

Si besoin prendre les exp ds
les livres prepas (H, prepas)

Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

Niveau L2.

Pré Requis Courbe Intensité pot - Relation de Nernst.
thermochimie.

Introduction.

Péda: Niveau L2 car besoin connaissance électrochimique

⊕ différencier thermo de la cinétique.

Difficulté: Comprendre les calculs qui mènent aux carac / mélange top notation
aj: manip facile.

Intro: Comment restituer l'énergie stockée sous forme chimique?

↳ construire une pile

- comment ~~est~~ est thermodynamiquement

- puis carac.

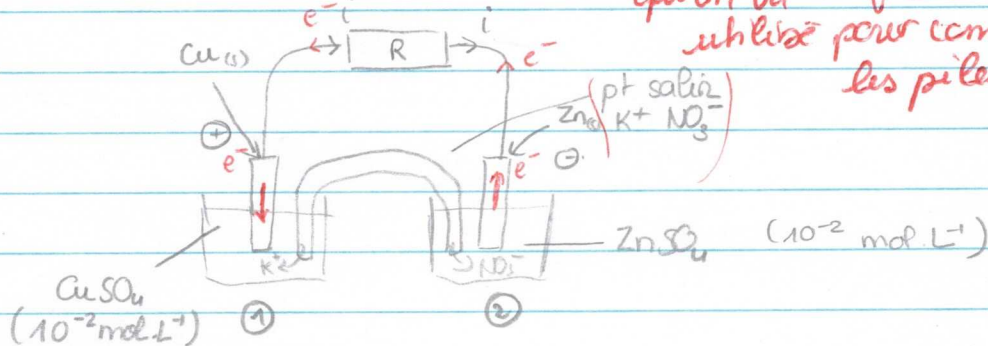
pile objet du quotidien.

I) Aspects thermodynamique de la pile.

on explique avec le modèle simple de la pile Daniell

1) la pile Daniell

e^- pas
d'état physiq
puis on va généraliser
à d'autres grandeurs
qu'on va
utiliser pour comparer
les piles



fem: Cathode - Anode. femtr > 0

$$\Delta E_{f.e.m.} = E_1 - E_2 = 0,34 - (-0,76) \\ = 1,10 V$$

Débiter de manière à équilibrer les pot E_1 et E_2

- revoir historique
"obus"

déplacement des e^- du $\ominus$ vers le $\oplus$ assure le passage du courant i
 Les électrons se déplacent ds les cond métalliq du circuit ext.
 A l'intérieur du générateur, ce st les ions solvates qui assurent le passage du courant

au côté Cu: disparait $Cu^{2+} \rightarrow$ apparait K^+
 côté Zn: appa $Zn^{2+} \rightarrow$ " de NO_3^-

Représentation conventionnelle: $Zn | Zn^{2+}_{aq} || Cu^{2+}_{aq} | Cu$

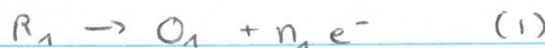
→ Caractéristique de la pile (TP).

↳ enlever la partie électrolyse

→ E^0 à $i=0$

→ pente: résistance interne · chute ohmique: ri
 ↳ mettre valeur responsable de l'effet Joule

2) Généralisation



courant

→ Courbe ~~intensité~~ - potentiel p 216 (Miomandre)

$$\Delta E = E_{2eq} - E_{1eq}$$

qd i change:

$$E_1 = E_{1eq} + \eta_1 \quad (\eta_1 > 0)$$

$$E_2 = E_{2eq} + \eta_2 \quad (\eta_2 < 0)$$

tension aux bornes de la pile:

$$U = E_2 - E_1 - ri = [E_{2eq} - E_{1eq}] + [\eta_2 - \eta_1] - ri$$

thermo

anéhq

électroq
(ohmique)

→ variation avec la T°

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$$

var infinitésimale
de G .

$$E^\circ = \frac{-\Delta_r G^\circ}{nF} = - \frac{\Delta_r H^\circ + T\Delta_r S^\circ}{nF}$$

$$\frac{\partial E^\circ}{\partial T} = \frac{\Delta_r S^\circ}{nF}$$

relat° potentiel standard
α entropie standard

$$\Rightarrow \Delta_r S = nF \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P, \xi}$$

stand à pas standard.

et $\Delta_r G = -nF\Delta E$

donc $\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = nF \left(-\Delta E + T \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P, \xi} \right)$

coefficient
de T° de la pile

$\Delta E = f(T)$. (droite si intervalle T° restreinte $\sim 50^\circ\text{C}$)

$\Rightarrow$ on en déduit $\Delta_r S$ et $\Delta_r H$

on élimine ds
 $\Delta_r S \propto \Delta_r H$
 indép de
températ°

→ graph : pente $\Delta_r S$: $1,02 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

ordonnée à l'origine $\Delta_r H$. (enlever ap 310 et refaire pente -
 $\hookrightarrow 1,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

3) Caractéristiques principales d'une pile.

→ Courbe de décharge p217 Niomandre.

→ chute brutale de $U \Rightarrow t_{\text{max}}$ d'utilisation

Capacité max d'électricité que peut fournir la pile: $C = \frac{nF}{M}$

M masse molaire du reactif.

experimentalement $C = i_{\text{moy}} t_{\text{max}}$

Energie tot que peut fournir la pile est
energie electrique massique.

$$E_m = \frac{U_{\text{moy}} \cdot i_{\text{moy}} \cdot t_{\text{moy}}}{m}$$

$(\text{Wh/kg})^2$ masse generateur

à réduire
si pas
 t_{max}

si on rapporte au volume de la pile : Wh/m^3 .

Puissance dispo : $P = \frac{U \cdot i}{m}$ (avec $i = \frac{C}{t}$)

II) Les piles au commerce.

→ la pile saline ou Leclanché.

→ Figure 11.4(1) p 219 Mio mandre.

anode ox de Zn.

cathode red du dioxyde de manganèse.

ZnCl_2 : diminue la corrosion de Zn.

+ bonne conductivité

électrolyte gelifié ac amidon (pile sèche).

→ Figure 11.4(2)

→ Elimination Zn^{2+} .

Qd pile saline > pile alcaline

(5)

2) La pile alcaline

→ fig 11.5 (1) & (2)

Anode pas modif

Cathode : ~~ox~~ manganèse ou mercure ou Ag

→ Boîtier acier-nickelé

Oxyde manganèse, mercure ou Ag aggloméré à la poudre de carbone $\Rightarrow$ débit & intensité sup.

~~Fem : 1,4 V, S.~~
~~Em = 120 Wh/kg~~

3) Pile au Lithium (pile bouton).

→ Figure 11,6.

anode oxy $\text{Li}_{(s)} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$

cathode red. dioxyde de soufre : $2\text{SO}_2 + 2e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$

Electrolyte : sel de bromure de Lithium (anhydre)

$\hookrightarrow$ réagit violemment avec l'eau.

→ tableau comparatif.

→ Les nouveautés : la pile à hydrogène / pile à combustible

III 7 Les piles à combustible.

H_2 : vecteur d'énergie

1760 H. Cavendish : caractérise l'hydrogène

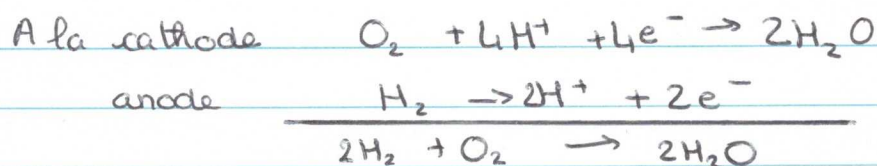
1839 William Grove découvre accidentellement la pile à H.

1930 Bacon F.T repère des travaux

1960 dev pr le programme spatial - Général Electric.

1) Modèle de la pile O_2/H_2

→ Blunier p11



$$R_{\max} = 100\%$$

React° cathodique (red O_2) $\Rightarrow$ utilisat° de cata tel que Ni, Ag
ou oxydes de métaux de transit°
ou métaux noble (Pt) $\Rightarrow$ assez cher.

Pb stockage de H_2 (explosif).

Moult dev ds le domaine on va de se limiter à l'étude
d'une pile puis comparer les #.

2) PEFC ou PEMFC.

Pile à combustible à membrane échangeuse de proton.

→ p 22 Blunier

+ figure 7 42494210 - d3360

$\hookrightarrow$ empilement de cellule élémentaire = pile.

*meille
expliquer*

ensemble électrode membrane électrode

Pn l'électrode : max de surface d'échange

- feutre ou papier carbone

+ pâte contenant carbone platiné

→ Blunier p28 fig III-4

la zone diffusionnelle : assure l'approvisionnement de la zone active en gaz hydraté

zone active : lieu des réact° chimiques



rôle critique des performances de la pile.

ce qu'on veut : surface active max

durée de vie longue

conductivité électrique imp pr minimiser les pertes ohmiques

gde tolérance au CO (car empoisonnem^t des catal)

Travail maximal fourni par une pile : $W_e = n_e F E = -\Delta G$

Equation de Nernst.
$$E = E_T^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{p_{O_2}^{1/2}} \right)$$

↑

E_T° = force électromotrice de la pile

on ne les notes pas à la suite

ds les condit° standards à la Température T.

$$E_T^\circ \approx E_0^\circ + (T - T_0) \left(\frac{\Delta S^\circ}{n_e F} \right) - 164 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

| |

1,229 298,15 K

$$E_T^\circ = 1,229 - 0,85 \times 10^{-3} (T - 298,15)$$

Tension réelle ? $V = E - \Delta V_{\text{perte}}$

tension délivrée

perte : dissipation par activation : lenteur de la réact° ayant lieu à la surface des électrodes

dissipat° ohmique : résistance des matériaux (électrolyte)
diss. par c° : variat° c° à la surface des électrodes

rendement totale: $\eta_{\text{tot}} = \frac{-n_e F V(j)}{\Delta H} \eta_F$ (rendem^t faradique)

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{V(j)}{1,48} \eta_F \quad \text{si eau prod sous forme liq}$$

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{V(j)}{1,25} \eta_F \quad \text{" " " gazeuse.}$$

Si tension délivrée $V(j) = 0,7 \text{ V}$ $\eta_F = 100\%$ + eau liq

$$\eta_{\text{tot}} = 47,3\% \text{ liq} \quad \text{ajouter gazeuse.}$$

-> Place pr l'améliorat^o: qu'est-ce qui est actuellement deu?

3) Autres types de pile à combustible + comparaison

-> tableau.

-> nature électrolyte qui change

SOFC pile à oxyde solide

-> dev pr baisser la T° $\oplus$ recup de la chaleur dégagée

MCFC pile carbonate fondue

$\hookrightarrow \text{LiOHK}$

- Rendem^t théoriquem^t élevé

- insensible au poison

ms coût matériaux

PAFC acide phosphorique

- électrolyte gélifié

$\oplus$ utilisée ds les appli commerciales.

PEMFC assez parlé

AFC: alcaline; $\oplus$ ancienne métaux noble à la cathode

$\ominus$ chère.

DMFC méthanol direct; objet de recherche

T° Les 3 dernières intéressantes T° intéressante + R + portable ou non.
 A voir ce qu'on veut faire et en choisir.

Conclusion.

Dans cette leçon on a vu les fct de la pile les $\neq$ caract de pile usuelles & les piles de demain $\rightarrow$ pile à combustible.

Pour faire la jonction àc le cours si conversion énergie élec en chimiq : parler des piles rechargeables & autres accumulateurs.
dire le mot

tableau finale: prendre les portables et les comparer