

# LC 26 : Conversion réciproque

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

## 1 Introduction

## 2 La pile électrochimique

Tout le long de la leçon on va avoir  $E_1 = E_- = E_{Red}$  et  $E_2 = E_+ = E_{Ox}$  donc choisir une notation, la garder tout le long et être cohérent et rigoureux avec, sans switcher de manière random de l'une à l'autre.

### 2.1 Principe général

On se souvient qu'on a vu qu'au cours d'une réaction d'oxydoréduction on a échange entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre. Or qui dit circulation d'électron dit courant électrique. Qui dit circuit électrique dit tension... Toutefois les électrons ne circulent pas en solution et sont échangés par contact donc pour collecter ces électrons on introduit un métal conducteur dont le rôle sera de récupérer les électrons et les relier à un circuit électrique tel qu'on le connaît en physique. On définit ainsi :

**Définition :** Une demi-pile est l'ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un couple et un conducteur qui assure la jonction avec un circuit électrique. Ensemble conducteur + électrolyte siège d'une demi-équation RedOx.



Exemples : Zn(s) dans  $Zn^{2+}$  et Cu(s) dans  $Cu^{2+}$ , demi-piles particulières où le métal utilisé est une des espèces.

Maintenant si on relie les deux 1/2 piles par une jonction électrolytique pour former ce qu'on appelle une pile on observe qu'on a apparition d'une tension ! (Mesure en direct live sur la pile Daniell)

**Définition :** Une pile est l'association de 2 1/2 piles par une jonction électrolytique qui peut être une paroi poreuse ou un pont salin, qui permet de fermer le circuit

et assurer l'électroneutralité par un déplacement infinitésimal d'ions.

La pile que l'on vient de fabriquer délivre certes des tensions très faibles, mais elle est utile pour comprendre le principe de la pile. C'est la Pile Daniell.

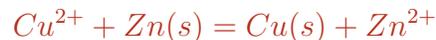
## 2.2 Pile Daniell

On va réinvestir les outils qu'on a vu lors de l'étude des réactions d'oxydoréduction pour comprendre ce qu'il se passe exactement dans la pile que l'on vient de créer.

Les couples en présence sont :

- $Zn^{2+}/Zn(s)$  de potentiel standard  $E_1^o = -0,76V$
- $Cu^{2+}/Cu(s)$  de potentiel standard  $E_2^o = 0,342V$

D'après les critères thermodynamiques d'une réaction d'oxydoréduction qu'on a déjà vus, la réaction va se produire entre le meilleur oxydant et le meilleur réducteur (échelle sur slide) d'où les demi-équations suivantes et l'équation bilan :



On repère ainsi la cathode, lieu de la réduction, et anode, lieu de l'oxydation :

- L'électrode de zinc est l'anode
- L'électrode de cuivre est la cathode

On en déduit le sens de passage des électrons, ainsi que le sens du courant, inverse au sens de passage des électrons qu'on dessine au tableau ou sur slide à voir.

Pour tout couple redox le potentiel thermodynamique d'équilibre est donné par la formule de Nernst. La force électromotrice algébrique prévue par la thermodynamique est alors définie par :

$$e_{pile} = E_{N+} - E_{N-}$$

Ici pour la pile Daniell on a ainsi :  $e_{pile} = 1,1V$  attendus. Mesure en direct : on ferme le circuit par un voltmètre qui mesure donc une tension à vide (très grande résistance d'entrée donc le courant est quasi-nul). On mesure 1,08 V.

*Comment caractériser cette pile ? On va déterminer le travail électrique récupéré pendant le débit.*

## 2.3 Etude thermodynamique

### 2.3.1 Bilan d'énergie et FEM de la pile

Schéma au tableau/sur slide.

Choix d'un système : ensemble des 2 électrodes.

Se comporte comme un système fermé : même si des électrons franchissent ses frontières le nombre d'électrons qu'il contient est constant puisqu'un électron qui sort par une électrode correspond à un électron qui rentre par l'autre. En revanche ce transfert d'électrons lui permet de recevoir un travail électrique. Hypothèse de travail : transformations isobares et isothermes

1er principe

$$dH = \delta W_e + \delta Q$$

2nd principe

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_c$$

D'où :

$$dG = \delta W_e - T_{ext}\delta S_c$$

Expression du travail électrique reçu par le système :

On considère que la charge est en convention récepteur, donc  $e_{pile} = E_+ - E_-$  et on peut écrire :

$$\delta W_e = Pdt = -e_{pile}idt = -e_{pile}nFd\xi$$

Comme d'habitude en chimie pour des réactions isobares et isothermes on se ramène à  $\Delta_r G$  tel que  $dG = \frac{\partial G}{\partial \xi}_{T,P} d\xi$

Critère d'évolution spontané

Pour une pile on veut qu'elle fournisse du travail électrique à l'extérieur, donc  $\delta W_e < 0$ , ce qui nous conduit au critère d'évolution, qui est notre critère habituel :

$$\Delta_r G d\xi < \delta W_e < 0$$

Ok mais qu'est ce qu'on a appris de plus ? On peut exprimer  $\Delta_r G$  dans le cas :

Cas d'une transformation réversible

Alors les échanges d'électrons étant infiniment lents, pas de courant. On est à vide. Pas d'entropie créée. On peut donc écrire :

$$\Delta_r G = -nF e_{pile,i=0}$$

Où on voit apparaître  $e_{pile,i=0}$  qui est la force électromotrice de la pile, soit la différence de potentiel en circuit ouvert d'un générateur de courant. On peut réécrire :

$$\Delta_r G = -nF(E_+ - E_-) = nFE_- - nFE_+$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln Q_r$$

$$e_{pile} = e_{pile}^o - \frac{RT}{nF} \ln Q_r$$

En posant :

$$e_{pile}^o = \frac{RT}{nF} \ln K^o = E_2^o - E_1^o$$

Application à la pile Daniell on obtient 1,1V.

Si on revient sur l'écriture :

$$\Delta_r G = -nF(E_+ - E_-) = -nFE_+ + nFE_-$$

On sait que l'équation d'oxydoréduction est une équation bilan issue de deux réactions. Par une pseudo-loi de Hess on aimerait bien écrire l'enthalpie libre de réaction comme la somme de celle de deux réactions. Pour ça il faut définir une enthalpie libre standard de demi-réaction (c'est parachuté certes mais comme ça on voit un peu pourquoi c'est utile):

Enthalpie libre standard de demi-réaction

A toute demi-équation d'oxydoréduction écrite dans le sens de la réduction on peut associer une pseudo-enthalpie libre de réaction standard qui s'écrit :

$$\Delta_r G^o(Ox/Red) = -nFE^o(Ox/Red)$$

Sur laquelle on met un tilde pour indiquer que ce n'est pas vraiment une réaction, mais plutôt encore un intermédiaire de calcul.

On peut alors retrouver l'expression de  $\Delta_r G$  qu'on a montré par la thermo en utilisant une loi de Hess :

Exemple, application pour la Pile Daniell.

### 2.3.2 Capacité de la pile

La capacité de la pile est la quantité d'électricité maximale que peut débiter la pile soit

$$Q = nF\xi_{max}$$

Application

Tableau d'avancement pour la pile Daniell, à l'équilibre on peut calculer  $K^o$  avec la relation  $e_{pile}^o = \frac{RT}{nF} \ln K^o$  on obtient  $K^o = 10^{37}$  puis  $\xi_f$  puis Q de l'ordre du millier de coulombs.

*La fem qu'on a calculé ici grâce à l'aspect thermo est calculée dans le cas où la pile ne doit débiter aucun courant (critère de réversibilité). Cependant lorsqu'un courant débite effectivement et qu'on mets une charge, quelle tension est alors présente aux bornes de la pile ?*

## 2.4 Etude cinétique

Petite manip en fonction de la charge que l'on branche (on mets une LED par ex). La tension  $U$  délivrée par la pile est inférieure à celle prévue par la thermodynamique. Peut être une erreur sur la détermination des concentrations de nos solutions, ou incertitude sur la mesure au voltmètre ? Non, en fait, le passage d'un courant se traduit par des irréversibilités qui sont d'origine cinétique (surtensions anodique et cathodique) et par un effet joule au sein de la cellule électrochimique (résistance interne  $r$ ).

La tension à vide correspond à la valeur de  $\Delta E = E_+ - E_-$  (thermodynamique et surtensions) à courant quasi-nul. En fonctionnement, pour un courant d'intensité  $i$ , la lecture de

Puisque le même courant parcourt l'anode et la cathode on en déduit que l'intensité vérifie :

$$i = i_a = -i_c$$

On peut ainsi placer les points de fonctionnement anodique A et cathodique C et lire les surtensions anodiques et cathodiques.

On en déduit finalement, en prenant en compte la thermo, la chute ohmique, et la cinétique:

$$U = \Delta E - ri = \Delta E_{thermo} - \eta_a(i) - |\eta_c(i)| - ri$$

*I-E sur slide, prise en compte des surtensions éventuelles, de la chute ohmique etc*

$$e = \dots$$

Et si on pouvait faire la réaction inverse ? Alors on pourrait recharger les piles. C'est le principe des batteries.

## 3 De l'énergie électrique vers l'énergie chimique : électrolyse

### 3.1 Synthèse de l'eau de javel par électrolyse de l'eau salée

L'électrolyse de l'eau de Javel est utilisée pour nettoyer les piscines. Tout ce dont on a besoin comme espèces chimiques : du sel et de l'eau. Comment ça marche? Visualiser sur slide les diagrammes E-pH. On sait que l'oxydation de l'ion chlorure forme du  $Cl_2$ . Puis le dichlore en milieu basique devient du  $ClO^-$ , c'est à dire de l'eau de Javel. Donc il suffirait de faire l'oxydation du  $Cl^-$ . Il nous faut juste une réaction de réduction qui puisse avoir lieu en même temps ! Pourquoi pas celle de l'eau ? Regarder le diagramme E-pH toujours. Pb : Le domaine de l'eau et de l'ion chlorure ne sont pas disjoints... Donc ils ne vont pas réagir ensemble...



## Electrolyse de l'eau salée

### Matériel

- Solution de NaCl à une concentration de 5 mol/L
- Electrode en graphite (anode) + électrode en fer (cathode)
- Générateur de tension



### Protocole

- On met  $V=200$  mL de la solution de NaCl dans le bécher et on plonge les deux électrodes.
- On connecte le pôle + du générateur à l'anode et le pôle - à la cathode.
- On impose  $U = 6,5 \pm 0,1V$  et  $I = 1 \pm 0,2A$  pendant  $\Delta t = 30min$ , en agitant vigoureusement pour permettre au dichlore de se dismuter. Attention à réaliser sous hotte car formation possible de dichlore.
- Ensuite on prélève un volume  $V_0 = 10$  mL de la solution à la fin de l'électrolyse et on ajoute 1,5g de KI puis 5mL d'acide éthanoïque à 3 mol/L, afin de former du diiode.
- Enfin on titre le diiode par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_b = 5.10^{-2}mol/L$ , par colorimétrie en ajoutant une pointe de spatule de thiodène près de l'équivalence pour la repérer à la goutte près.

On va préciser ça un peu. On suppose qu'on réalise le montage suivant, on mets de l'eau salée, et on ajoute deux électrodes random qui vont pouvoir être support des réactions redox qui vont avoir lieu (qu'on aimerait qui aient lieu), on verra plus tard comment on les as choisies. Dans le bēcher on a :

- Réducteurs :  $Cl^-$  et  $H_2O$
- Oxydants :  $Na^+$  et  $H_2O$

Les couples en présence sont :

- $Cl^-/Cl_2$   $E^o = 1,36V$
- $H_2O/H_2$   $E^o = -0,828V$

On veut réaliser la réaction :



Comme tout à l'heure on trace une échelle. On voit que la réaction qui fait intervenir  $Cl^-$  en tant que réducteur et  $H_2O$  en tant que oxydant n'est pas favorisée thermodynamiquement. Elle ne se fera pas de manière spontanée. Comment faire pour la forcer ?

### 3.2 Approche thermodynamique

On va fournir de l'énergie électrique à l'aide d'un générateur. Schéma sur slide. On veut avoir :

- Oxydation de l'ion chlorure à l'anode, mais comme c'est là qu'on a le plus grand potentiel standard c'est le pôle +
- Réduction de l'eau à la cathode, mais comme c'est là qu'on a le plus petit potentiel standard c'est le pôle -
- Ainsi on veut un courant positif dans ce sens là
- On mets le générateur en convention générateur (sans blague) il faut donc que cette tension  $U$  soit positive.

On va déjà écrire ça :

Lors d'une électrolyse l'anode est le pôle + et la cathode est le pôle -.

Cette fois ci on veut un travail électrique reçu par notre système qui soit positif, soit  $\delta W_e > 0$ .

On obtient alors exactement comme tout à l'heure :

$$dG < \delta W_e$$

Avec cette fois-ci :

$$\begin{aligned}\delta W_e &= nFUd\xi \\ \Delta_r G &< nFU \\ U &> \frac{\Delta_r G}{nF} = E_{N,-} - E_{N,+}\end{aligned}$$

Le N ici signifiant qu'il s'agit des potentiels de Nernst des deux demi-piles.

Conclusion : l'électrolyse ne peut se produire que si la DDP entre les deux électrodes est supérieure à une valeur minimale que l'on peut calculer.

Application numérique :

On a mis

On peut donc calculer les potentiels de Nernst de chacune des électrodes et on obtient :

$$U_{min} =$$

Je ne vais pas le faire parce qu'on va juste perdre notre temps, mais si on applique cette tension, ça ne va pas fonctionner. Pourquoi ? Eh bien encore une fois parce qu'on a pas pris en compte l'aspect cinétique. Ce qu'on vient de calculer est valable à courant nul. De plus on n'a pas considéré l'apparition de surtensions anodiques et cathodiques selon la nature des conducteurs employés dans les demi-piles. Le seuil d'électrolyse est ici encore résultat d'une irréversibilité.

Rq : on peut ici tracer ce qu'on appelle la caractéristique de la cellule à électrolyse c'est à dire la courbe  $i = f(U)$ . A voir si j'ai le courage de tenter, simplement en intercalant un ampèremètre et en mesurant le courant. A montrer en live ?

### 3.3 Aspect cinétique

On visualise sur slide l'allure des courbes I-E.

Première chose à remarquer : si on positionne simplement les potentiels d'équilibres alors théoriquement, à cause des murs du solvant, il ne devrait rien se passer.

On prends en compte maintenant les surtensions cathodiques et anodiques des couples de l'eau sur le graphite : cela permet à la courbe d'oxydation du  $Cl^-$  de passer dans une domaine où elle peut avoir lieu.

Ceci étant dit, exactement comme tout à l'heure, le courant étant non nul, on repère les points de fonctionnement et on faut en fait fournir :

$$U = U_{thermo} + \eta_a(i) + \eta_c(i)$$

En réalité, vous le devinez à nouveau, la tension à appliquer est encore supérieure à la valeur prévue par les courbes intensité potentiel car la colonne d'électrolyte présente une résistance électrique et il y a donc des pertes par effet Joule, il faut donc ajouter la chute ohmique de tension  $ri$ . Finalement il faut appliquer :

$$U = U_{thermo} + \eta_a(i) + \eta_c(i)$$

AN : U =

C'est exactement ce qu'on a choisi pour l'électrolyse que j'ai lancée en préparation.

### 3.3.1 Rendement faradique d'une électrolyse

Super maintenant on aimerait quantifier notre électrolyse. On définit ce qu'on appelle le rendement faradique :

$$r = \frac{q_u}{q_f}$$

Où :

- $q_f$  est la charge fournie pendant l'électrolyse  $q_f = I\Delta T$
- $q_u$  est la charge réellement utilisée pour la réaction d'électrolyse  $q_u = Fn_e$ ,  $n_e$  étant le nombre de mole d'électrons ayant réagi

Il va falloir donc qu'on puisse évaluer le nombre de moles d'électrons ayant réagi. La méthode est la suivante (à expliquer avec les diapos en montrant les E-pH).

- La solution finale contient  $n_{Cl_2} = \frac{n_e}{2}$  moles de dichlore
- Le dichlore se dismute en ions hypochlorites donc  $n_{Cl_2} = n_{ClO^-}$
- On prélève un volume  $V_0$  de la solution initiale de volume  $V$  on a donc  $n_{ClO^-, titre} = \frac{V_0}{V} n_{ClO^-}$
- On ajoute du KI :  $ClO^-$  et  $I^-$  sont dans des domaines disjoints cf E-pH donc ils vont réagir de manière totale pour former entre autres du  $IO_3^-$ . Mais il reste aussi du  $I^-$ . On acidifie tout ça et ils deviennent tous du  $I_2$ . Alors  $n_{ClO^-, titre} = n_{I_2}$
- On titre ce diiode par une solution de thiosulfate de sodium et donc  $n_{I_2} = \frac{C_b V_{eq}}{2}$
- Finalement  $n_e = \frac{C_b V_{eq} V}{V_0}$

Tous calculs faits (cf fin du CR de Thomas pour la LC28 pour les calculs) on a :

$$r = \frac{C_b V_{eq} \frac{V}{V_0} F}{I \Delta T}$$

Où :

- $I$  est le courant qu'on a imposé avec le géné
- $\Delta T$  la durée de l'électrolyse
- $V_0$  le volume de la solution prélevée à la fin de l'électrolyse
- $C_b$  la concentration de la solution de thiosulfate de sodium par laquelle on titre
- $V$  le volume initial de la solution de NaCl qu'on a électrolysé
- $V_{eq}$  le volume équivalent obtenu à l'issue du titrage

## Remarques et questions

- Absolument trouver un Compétences Prépas PC/PC\* de Pierre Grécias pour lire le chapitre entier sur la cinétique des convertisseurs électrochimiques, afin de se préparer aux questions
- A savoir sur l'accumulateur au plomb, que je n'ai pas le temps de traiter dans la leçon :