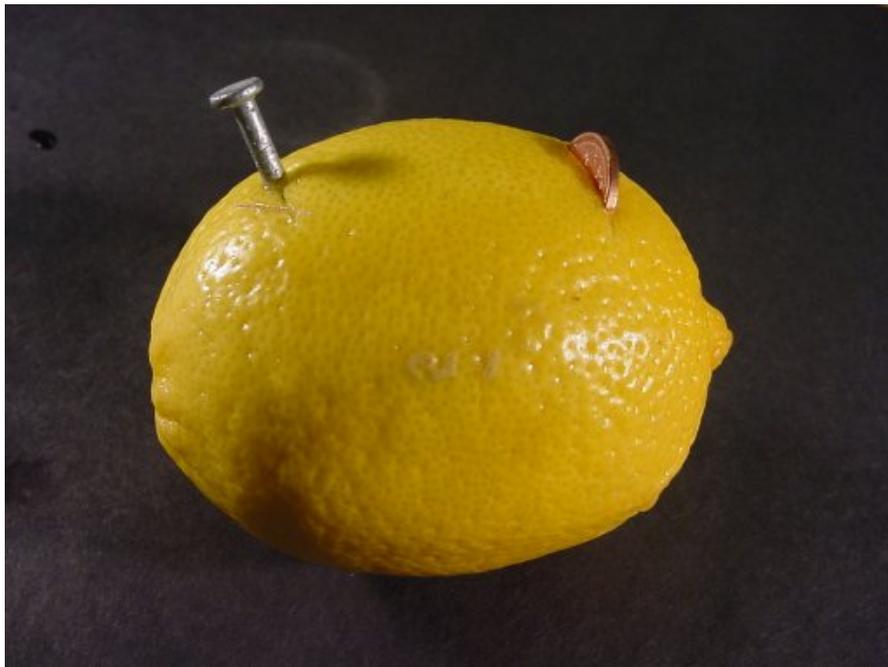

LC28 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique



14 novembre 2014

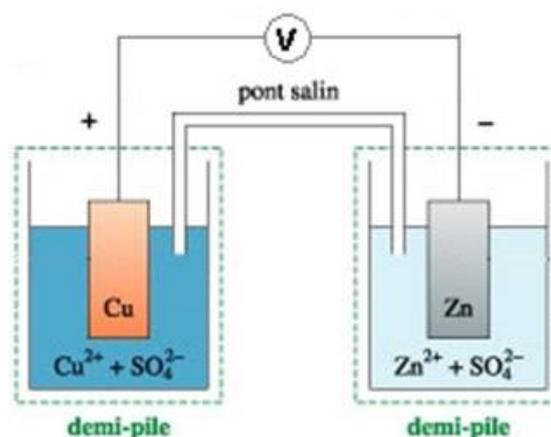
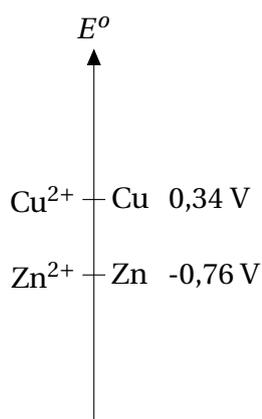
NB : Ce compte-rendu n'a pas encore été relu par la personne ayant présenté la leçon. Il sera remplacé par une version définitive plus tard : des erreurs peuvent donc encore subsister.

Introduction

Le transformation de l'énergie chimique en énergie électrique est au cœur de la vie de tous les jours. À la base de cette transformation, on peut montrer qu'entre deux couples redox, une réaction chimique se produit, ce qui est clairement visible en plongeant une lame de zinc dans de l'acide sulfurique par exemple (dégagement gazeux). Il faut cependant, pour mettre en évidence le transfert d'électrons et récupérer l'énergie, séparer les deux couples : on forme alors des piles.

I : Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : exemple de la pile Daniell

1) Couples redox mis en jeu



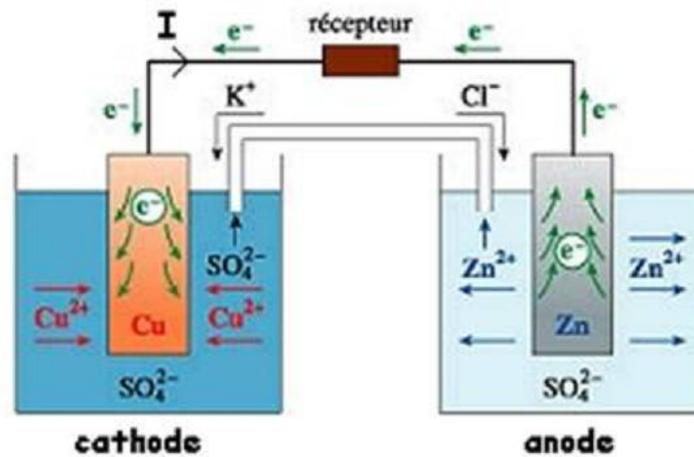
La règle du gamma donne l'équation globale : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$. On a donc réduction du cuivre ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$) et oxydation du zinc ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$).

2) La pile

On a, d'après la loi de Nernst, une tension en circuit ouvert :

$$e = E_+ - E_- = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0,06}{2} \log(Q) \simeq 1,10\text{V}$$

3) Caractéristique électrochimique

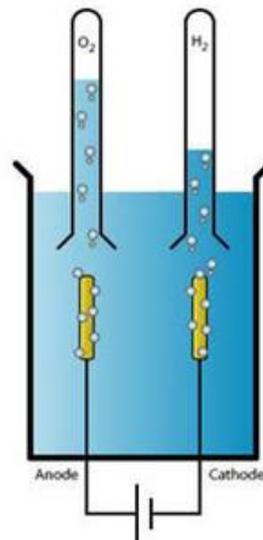
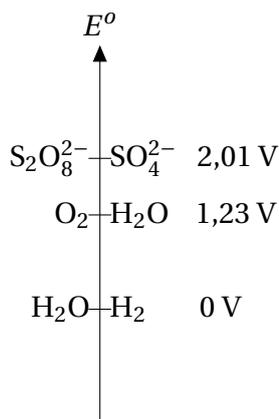


On fait varier e et i en changeant la valeur de R ; on peut alors tracer e en fonction de i : on obtient une droite de pente $-R_{\text{interne}}$ et d'ordonnée à l'origine $e^0 \approx 1,01 \text{ V}$ (par ajustement de la droite faite en préparation). On a donc : $e = e^0 - Ri$.

La fin de vie de la pile est donnée par $e = 0$, i.e. $e^0 = \frac{0,06}{2} \log(K^0)$, ce qui donne $K^0 \approx 4,6 \times 10^{34}$. La réaction étant quasi-totale, on peut écrire la quantité d'électricité débitée par la pile comme $Q_{\text{finale}} = i\Delta t = 2c_0 V_0 \mathcal{F} = 965 \text{ A} \cdot \text{s}$. Cela correspond à une perte de 327 mg de zinc.

II : Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : exemple de l'hydrolyse de l'eau

1) Présentation de l'expérience



À l'anode, on a oxydation : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$.

À la cathode, on a réduction : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Soit, globalement : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$. Cette réaction n'est pas spontanée dans ce sens et il faut donc la forcer (cf la règle du gamma).

Si on trace les volumes formés V_{O_2} et V_{H_2} en fonction du temps (obtenus en préparation), on voit que ce sont des droites et que le H_2 se forme deux fois plus vite que le O_2 , ce qui est attendu au vu de la stœchiométrie de l'équation. On peut vérifier par des tests classiques (« pop » et braise ravivée) la nature des gaz produits et montrer l'acidification et la basification de la solution aux électrodes en rajoutant un indicateur coloré dans la solution.

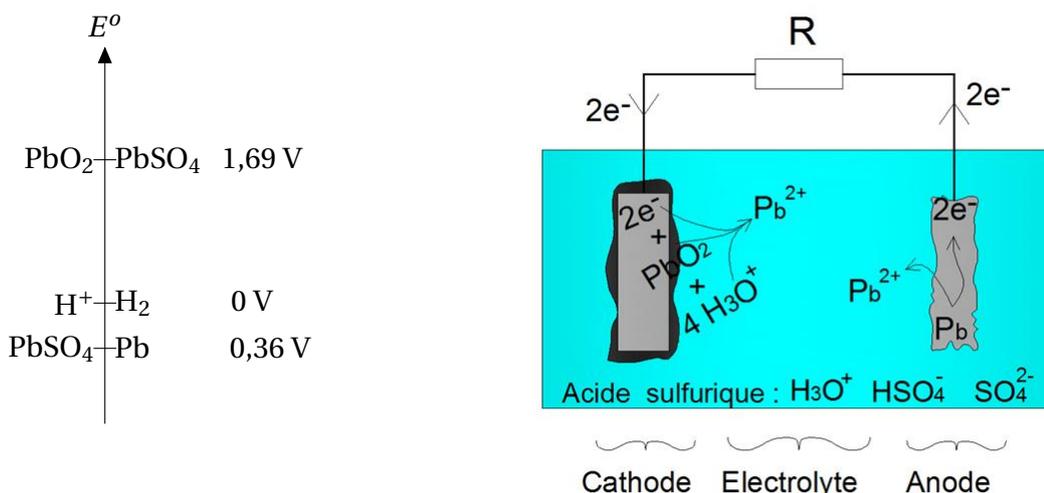
2) Vérification de la loi de Faraday

On a $i_{O_2} = n\mathcal{F}v_{O_2} = 4\frac{\mathcal{F}}{V_{\text{molaire}}}\frac{dV_{O_2}}{dt} = i_{H_2}$. En prenant la pente donnée par l'ajustement, on trouve environ 0,15 A, ce qui correspond bien à l'intensité qu'on avait forcée.

Note : les piles à combustible marchent à l'envers : on charge du O_2 et du H_2 , et on forme de l'eau.

III : Conversion réciproque : exemple de l'accumulateur au Plomb

1) Présentation et première charge



(Note : le schéma représente l'accumulateur pendant la décharge, faute d'avoir trouvé un schéma de la première charge (deux plaques de plomb et une alim à la place de la résistance))

Avant la première charge, il n'y a pas de différence de potentiel entre les deux plaques.

Au pôle \ominus , on a réduction : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (on observe un dégagement gazeux).

Au pôle \oplus , on a oxydation : $Pb + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 4e^-$ (la plaque de Plomb brunit).

Il y a, en fin de charge, environ 2 V de différence de potentiels entre les deux plaques. ERREUR DE SIGNE + ET - DANS LE LE MARÉCHAL ?

2) Décharge

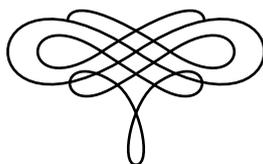
À l'ancienne cathode devenue anode, il y a oxydation : $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$.

À l'ancienne anode devenue cathode, il y a réduction : $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$.

Globalement : $Pb + 2SO_4^{2-} + PbO_2 + 4H^+ \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$.

3) Recharge

On peut recharger en réimposant un courant, et on a l'inverse des équations du 2) (ce qui n'est pas la même chose que les équations du 1) : la première charge est différente des autres charges!). Les accumulateurs sont notamment utilisés dans les batteries de voiture 12 V (6 accumulateurs en série).



Questions : • Pourquoi forme-t-on, lors de la première charge, du PbO_2 et pas du Pb^{2+} ? Autrement dit, pourquoi passe-t-on directement du degré d'oxydation 0 au degré d'oxydation +IV? Quand on forme de la rouille, on oxyde le fer en Fe^{2+} et pas Fe^{3+} par exemple.

- Quand sait-on que l'accumulateur est chargé? Quand on met du Pb dans de l'acide sulfurique, on forme du $PbSO_4$ (donc il faut de l'acide sulfurique et pas un autre acide). On voit que l'accumulateur est chargé quand on recommence à former du H_2 à la cathode (on a alors transformé tout le Pb en $PbSO_4$).

- Comment savoir dans quel sens se fait le transfert d'électrons dans une pile, sans utiliser la règle du gamma? Autrement dit, pourquoi le meilleur donneur d'électrons est celui dont le potentiel est le plus bas? Il y a deux explications : l'explication des physiciens est de dire que l'électron est attiré par le pôle \oplus , et que les électrons vont donc vers l'électrode de potentiel le plus élevé; l'explication des chimistes est de dire que pour une demi-réaction, $\Delta G = -n\mathcal{F}E$ est que plus E est grand, plus ΔG est négatif, ce qui rend la réaction plus spontanée.

- Qu'est-ce que le nombre d'oxydation ?

- Si on construisait une pile, comment voudrait-on avoir la tension de circuit ouvert e et la résistance interne R_{int} ? Plus e est grande, plus ΔG est négatif, donc plus la réaction est spontanée. De plus, ΔG représente le travail fourni par la pile, donc plus e sera grande, plus on aura d'énergie dans la pile. R_{int} , quant à elle, définit le courant qui passe dans la pile, on la veut donc la plus petite en pratique. Ici, R_{int} est surtout dictée par le pont salin, mais dans l'idéal, il faudrait mettre les deux demi-piles dans le même compartiment, et les séparer par une cloison poreuse.

- De quoi sont faites les piles commerciales? Ce sont des piles de type Leclanché :



- Lors de l'électrolyse, pourquoi la quantité de matière est-elle reliée directement au volume des gaz? Parce que le volume molaire est le même pour les deux gaz. Dans quelle condition est-ce vrai? Pour des gaz parfaits, i.e. sans interaction. Il faut donc des gaz petits et peu polaires. De plus, il y a un phénomène de solubilisation des gaz dans l'eau qui n'est pas pris en compte ici (donc le volume dégazé n'est pas exactement le volume mesuré). O_2 est le plus soluble dans l'eau.

- Quelles sont les applications industrielles de l'électrolyse? On peut citer les dépôts de surface. Cependant, les productions industrielles de O_2 et de H_2 ne se font pas par électrolyse : pour produire O_2 , on peut distiller l'air liquide, et pour H_2 , on peut partir de gaz naturel ou de pétrole, par

raffinage (note : le Le Maréchal indique que H_2 est majoritairement produit par électrolyse...). En revanche, l'électrolyse d'une solution de NaCl est par exemple le seul moyen de produire du Cl_2 .

Commentaire : *On ne dit apparemment plus force électromotrice mais tension de circuit ouvert. De plus, il ne faut pas parler de piles rechargeables (une pile n'est par définition pas rechargeable, sinon c'est un accumulateur).*

*
* *

Références : • *Des Expériences de la famille redox*, Danielle Cachau. Utile pour les exemples de piles et d'électrolyse.

- *Tec et doc PCSI*.
- *La Chimie expérimentale*, Le Maréchal. Utile pour l'accumulateur et les commentaires.
- *L'Oxydoréduction, concepts et expériences*, Sarrazin. Malheureusement trop peu détaillé.