

LC n° 27 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Moulié Vincent

17/01/2017

Niveau

PT/PT*

Prérequis

- Thermochimie : les 1er et 2nd principes, enthalpie libre de réaction et équilibre chimique (2nde année)
- Electrochimie : réactions d'oxydoréduction (1ère année), cinétique des réactions d'oxydoréduction, corrosion ET thermodynamique des réactions d'oxydoréduction (2nde année, séances précédentes)

Objectifs

- Déterminer quelques caractéristiques usuelles des convertisseurs électrochimiques (F.é.m et capacité) via l'étude d'une pile : la pile Daniell
- Utiliser les courbes intensité-potentielle afin de comprendre et prévoir le fonctionnement d'un convertisseur électrochimique (cas de la pile et de l'électrolyse)
- Mettre en évidence une application de l'électrolyse : l'électrozingage (sur une plaque de fer)
- Discuter des différents accumulateurs conçus et utilisés en fonction de leurs caractéristiques respectives

Introduction, via vidéoprojecteur (= > Photos)

Différents types de convertisseurs électrochimiques aujourd'hui (toutes tailles, toutes formes) aux rôles différents. Les évolutions de la pile (Volta, Daniell), jusqu'aux piles actuelles (à dépoliarisation : salines, alcalines, lithium), et piles boutons. Accus également.

Caractéristiques propres (fem, capacité, entre autres)

Cette leçon étant la dernière de la séquence sur l'électrochimie, et même de l'année, les élèves ont tous les outils théoriques (thermo et cinétique) nécessaires, à la compréhension de ces dispositifs électrochimiques et à la détermination de ces caractéristiques. Donc c'est parti!

A Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : la pile Daniell ([1] pour le cours et [2] pour expérience)

A.1 Système étudié

Présentation de la pile Daniell et schéma refait au tableau avec équation bilan de la réaction

A.2 Approche thermodynamique

A.2.1 Bilan d'énergie : cas d'une pile électrochimique réversible

Ici bref rappel (prérequis) de l'égalité traduisant la conversion entre l'énergie chimique et l'énergie électrique pour une pile « réversible » : $\Delta_r G = -n \cdot q \cdot U_{pile}$. ($U_{pile} > 0$, libre circulation des ions, donc diminution de $\Delta_r G$) (Démonstration via les 2 premiers principes de la thermo, valable pour une transformation réversible donc, isobare et isotherme)

A.2.2 Détermination de la capacité de la pile et de la f.é.m

La relation précédente va servir pour retrouver la quantité d'électricité pouvant être fournie par la pile. Cette quantité se retrouve par la relation :

$q = n \cdot F \cdot \xi$ avec $\xi \rightarrow n_i(\text{Cu}^{2+})$ car réaction totale ici. Pour s'en convaincre, détermination de $K(T) = \frac{Q_{r,éq}}{Q_r}$ (LAM) lorsque la réaction s'arrête (quand un des réactifs a été consommé, soit quand la pile a cessé de fonctionner).

Pour cela, s'étant placés dans les conditions standard (concentrations de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), on a $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln Q_r = 0$ à l'équilibre, soit $\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K(T)$. De plus, $\Delta_r G = -n \cdot q \cdot U_{pile}$, et comme conditions standard, on a aussi : $\Delta_r G^0 = -n \cdot q \cdot U_{pile}^0$ (Nernst, $Q_r = 1$).

Par identification, on exprime alors $K(T) \rightarrow 10^{36}$. On peut alors en déduire la capacité de la pile, avec $n = 2 e^-$ échangés au cours de la réaction, $F = 96500 \text{ C}$, et $n_i(\text{Cu}^{2+}) = n_i(\text{Zn}^{2+}) = 0.1 \text{ mol}$. ($V = 100 \text{ mL}$).

Ne pas oublier de convertir en Ah (BO), et faire le lien avec la pile de l'introduction et ses caractéristiques.

On peut alors également poursuivre en mesurant la tension en circuit ouvert de la pile, que l'on retrouve tabulée à $U_{pile}^0 = 1.10 \text{ V}$ pour ces couples à 25°C (potentiels standards déterminés exp. via ECS...) et ainsi faire le lien avec la même diapo.

A.2.3 Cas du système réel : irréversibilités

Bilan énergétique à notre échelle ($T = T_e$ et $P = P_e$) avec cette fois ci, des échanges réels, donc irréversibles ($i \neq 0$).

Ainsi, cette irréversibilité se traduit par une inégalité cette fois entre $\Delta_r G$ et le travail électrique : $G_I - G_F > |W_{elec}|$. Cela explique une perte inévitable lors du fonctionnement de la pile. Causes : sa résistance interne et les possibles surtensions.

A.3 Approche cinétique

Sur transparent, montrer la courbe intensité-potential correspondante et l'expliquer : montrer comment s'en servir.

Expliquer les influences de la résistance interne : vieillissement, température, conductivité ionique.

Possibilité d'utiliser l'éolienne (pile à hydrogène) à condition de bien comprendre le mécanisme au sein de la cellule électrolytique!!! Bien pour parler de ce type de pile là également, pour la transition et pour « aérer » le jury (été) mais attention à ne pas se tirer une balle dans le pied...

B Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : l'électrolyse de l'eau ([1] pour le cours et [2] pour expérience)

B.1 Système étudié

Présentation du dispositif et de l'installation réalisée en amont. Lancer l'expérience en suivant. Montrer que pour réaliser l'électrolyse de l'eau, il faut appliquer une tension supérieure à celle prévue par la thermodynamique.

Faire un schéma du dispositif au tableau en écrivant les réactions aux électrodes et l'équation bilan. On retrouvera les 2 gaz à la fin de cette partie (test du H_2 et du O_2)

B.2 Approche thermodynamique

On a vu qu'il fallait un $U_{\text{générateur}} > U_{\text{électrolyse}} = U_{\text{électrolyse}}^0$ (pressions standard, car équilibre avec $P_{\text{atm}} = 1.23 \text{ V}$ à 25°C). On montre via la thermodynamique cette condition d'électrolyse.

Pour cela, on considère cette fois un travail électrique $W_{\text{elec}} > 0$, car reçu par le système et ainsi on a : $U_{\text{pile}} > \frac{\Delta_r G^0}{4.F} = U_{\text{électrolyse}}^0$ ($n = 4 e^-$ ici). Explications avec les aspects cinétiques.

B.3 Approche cinétique

Idem, sur transparent, montrer la courbe intensité-potential relative aux couples de l'eau et expliquer comment on prévoit la tension de seuil.

S'en suit les tests des gaz présents dans les tubes à essai renversés.

Une application maintenant de l'électrolyse (aéronautique, automobile) : éviter la corrosion du fer (lien avec les prérequis)

C Application : galvanoplastie d'une plaque de fer ([2] : mixte entre exp. du dépôt métallique sur fer, et exp. sur détermination du rendement faradique)

C.1 Système étudié

Présentation du système : expliquer que l'expérience a débuté juste avant le début de la leçon (pour déterminer un dépôt de zinc conséquent). (Ne pas hésiter à « aider » légèrement l'électrolyse en imposant également un courant ($\simeq 1 - 2 \text{ A}$). On expliquera alors que l'idée ici n'est pas d'obtenir un super rendement comme cela peut être le cas industriellement car ici, nous ne sommes pas rigoureux à l'égard des réactions parasites, et de la tension idéale à appliquer)

Ici, on va mesurer la masse déposée de zinc réduit sur la plaque de fer via une solution contenant des ions Zn^{2+} (sulfate de zinc). (Différence de masse entre celle mesurée à la fin de l'expérience et celle mesurée au préalable)

Utiliser comme anode une plaque de zinc également même si ce qui nous intéresse se passe à la cathode. Cela évitera des réactions plus que parasites : indésirables...

Schéma au tableau

C.2 Détermination du rendement de l'électrolyse

Expression du rendement faradique : $\rho = \frac{m_{\text{mesurée}}}{m_{\text{théorique}}}$ avec $m_{\text{théorique}}$ calculée pour un rendement de 100%. (voir [1] et [2] pour expression)

D Approche documentaire sur les accumulateurs ([1])

Vidéoprojecteur : montrer le tableau du Tec et Doc synthétisant les différents accumulateurs utilisés actuellement. Expliquer leur fonctionnement et leurs caractéristiques.

Conclusion/ Ouverture

Reprise des éléments. Les élèves sont désormais sensibilisés aux différents convertisseurs électrochimiques, à leur fonctionnement et à leurs utilisations dans la vie de tous les jours. (blabla) Exposer les faits récents liés aux explosions des accus des téléphones portables Samsung ?? (un peu foireux....faut trouver mieux là!)

Bibliographie

[1] PT PT* MP MP* Chimie, Grécias et Rédoglia, TEC et DOC

[2] Des expériences de la famille Réd-Ox, 2ème édition (D), Cachau, De Boeck.