}}{Q_{charge}} = \frac{i_{décharge} \times \Delta t_{décharge}}{i_{charge} \times \Delta t_{charge}}$;
rendement en puissance $r = \frac{U_{décharge} \times I_{décharge}}{U_{charge} \times I_{charge}}$
 - Cas de l'accumulateur au plomb :
utilisé dans les voitures comme batterie ; se faire une petite culture sur les processus d'autodécharge et de dégagement gazeux aux électrodes.

Protocole

- Décaper la lame d'acier avec un papier abrasif de façon à ce que sa surface soit bien lisse. Rincer abondamment à l'eau.
- Plonger la lame dans un bécher contenant 50 mL de la solution d'acide chlorhydrique (manipuler avec des gants de protection) pendant une minute environ.
- Récupérer la lame à l'aide de pinces, la rincer puis la sécher avec du papier absorbant.
- Peser la lame et noter sa masse m .
- Préparer la solution électrolytique dans un bécher en y versant 100 mL de solution aqueuse de chlorure de zinc et 120 mL de solution aqueuse de chlorure d'ammonium.
- Y introduire la plaque d'acier et les deux plaques de zinc.
- Déterminer l'aire S de la surface immergée de la plaque d'acier, assimilée à celle des deux faces rectangulaires immergées.
- Réaliser le montage d'électrolyse schématisé ci-contre.
- Fermer l'interrupteur, régler aussitôt l'intensité à la valeur $I = 0,40 \text{ A}$ et déclencher le chronomètre.
- Laisser l'électrolyse se dérouler pendant $\Delta t = 10 \text{ min}$, en vérifiant que l'intensité reste constante (la réajuster éventuellement grâce au bouton de réglage du générateur).
- Sortir la lame d'acier et la sécher délicatement au sèche-cheveux.
- Mesurer sa nouvelle masse m' .

Matériel et produits

- Générateur électrique et ampèremètre
- Deux lames de zinc et une lame d'acier
- Papier abrasif, papier absorbant, gants de protection
- Béchers de 100 mL et 500 mL
- Solution de chlorure de zinc (II) à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Solution de chlorure d'ammonium à $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Solution d'acide chlorhydrique à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Fils de connexion, pinces crocodile, interrupteur
- Chronomètre
- Balance
- Réglet
- Sèche-cheveux



- Pour l'électrolyse :
 - Electrolyse industrielle : exemple de la production du zinc solide. 3000 kWh d'énergie consommée par tonne de zinc produite. Rendement cathodique de l'ordre de 90%. Production mondiale (2011) de 13 millions de tonnes, épuisement des réserves mondiales en zinc prévu pour 2025.
 - Intérêt hydrolyse de l'eau : on stocke de l'énergie sous forme de dihydrogène, qu'on peut alors réutiliser dans des piles à combustibles (se refaire une petite culture dessus au possible).

Bibliographie

- Chimie PC, De Boeck, chap 6.

B.O. MP :

<https://prepas.org/index.php?document=34>

9.3. Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage	
Conversion énergie chimique en énergie électrique : Approche thermodynamique. Approche cinétique.	Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction. Déterminer la capacité d'une pile en Ah. Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide. Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique. Mettre en œuvre une démarche expérimentale utilisant des piles.
Conversion énergie électrique en énergie chimique : Caractère forcé de la transformation. Électrolyseur. Recharge d'un accumulateur.	Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil. Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur. Approche documentaire : à partir de documents sur des accumulateurs (lithium ion, nickel-métal hydrure,...), comparer la constitution, le fonctionnement et l'efficacité de tels dispositifs.