

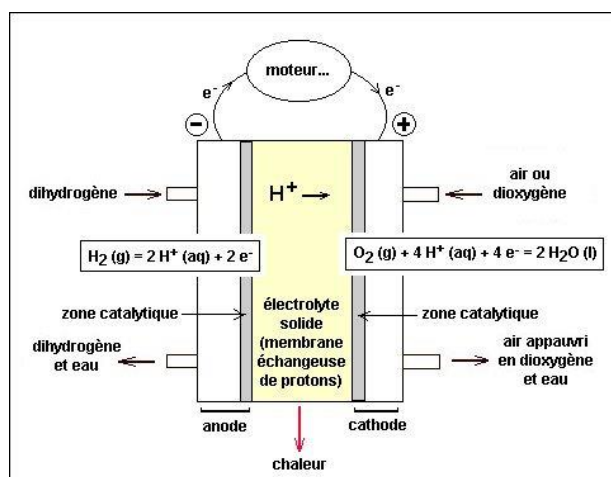
8. Aspects thermodynamiques et cinétiques de l'électrochimie

8.3. Stockage et conversion d'énergie dans des dispositifs électrochimiques

Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles. Courbes courant-potentiel et fonctionnement d'une pile électrochimique.	Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et tracer sa caractéristique. Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile électrochimique.
Conversion d'énergie électrique en énergie chimique. Transformations forcées lors d'une électrolyse et de la recharge d'un accumulateur.	Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer. Exploiter les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes (purification de la solution électrolytique, choix des électrodes) dans la recharge d'un accumulateur. Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse. Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.
Stockage et conversion d'énergie chimique.	Étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.

Conversion d'énergie chimique en énergie électrique et réciproquement : Approche cinétique, partie II du TP

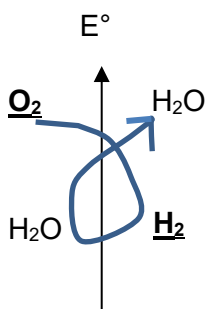
1. Exemple pile à combustible



Lorsqu'elle débite, la pile présente une fém de l'ordre de 0,6 V pour des densités de courant électrique de 0,6 à 0,8 A.cm⁻². pH = 0.

Le rendement d'une telle cellule est d'environ 50%, l'énergie est dissipée sous forme de chaleur.

Objectif : tracer l'allure de la courbe $I(E)$ lorsque la pile débite.

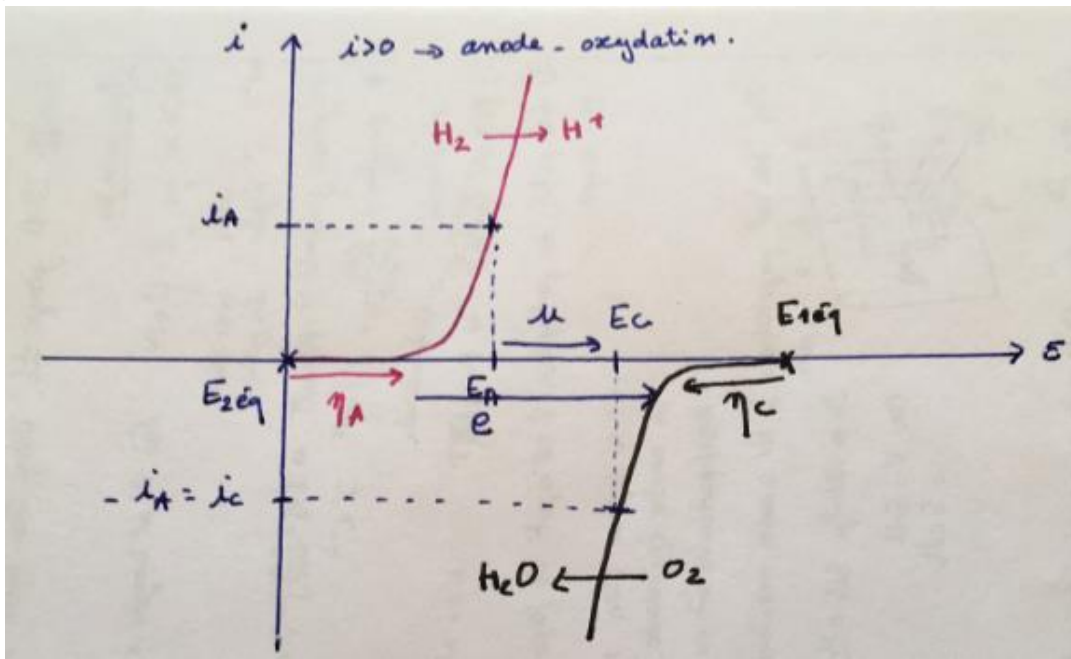


A la cathode réduction de O_2 : $O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

A l'anode, oxydation de H_2 : $H_{2(g)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-$

Dans les conditions standards : $E_C = E^\circ(O_2/H_2O) = E_{1\text{éq}} = E^\circ_1 = 1,23 \text{ V}$

$E_A = E^\circ(H^+/H_2) = E_{2\text{éq}} = E^\circ_2 = 0$



Lorsque la pile débite $u = e - ri$ où r est la résistance de la cellule électrochimique et e la fém à vide de la pile telle que $e = E_{1\text{éq}} + \eta_C - (E_{2\text{éq}} + \eta_A)$

2. Dépôt électrolytique : conversion énergie électrique en énergie chimique

Exemple : le nickelage du cuivre (TP)

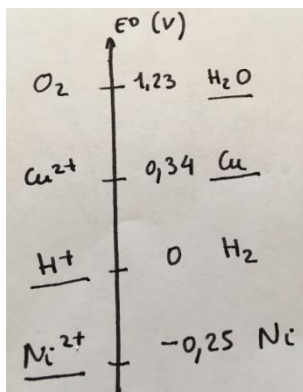
Le nickel est un métal gris argenté qui possède une très bonne résistance à la corrosion. La majorité des utilisations du nickel découle de cette propriété. On peut ainsi fabriquer des alliages métalliques ayant une faible sensibilité à la corrosion ou recouvrir d'une couche protectrice d'autres métaux ou alliages sensibles à l'oxydation.

L'objectif est de déposer une couche de nickel sur une électrode en cuivre en électrolysant une solution de nickel (II), appelée solution de Watt.



Applique finition nickel brillant

	O_2 / H_2O	Cu^{2+} / Cu	H^+ / H_2	Ni^{2+} / Ni	Zn^{2+} / Zn
$E^0 \text{ (V)}$	1,23	0,34	0,00	- 0,25	- 0, 76



Q1- Peut-on obtenir un dépôt de nickel $\text{Ni}_{(s)}$ sur du cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ par simple trempage d'une lame de cuivre dans une solution aqueuse de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-}) ? **Non, car il n'y a pas de réaction spontanée possible d'après l'échelle des potentiels standards**

Q2- Une réaction d'électrolyse est-elle spontanée ou provoquée ? **provoquée**

Masses molaires (g.mol^{-1}) : $M(\text{Cu}) = 63,4$; $M(\text{Ni}) = 58,7$ Masse volumique du Nickel : $8\,900 \text{ kg.m}^{-3}$

Principaux constituants d'un bain de nickelage :

La plupart des solutions électrolytiques commerciales utilisées pour le nickelage sont basées sur le **bain de Watt** (du nom de son auteur) de composition :

- Sulfate de nickel : $\text{NiSO}_4, 6 \text{ H}_2\text{O}$ ($M = 262,85 \text{ g.mol}^{-1}$)	240 g/L
- Chlorure de nickel : $\text{NiCl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ ($M = 237,69 \text{ g.mol}^{-1}$)	20 g/L
- Acide borique : H_3BO_3	20 g/L

Rôle des agents minéraux:

Sulfate de nickel : source essentielle des ions Ni^{2+} . Ce composé est relativement peu cher. Une concentration trop faible d'ions Ni^{2+} conduit à l'obtention de dépôts brûlés.

Chlorure de nickel : constitue un apport d'ions Cl^- dont le rôle d'augmenter la conductivité de la solution.

Acide borique : il permet de tamponner le bain à pH voisin de 5 dans le film cathodique. Sans ce composé la réduction des protons, qui s'accroît relativement avec la densité de courant et l'acidité du bain, conduirait à une élévation de pH dans le film cathodique et à la formation d'hydroxyde de nickel.

Les ions sulfates, chlorures et borate (BO_3^{3-}) sont indifférents chimiquement.

But de la manipulation :

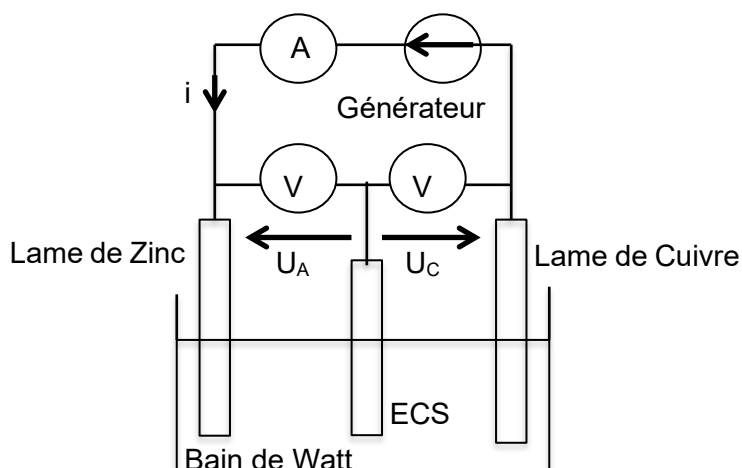
- Tracer les courbes intensité-potential des électrodes utilisées lors de l'électrolyse de la solution de Watt afin de déterminer la différence de potentiel à appliquer pour réaliser le nickelage du cuivre.
- Réaliser l'électrodéposition du nickel sur le cuivre, déterminer la masse de nickel déposée et le rendement de l'électrolyse.

1- Tracé des courbes intensité-potential des électrodes

a- Montage

➤ Décaper les plaques du cuivre et de zinc et éviter de poser vos doigts sur les surfaces des plaques au risque de les graisser.

➤ Réaliser le montage schématisé ci-après :



Dans un bécher de 150 mL, immerger au maximum les plaques de zinc et de cuivre dans la solution contenant les ions Ni^{2+} (bain de Watt).

La lame de cuivre est reliée à la borne négative du générateur de tension constante, la lame de zinc à la borne positive.

L'électrode au calomel saturé (ECS) est une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu : à 25 °C, $E_{\text{ECS}} = 0,242 \text{ V}$

Préparation :

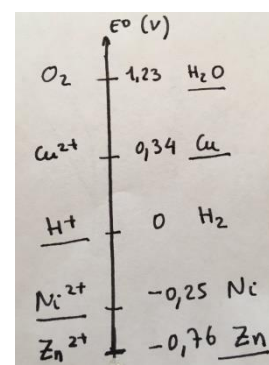
Q3- Dessiner sur le schéma le sens de déplacement des électrons. Justifier que l'électrode de cuivre est une cathode, lieu de la réduction et que l'électrode de zinc est une anode lieu de l'oxydation.

Prévoir le diagramme courant-potentiel à obtenir

A partir du tracé d'une échelle de potentiel, lister les réactions envisageables à chacune des électrodes.

A la cathode, réduction de H^+ et de Ni^{2+} . Une réduction nécessite de recevoir des e^- , donc le courant part de la cathode. On veut recouvrir le cuivre de Ni, donc la cathode est l'électrode de cuivre.

A l'anode, oxydation de Zn et de H_2O . Le cuivre n'est pas un réactif à l'anode, puisque par construction, il est à la cathode.



ATTENTION : vérifier soigneusement le montage avant la mise sous-tension.

b- Manipulations

➤ Régler le générateur pour que le courant débité soit environ de 500 mA, relever les valeurs de i , U_C et U_A en faisant diminuer i jusqu'à annuler le courant.

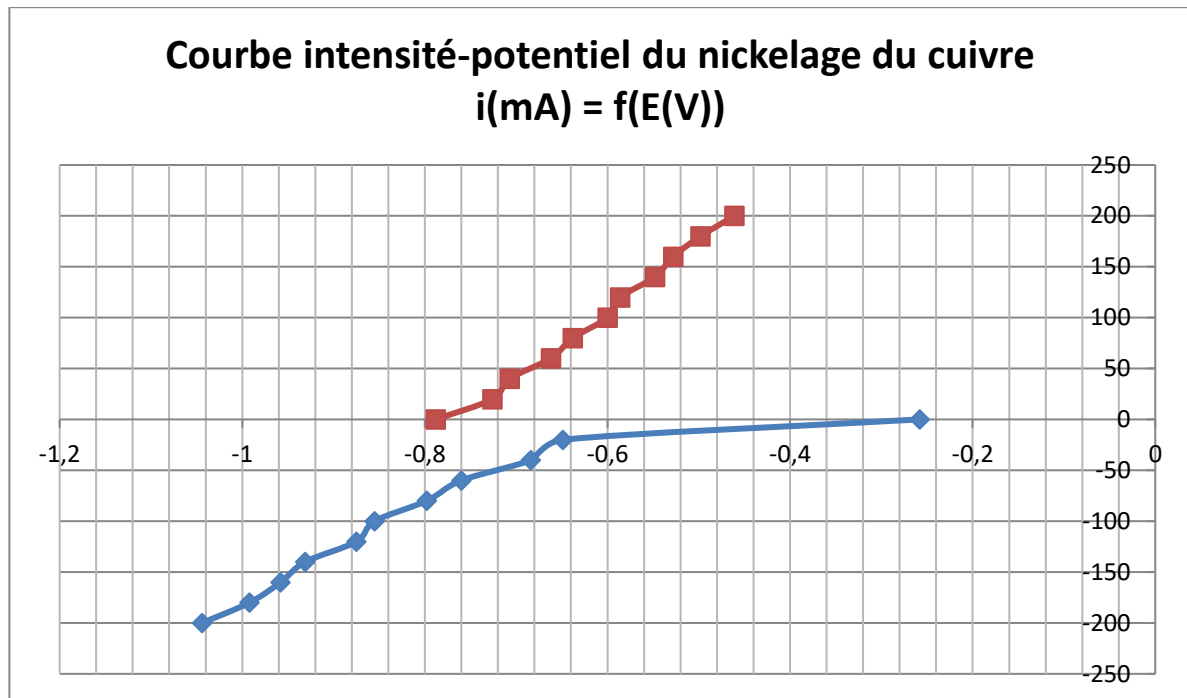
Remarque : Les mesures prises ici sont des mesures dynamiques : il ne faut pas attendre de valeurs stables reflétant un état d'équilibre thermodynamique (la solution ne doit pas être agitée pendant les mesures).

c- Exploitation des mesures

On a mesuré, pour différentes valeurs de i , $U_A = E_{\text{Zn}} - E_{\text{ECS}}$ et $U_C = E_{\text{Cu}} - E_{\text{ECS}}$ (avec $E_{\text{ECS}} = 0,242 \text{ V}$).

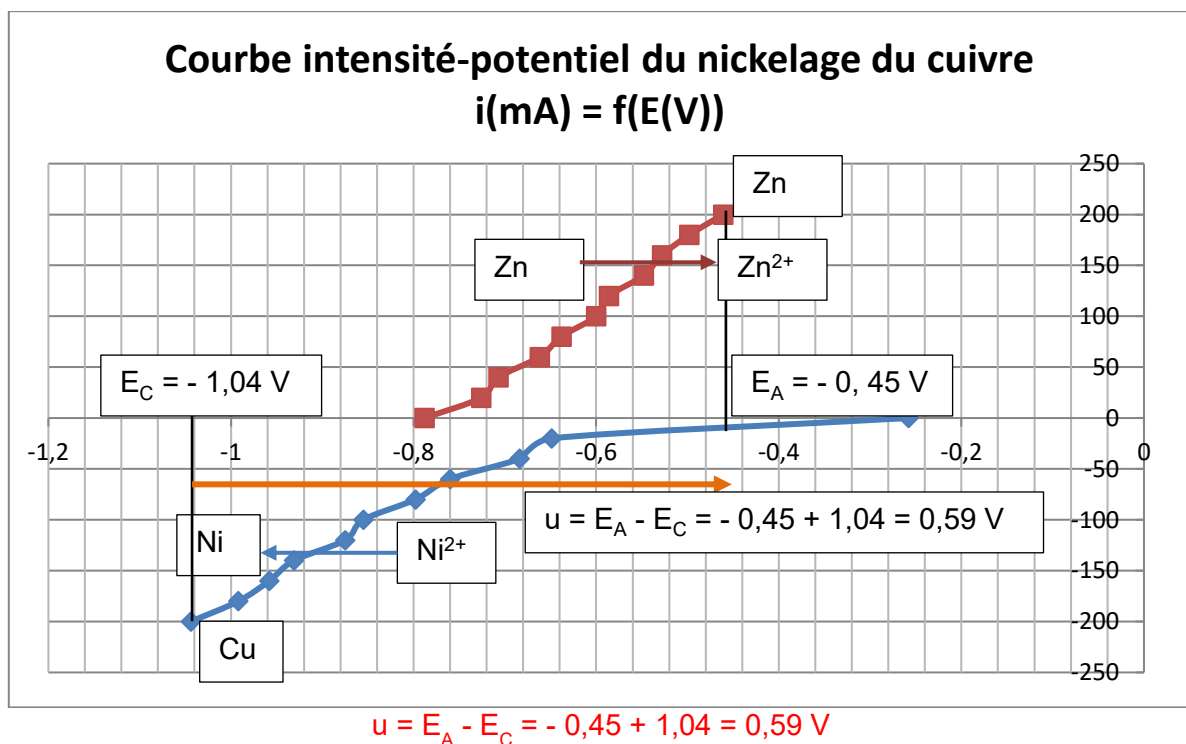
Par convention, le courant qui arrive à l'anode $i_A = i$ est compté positivement et le courant qui part de la cathode $i_C = -i_A = -i$ est compté négativement.

➤ Tracer sur un même graphique les courbes intensité-potentiel des deux électrodes, à savoir $i_A = f(E_{\text{Zn}})$ et $i_C = f(E_{\text{Cu}})$.



Annoter les courbes obtenues

Q4- Déterminer, à partir de ces courbes, la différence de potentiel à appliquer entre les deux électrodes, pour que le courant d'électrolyse soit de 200 mA. (Dans cet exemple on prend un courant de 200 mA, dans le TP vous avez pris un courant de 400 mA)



2- Electrodeposition du nickel

a- Protocole et mesures

- Décaper à nouveau les deux plaques.
- Sécher soigneusement la plaque de cuivre avant de la peser.
- Simplifier le montage en retirant l'ECS et en ne conservant qu'un seul voltmètre afin de mesurer la différence de potentiel entre les deux plaques métalliques.

Préparation :

Q5- Représenter le schéma du montage.

Q6- Ecrire la demi-équation relative au couple $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Ni}_{(\text{s})}$. $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$

Lors de cette électrolyse, sur quelle électrode le nickel doit-il se déposer ? **Cu**

Q7- Exprimer la masse théorique de nickel déposée à l'instant t , $m_{\text{Ni}}(t)$ en fonction du temps t , de l'intensité du courant électrique et de la constante de Faraday F et de la masse molaire du nickel M_{Ni}



$t=0$ n

t_f $n-\xi$ -2ξ ξ

$$i = q / t_f = 2\xi F / t_f = 2Fm_{\text{théorique}} / (M_{\text{Ni}} \cdot t_f) \text{ d'où } m_{\text{théorique}} = i \cdot M_{\text{Ni}} \cdot t_f / 2F$$

➤ Imposer une différence de potentiel entre les deux électrodes permettant la circulation d'un courant de 400 mA pendant au moins 20 minutes. Cette intensité, ainsi que la durée de l'électrolyse, doivent être connues le plus précisément possible. L'intensité doit être stable, ajuster au besoin l'alimentation.

➤ Noter la masse de la plaque avant électrolyse, la différence de potentiel imposée entre les plaques, la valeur du courant et la durée de l'électrolyse.

➤ En fin d'électrolyse, rincer très délicatement la plaque de cuivre nickelé, la sécher soigneusement, éventuellement au sèche-cheveux ou à l'étuve, avant de la peser.

Q8- Commenter l'aspect de la plaque de cuivre. **elle se recouvre de nickel**

Qu'est-il arrivé à la plaque de zinc ? **elle est corrodée**

Q9- Connaissant la masse de la plaque de cuivre de cuivre avant électrolyse et connaissant sa masse après électrolyse, en déduire la masse de Nickel déposée. **Ici $m_{\text{mesurée}} = 45 \text{ mg}$**

On peut tenter de dissoudre le nickel en trempant la plaque de cuivre nickelée dans une solution acidifiée (par H_2SO_4) de sulfate de cuivre (II) (Cu^{2+} , SO_4^{2-}) de concentration 1 mol.L^{-1} . Si ça ne marche pas, il faudra poncer !

Q10- Justifier que la plaque de cuivre peut retrouver son aspect initial par simple trempage dans une solution aqueuse de contenant des ions Cu^{2+} . **Règle du gamma**

b- Détermination du rendement de l'électrolyse

Q11- A l'aide de la formule démontrée dans la question Q7, de la valeur de l'intensité du courant i au cours de l'électrolyse et de la durée de l'électrolyse t , calculer la masse de nickel Ni théoriquement déposée sur la plaque de cuivre. **$m_{\text{théorique}} = i \cdot M_{\text{Ni}} \cdot t_f / 2F = (0,2 \cdot 58,7 \cdot 15 \cdot 60) / (2 \cdot 96500) = 55 \text{ mg}$**

Q12- Le rendement de l'électrolyse est défini comme le rapport de la masse de nickel déposé mesurée expérimentalement sur la masse de nickel déposé calculée théoriquement. Calculer la valeur du rendement de l'électrolyse. **$\rho_F = \frac{m_{\text{mesurée}}}{m_{\text{théorique}}} = \frac{45}{55} = 82\%$**

Si on suppose que l'électrode de cuivre, entièrement plongée dans le bain de Watt, a une longueur de 5 cm, une largeur de 2 cm et une épaisseur de 2 mm, déterminer l'épaisseur du dépôt électrolytique si on suppose celui-ci homogène.

$$e = m_{\text{Ni}} / (\mu\text{S}) \text{ avec } S = 2 \cdot (5 \cdot 2 + 0,2 \cdot 5 + 0,2 \cdot 2) = 22,8 \text{ cm}^2$$

$$e = 45 \cdot 10^{-3} / (8 \cdot 900 \cdot 22,8 \cdot 10^{-4}) = 2,2 \text{ mm}$$

$$\text{Quelle est l'énergie dépensée en J ? } U \cdot i \cdot t_f = 0,59 \cdot 0,2 \cdot 15 \cdot 60 = 106 \text{ J}$$

$$\text{en Wh ? } U \cdot i \cdot t_f = 0,59 \cdot 0,2 \cdot 0,25 = 29 \text{ mWh}$$

Que se passe-t-il si on augmente la différence de potentiel ? **la réaction reste identique du côté de l'anode. Du côté de la cathode apparait le palier de diffusion des ions Ni^{2+} , puis la réduction de l'eau.**

3. Comparaison des courbes intensité potentiel de charge et décharge d'une batterie

