

Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Niveau : CPGE

Prérequis : thermochimie, oxydoréduction, courbes intensité-potentiel

Introduction

Dans la vie quotidienne, l'utilisation de portables, ordinateurs...est devenue très importante. Le fonctionnement de ces appareils est basé sur une source d'énergie : batterie, qui est un système de conversion d'énergie chimique en énergie électrique et inversement lorsqu'on la recharge. Au cours de cette leçon, on va étudier les réactions et les systèmes mis en jeu lors de ces conversions.

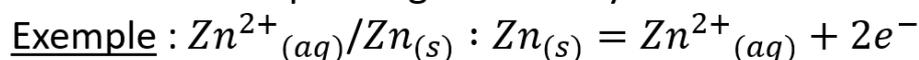
I Piles

1) Réalisation d'une pile

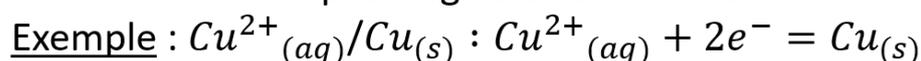
Rappels : demi-pile

- **Demi-pile** : système physico-chimique constitué d'une électrode (conducteur métallique) et d'un électrolyte (substance ionique conductive), siège d'une demi équation redox

- **Anode** : demi-pile siège d'une oxydation



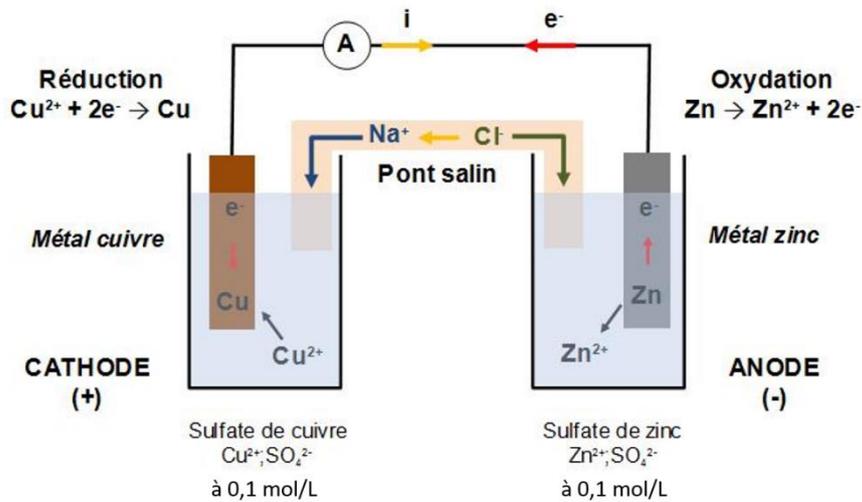
- **Cathode** : demi-pile siège d'une réduction



Pile : cellule électrolytique (anode + cathode + jonction électrolytique (pont salin)) où se déroule une réaction d'oxydoréduction spontanée

Remarque : cette jonction sert à fermer le circuit pour qu'il y ait un courant et à conserver la neutralité des deux demi-piles

Exemple de la pile Daniell



Expérience : on met 2 piles Daniell en série pour alimenter une DEL : on met ainsi en évidence la conversion d'énergie chimique en énergie électrique

2) Aspects thermodynamiques

On considère que la cellule électrolytique est un système fermé, dans des conditions isobare et isotherme.

D'après le premier principe : $dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta W_{\text{élec}} + \delta Q$, $\delta W_{\text{élec}}$ le travail électrique élémentaire échangé avec l'extérieur.

D'après le deuxième principe : $dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}}$

$$dG = d(U + PV - TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = dU + PdV - TdS$$

Donc $dG = \delta W_{\text{élec}} - T\delta S_{\text{créée}} \rightarrow dG \leq \delta W_{\text{élec}}$

Remarque : résultat général pour toute cellule électrolytique en mode récepteur ou générateur

Dans le cas de la pile, la source de fonctionnement est une réaction chimique et on peut considérer le système comme réversible : $dG = \delta W_{\text{élec}}$. Or $\delta W_{\text{élec}} < 0$ car on fournit du travail électrique à l'extérieur.

Donc, $dG = \Delta_r G d\xi < 0 \rightarrow$ réaction spontanée dans le sens direct

De plus, $\delta W_{\text{élec}} = u i dt = u dq = -n e F d\xi$, $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, n est le nombre d'électrons échangés, u est la tension aux bornes de la cellule, e est la force électromotrice : $e = E_+ - E_-$.

On a donc $\Delta_r G = -n F e$

Remarque : E_+ est le potentiel de la cathode, E_- est le potentiel de l'anode

Ex : pile Daniell avec $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2) Aspects thermodynamiques

On avait $dG \leq \delta W_{\text{elec}}$

Mais cette fois, $\delta W_{\text{elec}} > 0$ car c'est le générateur qui apporte de l'énergie au système.

$\delta W_{\text{elec}} = U i dt = U dq = n F U d\xi$ donc $\Delta_r G \leq n F U$, U est la tension imposée par le générateur.

Pour la synthèse de l'eau de Javel, on a : $\Delta_r G = 2 F e = 2 F (E_+ - E_-)$

On suppose que $\Delta_r G \approx \Delta_r G^\circ$, ainsi $\Delta_r G = 2F(E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0)$

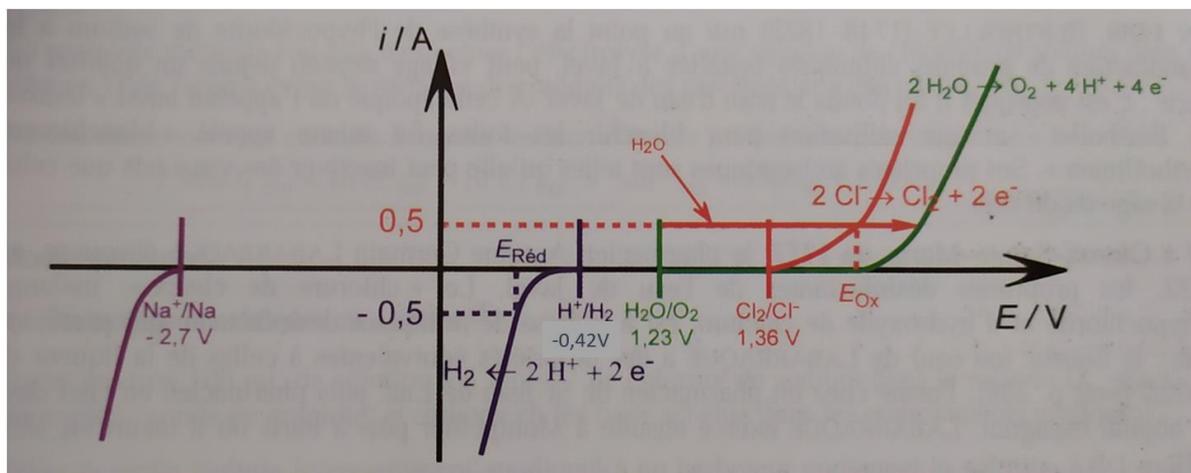
D'où : $U \geq E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 1,36 \text{ V}$ (tension de seuil)

Remarque : il faut que la tension soit supérieure à une tension de seuil

3) Aspects cinétiques

En réalité, il faut aussi prendre en compte les éventuelles surtensions anodique et cathodique dans le choix de U pour que la réaction ait lieu.

Electrolyse : aspects cinétiques



On a une surtension cathodique : $\eta_{\text{c,fer}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,42 \text{ V}$

On peut lire graphiquement la valeur de la tension de seuil entre E_{Ox} et $E_{\text{Réd}}$.

4) Rendement faradique

Le rendement faradique est défini par : $\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}}$

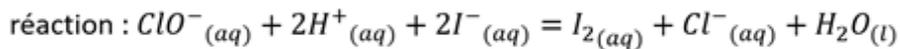
Expérience : vérification de la production d'eau de Javel (on arrête l'électrolyse) :

On met un petit peu d'indigo dans un verre de montre et on ajoute quelques gouttes de la solution obtenue après électrolyse dans le verre de montre : on observe la décoloration de l'indigo par l'eau de Javel

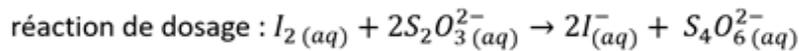
Titration du diiode avec le thiosulfate :

Rendement de l'électrolyse de l'eau de Javel

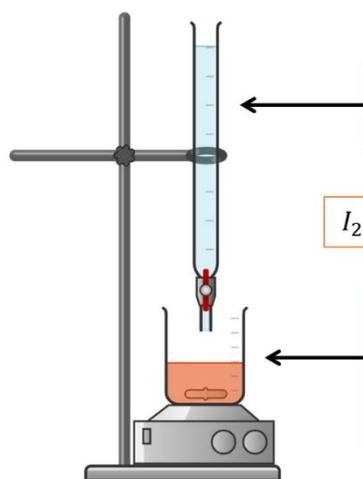
- On prélève 10mL de la solution obtenue après l'électrolyse
- On ajoute 10 mL de solution de iodure de potassium à 15% et 5 mL d'acide éthanoïque



- On dose la solution par du thiosulfate à 0,05 mol/L



Rendement de l'électrolyse de l'eau de Javel



Thiosulfate de sodium
V volume versé
 $C_1 = 0,05 \text{ mol/L}$

$$\text{I}_{2(aq)} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)} \rightarrow 2\text{I}^-_{(aq)} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(aq)}$$

$K^0 = 10^{18}$

Solution obtenue après réaction de l'eau de Javel avec KI
 $n_{\text{I}_2} = ?$

On réalise un titrage colorimétrique : on trouve V_{eq} , on en déduit le rendement faradique :

Rendement de l'électrolyse de l'eau de Javel

A l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{S_2O_3^{2-}} = 2n_{I_2} = 2n_{ClO^-}$$
$$n_{ClO^-} = \frac{C_1 V_{\text{éq}}}{2}$$

On mesure $V_{\text{éq}}$

On en déduit $n_{ClO^-, \text{total}}^{\text{exp}} = \frac{10 C_1 V_{\text{éq}}}{2}$ car on a pris seulement 10 mL de la solution après l'électrolyse (100 mL au total).

Loi de Faraday : $i\Delta t = n_e N_A e = F n_e$

$$n_e = 2n_{ClO^-, \text{total}} \text{ donc } n_{ClO^-, \text{total}}^{\text{th}} = \frac{i\Delta t}{2F}$$

Enfin le rendement faradique de l'électrolyse vaut :

$$\eta = \frac{10 C_1 V_{\text{éq}} F}{i\Delta t}$$

On a donc réussi à transformer de l'énergie électrique en énergie chimique.

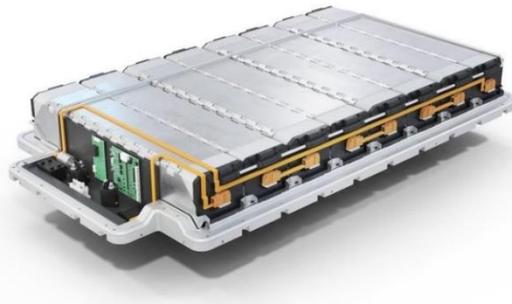
Conclusion

Il existe des systèmes qui permettent de stocker de l'énergie chimique et de la réutiliser ensuite sous forme d'énergie électrique : accumulateur (ou batterie). Ce système est réversible : il peut fonctionner en mode récepteur (électrolyse) et en mode générateur (pile). Ex : accumulateur au plomb (batterie de voiture).

Conclusion



Batterie de voiture au plomb



Batteries de voiture électrique

De nombreuses recherches sont en cours sur les batteries car la demande est de plus en plus grande notamment avec les voitures électriques. Le but est surtout d'améliorer leur autonomie, leur durée de vie mais aussi leur recyclage. On peut citer la recherche du coefficient de diffusion du sodium dans les liquides ioniques, l'objectif étant de remplacer les batteries au lithium, dont l'extraction coûte cher et le recyclage est difficile.

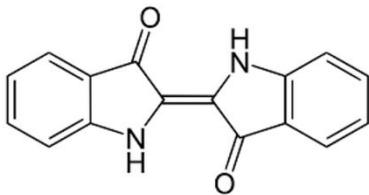
Bibliographie

-Chimie PCSI, Ellipse

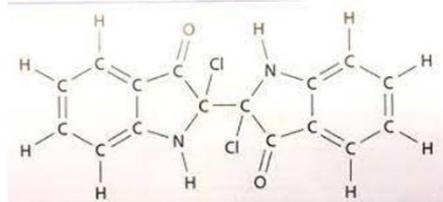
-Chimie PC/PC*, H-Prépa

-Des expériences de la famille rédox, Cachau (synthèse de l'eau de Javel, p337)

Décoloration indigo



Indigo



Indigo qui a réagit avec
l'eau de Javel