

### I – Les piles à combustibles

#### Document 1

Historiquement, la première pile à combustible datant de 1839 a été inventée par William Robert Grove. Dès 1932, ses travaux furent repris par Francis Thomas Bacon. Elle assure la conversion d'énergie : chimique → électrique + thermique.

Comme une pile électrique classique, elle produit du courant électrique continu. Cependant, la pile à combustible n'utilise pas des couples redox métalliques, mais un combustible, et un comburant (le dioxygène). Intérêt : le combustible utilisé est plus abondant et moins polluant que les couples redox utilisés dans une pile classique. Le combustible et le comburant sont apportés aux cellules en continu, mais ces dernières ne stockent pas les réactifs.

Les piles à combustible sont constituées d'un assemblage de cellules électrochimiques, d'où l'appellation « pile ». La tension aux bornes d'une cellule est souvent de l'ordre de 0,7 V. L'association d'un certain nombre de cellules permet d'obtenir des tensions et courants électriques adaptés aux besoins. Certains types de piles sont capables de délivrer des puissances électriques importantes, de l'ordre du mégawatt ( $10^6$  W).

#### Document 2

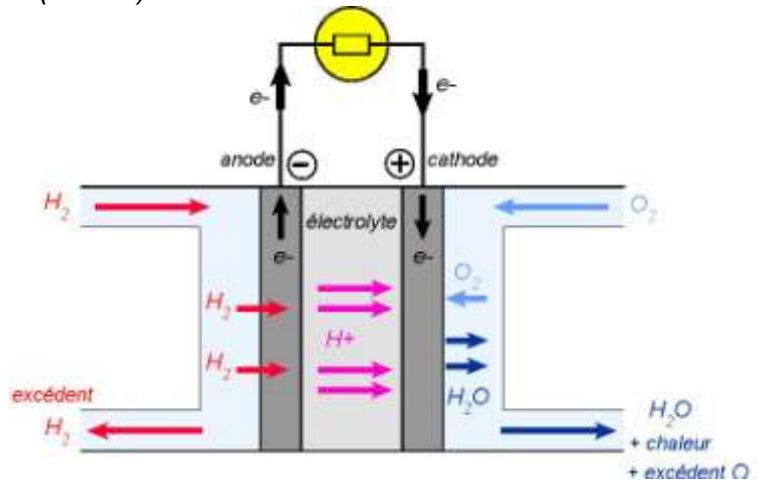
Les piles à combustibles à dihydrogène sont les plus répandues. La technologie des piles à combustible à membrane d'échange de protons est actuellement en plein développement grâce aux progrès effectués en physique des matériaux (en ce qui concerne les membranes).

Schéma ci-contre.

Ses premières utilisations concrètes concernent les missions spatiales dont Apollo, Gemini, et les navettes spatiales.

Les couples impliqués sont :  $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$  et  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$

**Animation** : <http://www.cea.fr/var/site/storage/original/application/477bbdb61b44b2b3a2f75ffafb3909cc.swf>

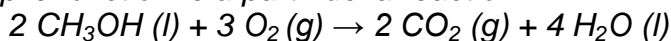


#### Document 3

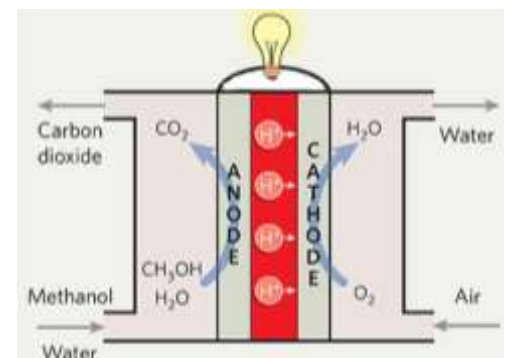
Les piles à combustible à méthanol (DMFC) direct fonctionnent à partir de méthanol sous forme liquide à température ambiante. Au niveau technologique actuel, de puissance limitée, elles présentent l'avantage de stocker de l'énergie dans de faibles volumes et, ainsi, de produire une faible quantité d'énergie sur une longue période.

Ce fonctionnement rend les DMFC impropres pour les applications d'autolocmotion, mais appropriées dans les téléphones ou ordinateurs portables.

Cette pile fonctionne à partir de la réaction :



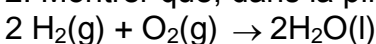
Les couples impliqués sont :  $CO_{2(g)}/CH_3OH_{(l)}$  et  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$



### II – Analyse des documents et synthèse

1. Pour chacune des piles, écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple quand la pile débite, puis justifier le sens des électrons dans le fil électrique.

2. Montrer que, dans la pile à hydrogène, l'équation de la réaction peut s'écrire :



3. Citer la particularité des réactifs de la pile à combustible à hydrogène par rapport à une pile traditionnelle et l'avantage fondamental qui en découle.

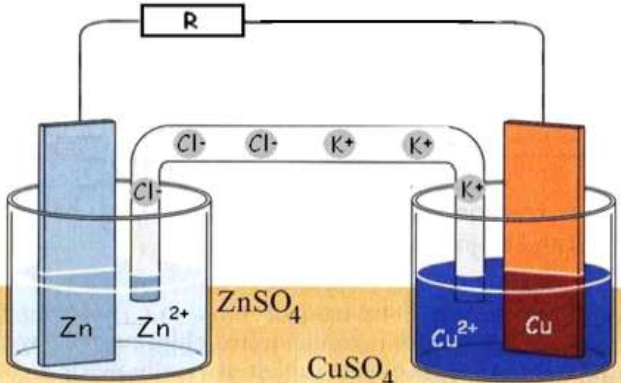
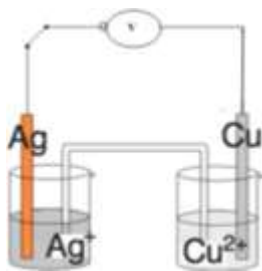
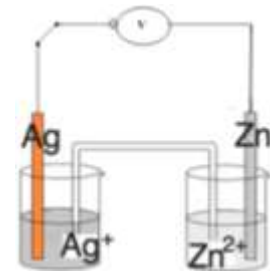
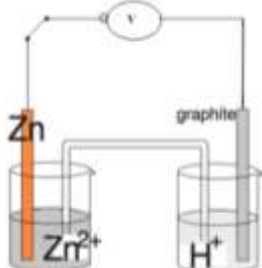
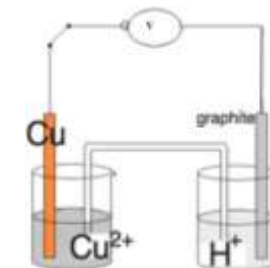
- Citer les utilisations des deux piles à combustible. Présenter une explication à leur différence.
- Citer des avantages et des inconvénients de la pile à méthanol par rapport à celle à hydrogène.

### III – Application pratique : étude de différentes piles

#### Matériel et produits

- béchers + support
- lames métalliques : Cu, Zn, Ag et électrode de graphite
- solutions de sulfate de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) et d'acide sulfurique ( $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )
- conducteur ohmique, multimètre
- support pour lame, fils électriques, pont salin, pissette d'eau permutée

#### Travail demandé

La pile Daniell	Pile argent-cuivre (Ag/Cu)	Pile argent-zinc (Ag/Zn)
Couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ et $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	Couples $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	Couples $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ et $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$
		
Pile argent-hydrogène	Pile zinc-acide ( $\text{Zn}/\text{H}^+$ )	Pile cuivre-acide ( $\text{Cu}/\text{H}^+$ )
<b>Travail supplémentaire facultatif</b>  <i>Sans la réaliser pratiquement, schématiser cette pile et expliquer en détail ce que vous observeriez avec une pile <math>\text{Ag}/\text{H}^+</math></i>  <b>Question préalable à se poser :</b> quels sont les éléments indispensables à préciser pour une pile ?	Couples : $\text{H}^+/\text{H}_2$ et $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	Couples : $\text{H}^+/\text{H}_2$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$
		

Réaliser chacune des différentes piles les unes après les autres et répondre aux questions suivantes :

- De façon générale, expliquer comment est constituée une pile. Présenter l'intérêt de l'échange électronique dans son cas.
- Justifier le fait qu'un voltmètre ou un ampèremètre aurait pu être utilisé pour déterminer la polarité de chaque pile. Préciser les différences entre les deux (montage, grandeur mesurée).

#### Pour l'ensemble des piles :

- Indiquer les polarités de chaque demi-pile (association cation métallique - lame métallique correspondante pour la plupart sauf une, à repérer).
- Indiquer sur le schéma le sens du courant électrique ainsi que le sens de circulation des électrons dans les fils électriques
- Sur la première pile uniquement**, en utilisant le vocabulaire introduit, indiquer ce qui arrive aux électrons au niveau de chacune des électrodes en précisant celle que vous traitez.
- En déduire les demi-équations au niveau de chaque électrode. En déduire l'équation de la réaction sur laquelle fonctionne la pile.

7. Sur la première pile, indiquer les raisons expliquant son usure et généraliser à l'ensemble des piles.
8. De façon générale, expliquer les éléments qui permettent d'affirmer que, dans chacune de ces piles, il se produit une réaction chimique.
9. **L'anode est le siège d'une oxydation.** Donner le pôle de la pile qu'elle constitue. Rédiger une phrase explicative dans le cas de la deuxième électrode, la cathode.
10. Schématiser la chaîne énergétique correspondant à une pile.

#### IV – Résolution de problème

##### 1) La pile à hydrogène

###### Document 1 Présentation de la pile à hydrogène

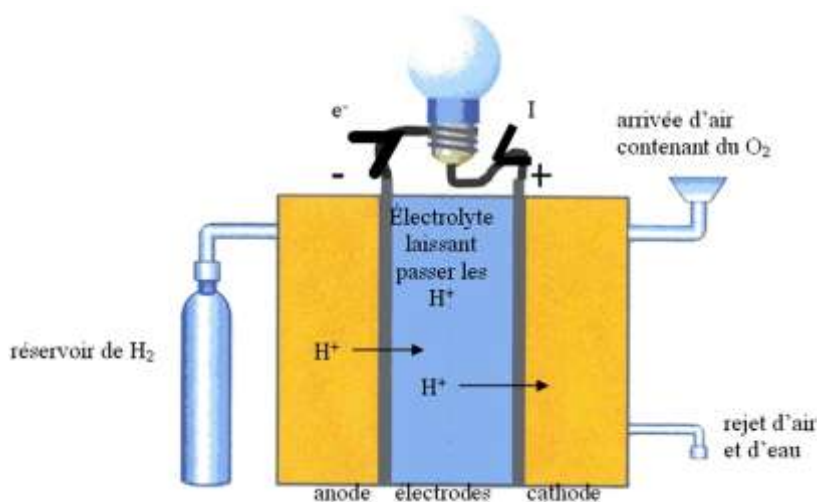
Les navettes spatiales américaines utilisent des piles à combustibles dont les gaz (dihydrogène et dioxygène) sont stockés sous forme liquide dans des réservoirs cryogéniques. La chaleur produite par la pile à combustible est utilisée pour ramener  $H_2$  et  $O_2$  à l'état gazeux. L'eau produite au cours de son fonctionnement est récupérée et utilisée par l'équipage.

Les piles à hydrogène embarquées sont constituées de 50 cellules pouvant débiter chacune un courant électrique de 2,0 A sous une tension de 0,60 V pour une autonomie de 72 h ce qui correspond à une énergie électrique de 16 MJ.

Pour alimenter toutes les cellules, on embarque sur la navette 200 L d'hydrogène liquide.

###### Document 2

###### Schéma d'une cellule



###### Document 3 Énergie de réaction

L'énergie fournie ou reçue lors d'une réaction  $\Delta E$  (J) s'exprime en fonction de l'énergie de réaction par mole d'un réactif A,  $\Delta E_{rA}$  en  $J \cdot mol^{-1}$  :  $\Delta E = n(A) \times \Delta E_{rA}$

$n(A)$  représente la quantité de matière de l'espèce A ayant réagi.

Dans le cas d'une réaction qui libère de l'énergie,  $\Delta E$  et  $\Delta E_r$  sont négatives. La réaction est **exoénergétique**.

Dans le cas d'une réaction qui consomme de l'énergie,  $\Delta E$  et  $\Delta E_r$  sont positives. La réaction est **endoénergétique**.

###### Document 4 Puissance et énergie électriques, rendement

La **puissance** électrique  $P$  (W) d'un appareil traversé par un courant d'intensité  $I$  (A), avec une tension à ses bornes  $U$  (V) s'exprime par la relation suivante :  $P = U \times I$

L'énergie électrique  $E$  (J) consommée ou produite par cet appareil dépend de sa puissance et de sa durée de fonctionnement  $\Delta t$  (s) :  $E = P \times \Delta t$

Le **rendement énergétique** se définit comme le rapport de la puissance reçue sur celle fournie :

$$r = P_r / P_f$$

Le rendement est une grandeur positive comprise entre 0 et 100 %.

###### Données

- Les couples impliqués sont :  $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$  et  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$  ;
- L'équation électronique du couple  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$  est :  $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$
- Énergie fournie par la réaction d'une mole de dihydrogène  $E_{re} = - 286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Masse molaire de l'hydrogène :  $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- Masse volumique de l'hydrogène liquide :  $\rho(H_2) = 0,71 \text{ g.L}^{-1}$

### Questions

1. À l'aide des demi-équations électroniques, justifier le sens des électrons dans le fil électrique.
2. Montrer que, dans la pile à hydrogène, l'équation de la réaction peut s'écrire :  

$$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
3. Déterminer la quantité de matière de dihydrogène embarqué dans une navette. Montrer que la réaction du dihydrogène embarqué fournit une énergie de 20 MJ.
4. Retrouver la valeur de l'énergie électrique produite par cette pile. La comparer à l'énergie chimique consommée par cette pile, puis calculer le rendement de cette pile et commenter.

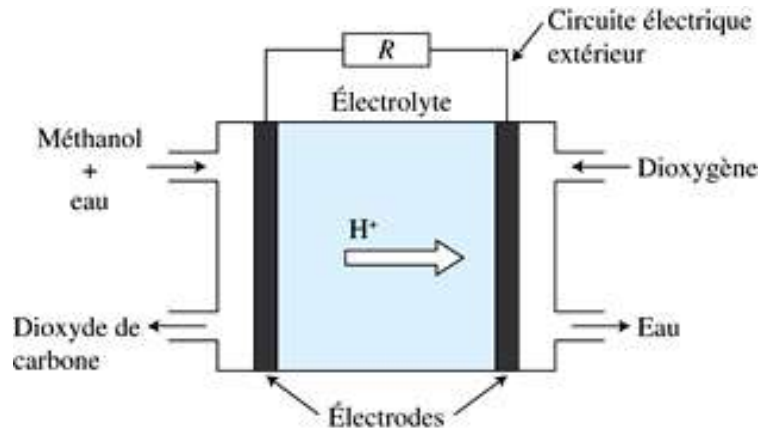
### 2) La pile à méthanol

#### Document 1 La pile à méthanol

Les DMFC contiennent du méthanol, certes toxique, mais qui présente l'avantage d'être liquide à température ambiante et donc transportable. Leur principal désavantage se situe dans leur puissance limitée, de l'ordre de 2W.

Cette pile fonctionne à partir de la réaction :  

$$2 \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$



#### Document 2 Intensité d'un courant électrique

Le courant électrique a son origine dans la charge électrique échangée lors de la réaction d'oxydoréduction. L'intensité  $I$  d'un courant électrique peut s'exprimer en fonction de la charge électrique  $Q$  échangée au cours de la réaction pendant une durée  $\Delta t$  :  $I = \frac{Q}{\Delta t}$

Dans le système international,  $I$  s'exprime en ampère (A),  $Q$  en coulomb (C) et  $\Delta t$  en seconde (s). La quantité d'électricité  $Q$  s'exprime en fonction de la quantité de matière d'électrons échangés selon la relation :  $Q = n(e^-) \times F$

$n(e^-)$  est la quantité de matière d'électrons échangés (mol) et  $F$  est la constante de Faraday qui correspond à la charge d'une mole de charges élémentaires  $e$  :  $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ .

#### Données

- Les couples impliqués sont :  $\text{CO}_2(\text{g})/\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$  et  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- Énergie fournie par la réaction d'une mole de méthanol  $E_{re} = - 638 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Masse volumique du méthanol :  $\rho_m = 0,79 \text{ g.mL}^{-1} = 0,79 \text{ kg.L}^{-1}$  ;
- Masses molaires atomiques :  $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$

#### Question

Écrire les demi-équations de réaction des couples impliqués dans le sens de la réaction en précisant s'il agit d'une oxydation ou d'une réduction.

**Remarque** : les documents et données sont pour les deux problèmes donc elles servent toutes, mais ne sont pour certaines utiles que dans un problème.

#### 1<sup>er</sup> problème

La pile débite un courant d'intensité  $I = 50 \text{ mA}$  pendant une durée  $\Delta t = 2,0 \text{ h}$ .

1. Exprimer puis calculer la quantité  $n(e^-)$  d'électrons transférés spontanément pendant cette durée.
2. Exprimer la masse  $m(\text{CH}_3\text{OH})$  de méthanol consommé en fonction de  $n(e^-)$  puis la calculer.
3. Exprimer puis calculer le volume liquide  $V(\text{CH}_3\text{OH})$  de méthanol consommé.

#### 2<sup>ème</sup> problème

Montrer que la réaction d'un volume liquide de 1,0 L de méthanol génère une énergie 16 MJ.