

Énergie chimique et énergie électrique

1 Thermodynamique de l'oxydoréduction

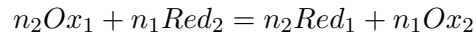
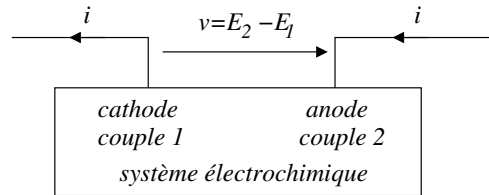
1.1 Force électromotrice et enthalpie libre de réaction

Précédemment, nous avons montré que, pour une évolution isobare et isotherme d'un système entre deux états d'équilibre :

$$dG \leq \delta W'$$

avec $\delta W'$ le travail élémentaire reçu par le système, autre que celui des forces de pression.

On considère le système électrochimique en convention récepteur :



★ L'évolution étant réalisée à T et p fixées, la variation élémentaire d'enthalpie libre n'est liée qu'à l'avancement ξ :

$$dG = \Delta_r G d\xi$$

★ Pendant dt , le système électrochimique reçoit le travail électrique :

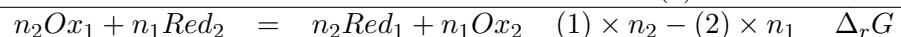
$$\delta W' = v i dt = v dq = (E_2 - E_1) dq = (E_2 - E_1) n_1 n_2 \mathcal{F} d\xi$$

★ En travaillant à courant très faible, on se place à la limite de la réversibilité, dG et $\delta W'$ peuvent être égaux, on en déduit :

$$\Delta_r G = -n_1 n_2 \mathcal{F} (E_1 - E_2)$$

1.2 Enthalpie libre électrochimique

La réaction d'oxydoréduction étudiée est la combinaison de deux demi-équations :

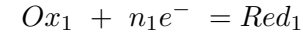


À chaque demi-équation, on associe une enthalpie libre de réaction, appelée **enthalpie libre électrochimique**, de telle sorte que :

$$\Delta_r G = n_2 \Delta_r \tilde{G}_1 - n_1 \Delta_r \tilde{G}_2$$

$$\Delta_r G = -n_1 n_2 \mathcal{F} (E_1 - E_2) = n_2 (-n_1 \mathcal{F} E_1) - n_1 (-n_2 \mathcal{F} E_2)$$

Soit un couple $O x_1 / R e d_1$ de demi-équation rédox :



L'enthalpie libre de sa demi-équation électronique $\Delta_r \tilde{G}_1$ est liée à son potentiel d'électrode E_1 par :

$$\Delta_r \tilde{G}_1 = -n_1 \mathcal{F} E_1$$

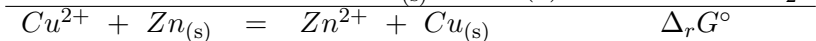
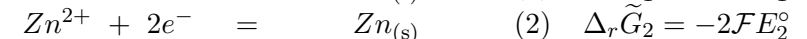
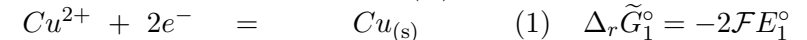
ou encore, pour les grandeurs standard correspondantes :

$$\Delta_r \tilde{G}_1^\circ = -n_1 \mathcal{F} E_1^\circ$$

1.3 Applications

Calcul d'une constante d'équilibre

Considérons la réduction des ions cuivre (II) par le zinc solide :



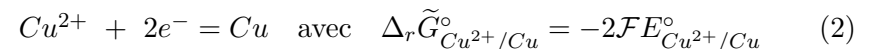
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r \tilde{G}_1^\circ - \Delta_r \tilde{G}_2^\circ = 2 \mathcal{F} (E_2^\circ - E_1^\circ) \quad \text{or} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

On en déduit :

$$\ln K^\circ = \frac{2 \mathcal{F} (E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT} \quad \text{ou} \quad \log K^\circ = \frac{2 (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06} \quad \text{pour } T = 298 \text{ K}$$

Relation entre potentiels standard

Pour l'élément cuivre, on donne $E_{C u^+ / C u}^\circ = 0,521 \text{ V}$ et $E_{C u^{2+} / C u}^\circ = 0,340 \text{ V}$, on souhaite déterminer $E_{C u^{2+} / C u^+}^\circ$.



On constate que la demi-équation (3) se déduit des deux autres selon (3)=(2)-(1) donc :

$$\Delta_r \tilde{G}_{C u^{2+} / C u^+}^\circ = \Delta_r \tilde{G}_{C u^{2+} / C u}^\circ - \Delta_r \tilde{G}_{C u^+ / C u}^\circ$$

C'est à dire en terme de potentiels standard :

$$-\mathcal{F}E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = -2\mathcal{F}E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + \mathcal{F}E_{Cu^{+}/Cu}^{\circ}$$

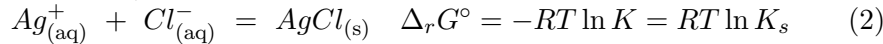
$$E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 2E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - E_{Cu^{+}/Cu}^{\circ} = 2 \times 0,340 - 0,521 = 0,159 \text{ V}$$

Potentiel standard et précipitation

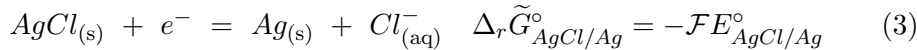
On considère le couple $Ag_{(aq)}^{+}/Ag_{(s)}$ de potentiel standard $E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} = 0,80 \text{ V}$:



En présence d'ions chlorure, les ions argent précipitent selon la réaction d'équation (avec $pK_s = 10$) :



Il faut donc considérer le couple $AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}$ de demi-équation :



On constate que la demi-équation (3) se déduit des deux autres selon (3)=(1)-(2) donc :

$$\Delta_r \tilde{G}_{AgCl/Ag}^{\circ} = \Delta_r \tilde{G}_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} - \Delta_r G^{\circ}$$

C'est à dire en terme de potentiels standard :

$$-\mathcal{F}E_{AgCl/Ag}^{\circ} = -\mathcal{F}E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} - RT \ln K_s$$

$$E_{AgCl/Ag}^{\circ} = E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_s = E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} + \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \log K_s$$

C'est à dire, à 298 K :

$$E_{AgCl/Ag}^{\circ} = E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} - 0,06pK_s = 0,20 \text{ V}$$

L'ion argent étant stabilisé en présence de l'ion chlorure, son pouvoir oxydant est réduit (diminution du potentiel standard).

Potentiel standard et complexation

On donne pour le couple $Hg_{(aq)}^{2+}/Hg_{(l)}$: $E_1^{\circ} = 0,80 \text{ V}$.

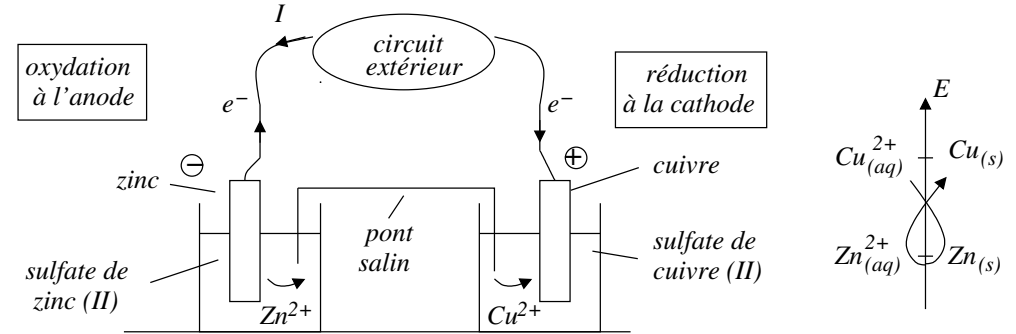
L'ion « EDTA », noté Y^{4-} , forme avec l'ion Hg^{2+} un complexe HgY^{2-} de constante de formation $K_{f1}^{\circ} = 10^{22}$.

Calculer le potentiel E_2° du couple $HgY^{2-}/Hg_{(l)}$.

2 Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

2.1 Principe d'une pile

Une pile est un système électrochimique permettant la production d'énergie électrique par conversion de l'énergie chimique. On observe une réaction **spontanée** entre l'oxydant le plus fort qui est réduit et le réducteur le plus fort qui est oxydé.



2.2 Approche thermodynamique

→ **Tension à vide** :

La force électromotrice ΔE , ou tension à vide, est, par définition, égale à la différence des potentiels entre la cathode et l'anode, le circuit étant ouvert.

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F} (E_{eq}^{cath.} - E_{eq}^{anode}) \quad \Leftrightarrow \quad \Delta E = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}}$$

avec n le nombre d'électrons échangés.

Ainsi pour la réaction $Cu^{2+} + Zn_{(s)} = Zn^{2+} + Cu_{(s)}$:

$$\Delta E = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = -\frac{\Delta_r G}{2\mathcal{F}}$$

→ **Travail électrique récupérable** :

Pour le système électrochimique $dG \leq \delta W'$. La pile fonctionnant en générateur, le travail électrique fourni par la pile vaut $\delta W_{elec} = -\delta W'$ tel que :

$$-\delta W' \leq -dG \quad \Leftrightarrow \quad \delta W_{elec} \leq n\mathcal{F}\Delta E d\xi = \Delta E \times dq$$

avec dq la charge ayant circulé pour un avancement $d\xi$ pendant dt .

→ **Capacité d'une pile** :

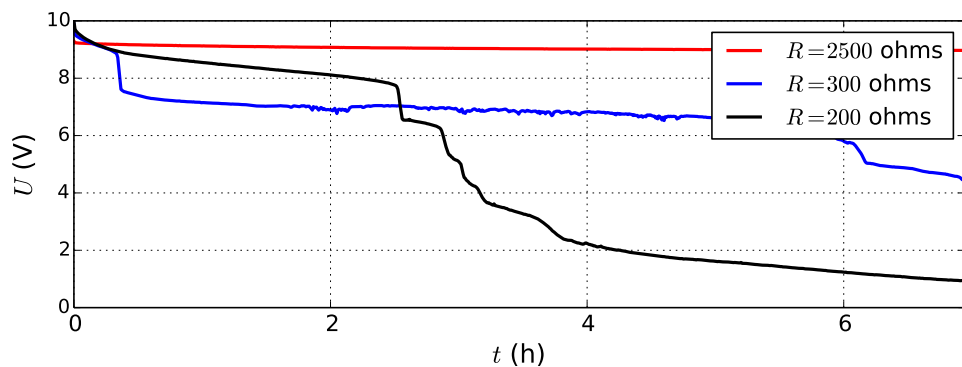
La capacité d'une pile est la quantité maximale de charge électrique qu'elle peut fournir durant son fonctionnement. La capacité d'une pile s'exprime en coulomb

(C) ou en ampère-heure (Ah), avec $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$.

Ainsi une pile AAA de capacité 900 mAh peut, en théorie, fournir un courant de 45 mA pendant 20 heures.

Avec une tension nominale de 1,5 V, l'énergie électrique maximale que cette pile peut fournir vaut $E = 1,35 \text{ Wh}$.

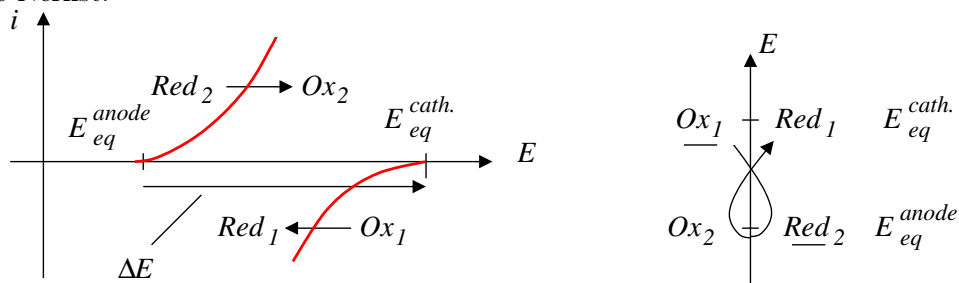
Les courbes ci-dessous représentent la décharge d'un accumulateur 9V, de capacité 150 mAh, respectivement dans des résistances de 200 Ω, 300 Ω et 2500 Ω. La tension U désigne la tension aux bornes de la résistance.



2.3 Approche cinétique

Pile en circuit ouvert

Lorsque la pile ne débite pas, la tension à ses bornes est égale à la tension à vide : $\Delta E = E_{eq}^{cath.} - E_{eq}^{anode}$, différence des potentiels d'électrode donnés par la formule de Nernst.

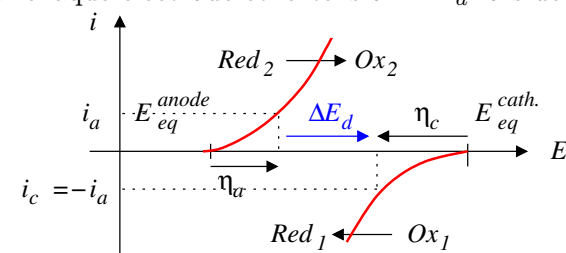


Pile en fonctionnement

La pile se décharge à travers un circuit extérieur (par exemple une résistance) qui impose l'intensité i dans le circuit. Cette intensité est égale à l'intensité anodique

i_a et opposée à l'intensité cathodique i_c .

On peut alors, à l'aide des courbes intensité-potential, déterminer la valeur des potentiels pris par chaque électrode et la tension ΔE_d lors de la décharge.



La tension aux bornes de la pile est toujours plus faible que la valeur d'équilibre donnée par la formule de Nernst et ceci d'autant plus que l'intensité débitée est importante :

$$\Delta E_d = E_{eq}^{cath.} - E_{eq}^{anode} - (\eta_a - \eta_c)$$

Chute ohmique

Comme tout générateur réel, une pile possède une résistance interne R_{int} , responsable d'une chute ohmique $R_{int}i$, la tension réellement disponible aux bornes de la pile est :

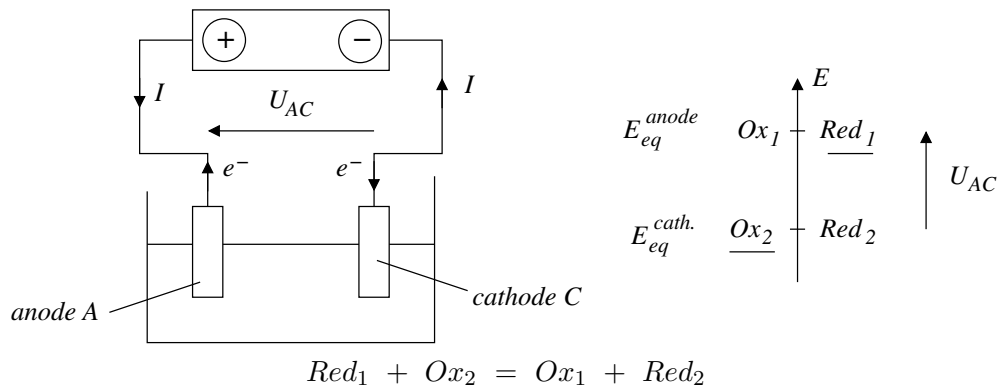
$$U = E_{eq}^{cath.} - E_{eq}^{anode} - (\eta_a - \eta_c) - R_{int}i$$

Pour minimiser la résistance interne, il faut utiliser des solutions ioniques concentrées. Les dispositifs de type pont salin qui séparent les compartiments font également croître la résistance interne.

3 Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

3.1 Principe d'un électrolyseur

Dans le cas d'un électrolyseur, la cellule électrochimique fonctionne en récepteur. Un générateur extérieur impose la circulation du courant et on observe une réaction d'oxydoréduction **forcée** :



3.2 Approche thermodynamique

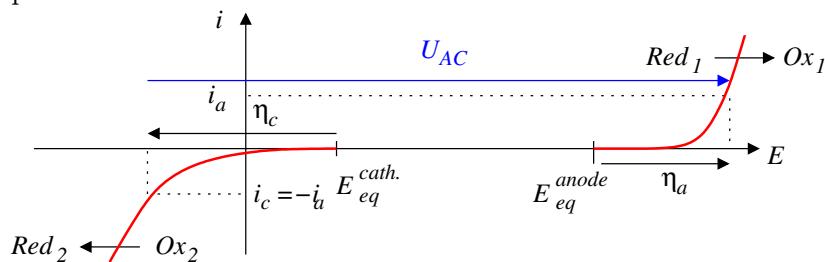
La tension du générateur doit être supérieure à la différence des potentiels rédox pour forcer une réaction qui ne se déroule pas spontanément.

$$U_{AC}^{min} = E_{eq}^{anode} - E_{eq}^{cath.}$$

3.3 Approche cinétique

L'électrolyseur impose le passage d'un courant d'intensité i , l'énergie électrique est convertie en énergie chimique.

À l'aide des courbes intensité-potential, on détermine la tension à imposer pour obtenir l'intensité souhaitée. Du fait des phénomènes cinétiques irréversibles, cette tension est toujours plus importante que la tension minimale de nature thermodynamique.



Compte tenu de la résistance de l'électrolyseur, il faut en pratique imposer une tension :

$$U_{AC} = E_{eq}^{anode} - E_{eq}^{cath.} + \eta_A - \eta_C + Ri$$

3.4 Application

On effectue l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre dans le but d'obtenir un dépôt de cuivre métallique. L'intensité de l'électrolyse est maintenue constante à 3,7 mA pendant 6 heures.

1. À quelle électrode le dépôt de cuivre est-il observé ?
2. La masse de l'électrode a augmenté de 24,1 mg. Calculer le rendement faradique.
3. Déterminer l'épaisseur du film de cuivre (plaque d'aire $S = 100 \text{ cm}^2$).

3.5 Recharge d'un accumulateur

→ Un accumulateur, générateur électrochimique rechargeable, peut se comporter en générateur (pile) ou en récepteur (électrolyse).

→ C'est la nature renversible des réactions aux électrodes qui permet le processus de recharge.

→ Tout dégagement gazeux rend impossible le fonctionnement en accumulateur

→ Appliquer une différence de potentiel importante en espérant une recharge rapide risque de provoquer l'électrolyse du solvant qui se traduit par des dégagements gazeux (risque d'explosion).

→ Les conditions expérimentales (en particulier le choix des électrodes) peuvent permettre (au travers des phénomènes de surtension) de favoriser la réaction d'électrolyse souhaitée par analyse des courbes intensité-potential.

Capacités exigibles :

→ Conversion d'énergie chimique en énergie électrique :

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-potential 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 d'énergie électrique en énergie chimique :

Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil.

Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.

Évaluer l'épaisseur d'un dépôt électrolytique ou la masse de produit formé pour une durée donnée d'électrolyse.

Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur.

Évaluer l'épaisseur d'un dépôt électrolytique ou la masse de produit formé pour une durée donnée d'électrolyse.

Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer la recharge d'un accumulateur et prévoir la valeur de la tension de seuil.

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.