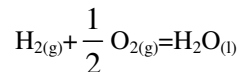


Les piles à combustible

A- La pile à combustible étudiée ici, fournit de l'électricité à partir de dihydrogène (combustible) et de dioxygène (comburant). L'intérêt qu'on lui porte ne cesse de croître depuis 1990. L'anode et la cathode sont séparées par un électrolyte (souvent un polymère solide). Les résultats obtenus à partir de cette pile (notamment le rendement) sont en progrès en particulier grâce aux améliorations apportées à ce polymère conducteur. On peut citer l'exemple du polyfluorostyrène. La réaction globale de la pile a pour équation bilan :



A-1) Citez quelques avantages des piles à combustibles par rapport à des piles classiques.

A-2) Donner l'expression de la constante d'équilibre K° de cette réaction en fonction de l'activité des constituants.

A-3) Cette réaction résulte de deux demi-équations d'oxydoréduction mettant en jeu les couples oxydant-réducteur $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$. Ecrire ces deux demi-équations. Indiquer la réaction ayant lieu à la cathode et celle ayant lieu à l'anode.

A-4) Donner l'expression du potentiel d'oxydoréduction pour les deux couples à 25°C.

A-5) Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction des potentiels standard puis calculer sa valeur. Conclure.

Données : à 25°C : $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0,00\text{V}$; $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$.

B- Des piles à combustibles sont actuellement développées à partir de méthanol (CH_3OH). Nous étudierons celle à méthanol direct dans laquelle le méthanol est utilisé tel quel en tant que réducteur, l'oxydant étant du dioxygène. Ces piles ne sont pas très puissantes mais elles ont de grandes autonomies et peuvent être utilisées dans des appareils portables (microordinateurs, téléphones...). Les électrodes sont en graphite, métal ou en matériaux composites.

La membrane séparant les deux compartiments est une membrane échangeuse d'ions. Le méthanol liquide est susceptible d'être oxydé en CO_2 gazeux.

B-1) Ecrire les demi-équations électroniques correspondant au fonctionnement décrit ci-dessus.

B-2) En déduire les polarités attendues de la pile, c'est-à-dire indiquer en justifiant, quelle électrode est la cathode et quelle est l'anode. En déduire la réaction qui se produit lorsque la pile débite. Montrer la nécessité d'une membrane échangeuse d'ions.

B-3) Donner l'expression des deux potentiels E_{cathode} et E_{anode} en fonction des potentiels standard et des activités adéquates.

On précise que la solution utilisée côté méthanol correspond à un mélange liquide eau/méthanol en quantité proches. Leurs

activités sont alors égales à leurs fractions molaires (par exemple pour la fraction molaire du méthanol : $x_{\text{méthanol}} = \frac{n_{\text{méthanol}}}{n_{\text{total}}}$). Le

dioxygène et le dioxyde de carbone sont gazeux à la température de travail.

B-4) Si on admet que le rendement de la pile est de 80% exprimer la charge totale Q qui circule grâce à 10mL de méthanol.

Pendant combien de temps pourrait fonctionner la pile lorsqu'elle délivre un courant de 10A ?

Données : Masse volumique du méthanol liquide : $\rho = 0,8\text{kg.L}^{-3}$;

Masse molaire du méthanol : $M = 32\text{g.mol}^{-1}$.

Charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1}$.

Une pile $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} // \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} / \text{Pt}$

On considère la pile schématisée par : $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} // \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} / \text{Pt}$. Avant toute utilisation, les concentrations initiales sont toutes égales : $[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,10\text{mol.L}^{-1}$. La température de travail est de 25°C.

1) Donner l'expression du potentiel d'électrode de chacune des électrodes. Faire l'application numérique. En déduire la polarité de la pile et sa force électromotrice initiale, E .

2) Ecrire l'équation de la réaction de fonctionnement de cette pile. Exprimer puis calculer la constante de réaction correspondante, K_{eq} . Commenter la valeur trouvée.

3) Les métaux Cu et Pt étant présents en net excès dans chacune des demi-piles, déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus dans le cas où le volume de chacun des compartiments est $V = 25,0\text{mL}$. On note : la quantité de matière finale d'ions Cu^{2+} : $n_{\text{final Cu}^{2+}}$; la quantité de matière finale d'ions Fe^{2+} : $n_{\text{final Fe}^{2+}}$; la quantité de matière finale d'ions Fe^{3+} : $n_{\text{final Fe}^{3+}}$.

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$.