



# ACADEMIE DE GRENOBLE

## Préparation aux Olympiades de la Chimie

### Année 2018 – 2019

## CHIMIE dans la VILLE

### Electrolyse et Pile à combustible

#### I - Introduction

La croissance urbaine est une réalité qui nous concerne tous, les défis techniques et organisationnels qu'elle pose sont considérables et le plus souvent transdisciplinaires, mais la chimie y joue toujours un rôle important.

Les meilleures projections actuelles font état que 70% au moins de la population mondiale seront des citadins en 2050. Comment faire en sorte que ces villes offrent à tous non seulement les services essentiels que sont l'eau, l'énergie et l'assainissement, mais aussi des conditions de vie favorables à leur bien-être et à leur santé ?

Le développement des technologies et des capacités de stockage de l'électricité représente un enjeu important pour les années à venir dans une perspective de diversification du mix électrique, avec notamment l'augmentation de la part des énergies renouvelables intermittentes (solaire, éolien) dans la production d'énergie électrique mais aussi de développement des bâtiments à énergie positive et des territoires à énergie positive.

Il existe à ce jour un grand nombre de technologies de stockage d'énergie en cours de développement, chacune avec des coûts, des degrés de maturité et des caractéristiques techniques de puissance, énergie, temps de réponse, durées d'intervalles entre charge et décharge différents. Les technologies sont ainsi davantage complémentaires les unes aux autres qu'en concurrence et permettent de répondre à des services différents.

Les solutions de stockage d'énergie se divisent en trois catégories principales :

- Le stockage « mécanique » comprenant d'une part, les installations utilisant l'énergie mécanique potentielle telles que les Stations de Transfert d'Énergie par Pompes (STEP), les barrages hydro-électriques, le stockage d'énergie par air comprimé (CAES – Compressed Air Energy Storage) et celles utilisant l'énergie mécanique cinétique telles que les volants d'inertie.
- Le stockage « électrochimique » : les piles, les batteries, les condensateurs, l'hydrogène, ce dernier constituant un vecteur de conversion de l'énergie, en particulier entre réseaux d'électricité et de gaz ou pour la mobilité (piles à combustible pour véhicules);
- Le stockage « thermique » (ex : ballons d'eau chaude).

**Nous étudierons au cours de ce TP la pile à combustible, mode de stockage électrochimique.**

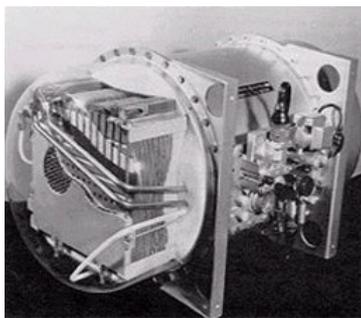
Nous vous invitons à regarder les vidéos aux adresses suivantes :

[https://youtu.be/EYx\\_JSyyXoI](https://youtu.be/EYx_JSyyXoI). Vous pourrez écouter un court exposé de quelques minutes sur l'entreprise McPhy qui a développé une solution de stockage solide du dihydrogène : **Chemical World Tour, L'hydrogène qui valorise les énergies renouvelables.**

<https://youtu.be/vTNRv9OQ6Pg>. Vous pourrez découvrir les dernières avancées dans le domaine des piles à combustible par Thomas Berthelot, ingénieur Recherche au CEA Saclay : **Des piles à combustible « low cost » pour demain ?**

## I - 1. Premières piles à combustibles

Comme toute pile, une pile à combustible transforme de l'énergie chimique en énergie électrique, mais elle est alimentée en réactifs en continu. Le principe de la pile à combustible remonte à la première moitié du XIX<sup>e</sup> siècle. Toutefois la difficulté de sa mise en œuvre d'un point de vue technologique a considérablement retardé sa diffusion.



Les premières piles à combustible ont été développées pour alimenter les capsules *Gemini* dont le premier vol non habité eut lieu le 8 avril 1964 et le premier vol habité le 23 mars 1965.

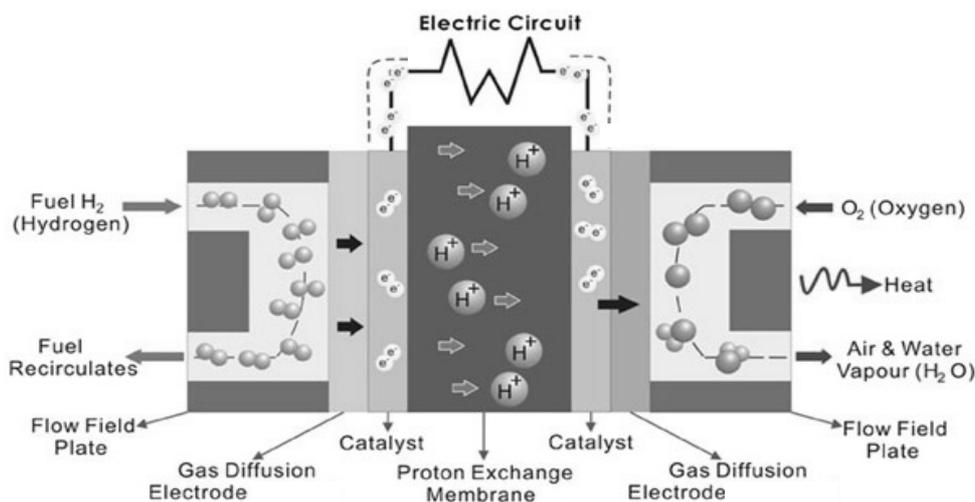
Depuis, l'industrie aéronautique et l'industrie spatiale restent les principales utilisatrices de ce type de générateur.

**Ci-contre** : pile à combustible embarquée dans les missions Gemini de la NASA, de 1962 à 1966. Ce module, fabriqué par General Electric pouvait fournir une puissance de 1 kW.

## I - 2. Principe de la pile à hydrogène

La pile à hydrogène est une pile à combustible utilisant le dihydrogène et le dioxygène.

Pour mettre en œuvre cette réaction, on dispose de deux électrodes, l'**anode** et la **cathode** séparées par une **membrane (ou électrolyte)**, bloquant le passage des électrons mais laissant circuler les ions. Cette réaction est déclenchée en utilisant un **catalyseur**, en général du platine.



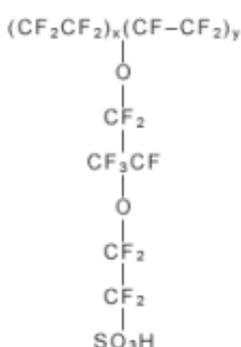
Voir la vidéo :

<http://www.cea.fr/multimedia/Pages/animations/energies/fonctionnement-pile-a-combustible.aspx>

## I - 3. La pile à hydrogène de type PEMFC

Plusieurs types de pile à hydrogène existent, nous allons détailler les composants des piles de type **PEMFC** (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

### I - 3 - a. L'électrolyte



La membrane aujourd'hui utilisée est généralement le Nafion<sup>TM</sup>, un polymère carboné perfluoré (tous les atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de fluor) contenant des groupements sulfonés, et d'une épaisseur de quelques centaines de micromètres au plus. Cette membrane est la propriété d'une société, Dupont de Nemours, et en possède donc l'exclusivité.

La PEMFC fonctionne à basse température, c'est à dire à une température généralement inférieure à 100°C. En effet, au-delà de cette température, la membrane serait endommagée. Par ailleurs, cette membrane a besoin d'être hydratée pour remplir son rôle d'électrolyte. Des températures supérieures à 100 °C posent donc problème car l'eau est alors sous forme de vapeur.

Formule chimique semi-développée du Nafion<sup>TM</sup>

Si l'on réussit, dans les années à venir, à mettre au point des polymères qui résistent à des températures plus élevées, à la pression, tout en conservant leur caractère échangeur de protons, il suffira d'augmenter la pression à l'intérieur de la pile pour conserver l'eau sous sa forme liquide. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont menées depuis de nombreuses années afin de mettre au point un polymère de substitution qui répondrait mieux aux exigences d'une PEMFC.

Les objectifs à atteindre sont les suivants :

- un prix moins élevé (le Nafion coûte aujourd'hui près de 700 euros/m<sup>2</sup>)
- une meilleure résistance mécanique, notamment à des pressions plus élevées que la pression atmosphérique
- une meilleure conductivité ionique, c'est-à-dire une meilleure aptitude à laisser passer les protons
- une meilleure résistance aux nombreux arrêts et redémarrages de la pile, c'est-à-dire une durée de vie accrue
- enfin, le futur polymère se devra de ne pas présenter de danger lors de sa manipulation et être aussi facile à recycler que possible.

### I - 3 - b. Les électrodes

Les électrodes sont aujourd'hui à base de platine. Ce métal répond à plusieurs impératifs :

- Compte tenu de la température relativement faible à laquelle fonctionne la PEMFC, les électrodes doivent catalyser les réactions d'oxydation du combustible et de réduction du comburant. Le platine est généralement un excellent catalyseur.
- Les électrodes doivent être stables dans le temps. Or la membrane aujourd'hui utilisée est fortement acide, celui qui proscrit d'emblée des matériaux qui seraient certes de bons catalyseurs, mais qui subiraient la corrosion du fait de l'environnement acide du cœur de pile.

A ce jour, le platine apparaît donc comme l'une des seules solutions possibles à ce problème. Le principal inconvénient de cette solution est que le platine est un métal rare et noble, donc coûteux. Le platine est employé sous forme de particules nanométriques dispersées dans un support poreux et conducteur, généralement de la poudre de carbone.

### II - 1. Étapes du TP

Pour fonctionner, une pile à combustible nécessite du dihydrogène et du dioxygène. Ce dernier est souvent extrait de l'air, le dihydrogène n'existant pas dans la nature, il doit être synthétisé.

Il peut être produit par différentes méthodes, dont :

- le reformage du gaz naturel (le gaz naturel est exposé à de la vapeur d'eau très chaude, et libère ainsi le dihydrogène qu'il contient. Cette méthode a l'inconvénient de rejeter du dioxyde de carbone)
- la dissociation de l'eau par voie thermique (à des températures de l'ordre de 800°C à 1000°C) ou par électrolyse.

C'est cette dernière méthode que nous allons étudier dans ce TP : **l'électrolyse de l'eau**, qui permet la production de dihydrogène et de dioxygène.

L'électrolyse de l'eau consiste à réaliser « l'inverse d'une pile à combustible à dihydrogène et dioxygène ».

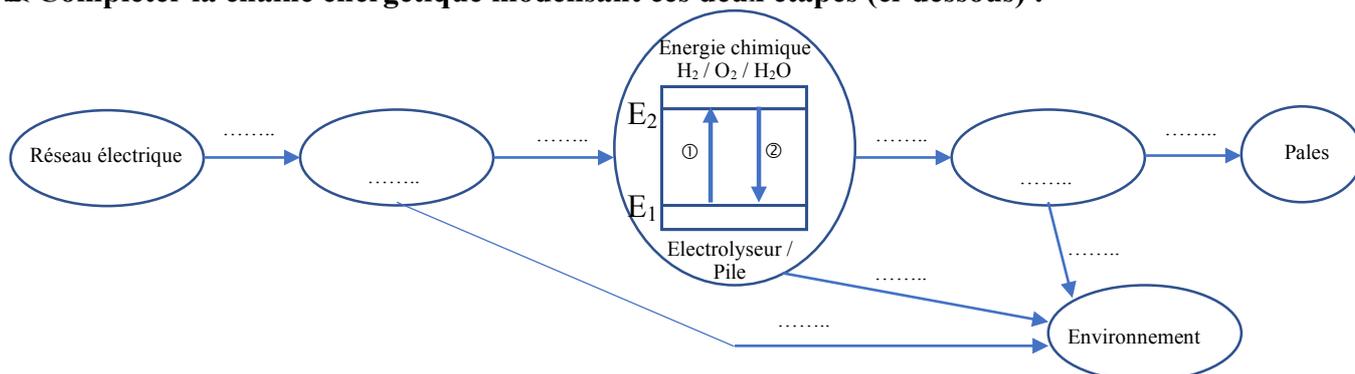
En effet, le but est de produire du dihydrogène et du dioxygène à partir de l'eau selon la réaction suivante :



Cette réaction n'est pas spontanée, elle nécessite de l'énergie qui va être apportée sous forme d'énergie électrique.

Dans ce TP, vous allez réaliser **une électrolyse de l'eau dans un premier temps**, puis utiliser le dihydrogène et le dioxygène produits pour réaliser **une pile à combustible**.

☞ Compléter la chaîne énergétique modélisant ces deux étapes (ci-dessous) :



Pour réaliser une pile à combustible, vous disposez du matériel suivant :

- 1 générateur de tension 6V
- 2 multimètres
- Des fils de connexion + 4 pinces crocodile
- 1 moteur et/ou une résistance de  $12 \Omega$
- 1 bécher de 250 mL (large).
- 2 lavettes en acier inoxydable
- 1 bande de papier filtre (34 x 7,5 cm)
- 1 spatule
- eau distillée
- Solution aqueuse de sulfate de sodium ( $2 \text{Na}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ ) à  $60 \text{g.L}^{-1}$ .

☒ **Compléter le tableau suivant :**

Vous pouvez vous aider de la vidéo suivante : <https://youtu.be/7ZzVwI5zwY0>

Pile à combustible PEMFC		Pile à combustible du TP
Electrodes en platine		
Electrolyte (membrane en Nafion)	Rôle de séparation des électrodes	
	Rôle de conduction des ions	

## II - 2. Production de dihydrogène et dioxygène par électrolyse de l'eau

Après validation du tableau précédent, demander le protocole de cette partie au professeur.

☒ **Le mettre en œuvre, tout en notant vos observations.**

**Soyez précis : noter vos observations qualitatives comme quantitatives (notamment les valeurs indiquées par les appareils de mesure). Un questionnaire vous sera distribué à la fin de cette partie, une fois que vous aurez terminé cette expérience.**

## II - 3. Pile à combustible

Grâce à l'électrolyse de l'eau, le dihydrogène et du dioxygène produits sont piégés dans les interstices des lavettes. Ceci vous permet donc de réaliser une pile à combustible qui pourra alimenter un récepteur électrique.

☒ **Répondre aux questions 1 à 6 de l'annexe 3 sur les piles.**

Les deux grandeurs caractéristiques de cette pile sont :

- sa **f.e.m.** : elle nous permettra de choisir les récepteurs susceptibles d'être alimentés par cette pile.
- son **rendement** : le rapport de l'énergie fournie par la pile sur l'énergie nécessaire pour la charger.

☒ **En vous aidant des annexes 1 et 2, proposer un protocole permettant de déterminer expérimentalement ces grandeurs physiques. Après validation du protocole, le mettre en œuvre.**

☒ **Rédiger un compte-rendu de vos mesures, en les commentant.**

**En particulier, commenter le rendement obtenu et proposer des explications aux pertes observées.**

En conclusion, visionnez à nouveau la vidéo suivante qui reprend le fonctionnement d'une pile à combustible : <https://youtu.be/7ZzVwI5zwY0>

## Annexe 1 : Définitions

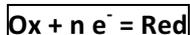
**Pile-accumulateur-batterie** : On s'intéresse donc ici à des générateurs électriques qui convertissent de l'énergie chimique en énergie électrique. En général, on appelle pile, un générateur qui n'est pas rechargeable, il est donc jeté lorsqu'il est usé. Un accumulateur ou une batterie sont eux rechargeables.

**Oxydant** : Une espèce chimique capable de gagner un ou plusieurs électrons

**Réducteur** : Une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons

L'oxydant et le réducteur d'une même demi-équation forment un **couple Oxydant/Réducteur ou Ox/Red**.

Ils ont liés par une *demi-équation du type* :



L'équation de réaction globale est obtenue par combinaison linéaire de deux demi-équations.

**Oxydation** : Réaction qui forme un oxydant

**Réduction** : Réaction qui forme un réducteur

**f.e.m (force électromotrice)** : différence de potentiel (tension) entre les deux électrodes de la pile, lorsque celle-ci ne débite aucun courant électrique.

**Electrode** : conducteur électrique

**Anode** : électrode sur laquelle a lieu une oxydation

**Cathode** : électrode sur laquelle a lieu une réduction

## Annexe 2 : Energie, puissance, grandeurs mesurables en électricité

### Utilisation d'un voltmètre

Un voltmètre permet de mesurer la tension aux bornes d'un dipôle, exprimée en volt (V).

Il se branche en dérivation aux bornes du dipôle. Les bornes utilisées sont la borne COM et la borne V.

**Méthode** :

- brancher deux fils sur les bornes COM et V du multimètre
- brancher ces fils aux bornes du dipôle, sans modifier le circuit.
- la borne COM est branchée du côté le plus proche de la borne négative du générateur.
- la borne V est branchée du côté le plus proche de la borne positive du générateur.
- placer le sélecteur sur Volt (tension continue : DC) en prenant soin de choisir le calibre adapté.

### Utilisation d'un ampèremètre

Un ampèremètre permet de mesurer l'intensité du courant traversant un dipôle, exprimée en ampère (A).

Il se branche en série dans la même branche du circuit que le dipôle. Les bornes utilisées sont la borne COM et la borne A (ou mA).

**Méthode** :

- placer le sélecteur sur le plus grand calibre (ex : 10 A)
- brancher deux fils sur les bornes COM et A du multimètre.
- enlever un des fils du circuit, lié au dipôle.
- remplacer ce fil par le multimètre et ses deux fils.
- la borne COM est branchée du côté le plus proche de la borne négative du générateur.
- la borne V est branchée du côté le plus proche de la borne positive du générateur.
- si la valeur affichée est trop faible, baisser progressivement le calibre (passer de la borne A à mA).

**ATTENTION : Respecter les calibres sous peine de griller les fusibles des ampèremètres !**

### Formules utiles :

Calcul de la puissance électrique :  $P = U \cdot I$  avec  $P$  : puissance en watt (W)  
 $U$  : tension en volt (V)  
 $I$  : intensité du courant en ampère (A)

Lien entre puissance et énergie :

Lorsque la puissance est constante, on peut utiliser la relation suivante :

$\Delta E = P \cdot \Delta t$  avec  $\Delta E$  : énergie en joule (J)  
 $P$  : puissance en watt (W)  
 $\Delta t$  : durée en seconde (s)

Si la puissance n'est pas constante, la valeur de l'énergie (en joule) correspond à l'aire sous la courbe représentant l'évolution de la puissance (en watt) en fonction du temps (en seconde).

## Annexe 3 : Présentation de quelques piles « historiques » et Rappels.



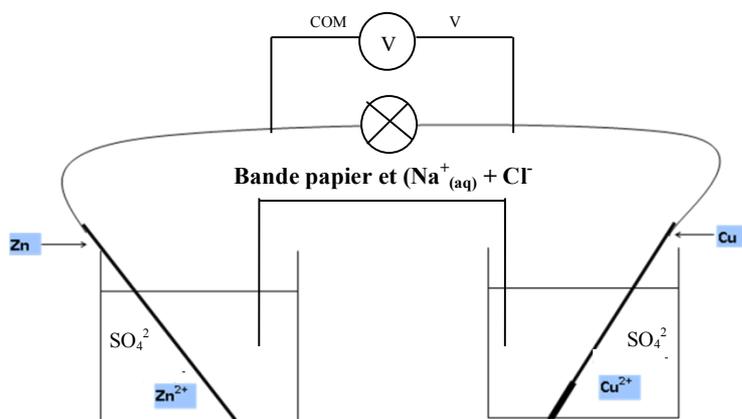
### La pile Volta

Le mot « pile » vient de l'invention en 1800 d'un assemblage de rondelles de zinc avec des rondelles de carton imbibées d'une solution saline, dans cet ordre sur une baguette de bois. Alessandro Volta, puisque c'était lui, constata en touchant les deux extrémités de la pile formée qu'il ressentait une petite décharge électrique ; deux fils métalliques en contact avec le haut et le bas montraient, quand on les rapprochait, une petite étincelle.

### La pile Daniell

Créée par John Daniell en 1836, la pile Daniell a été utilisée au tout début des télégraphes électriques.

Elle est constituée de deux compartiments, appelés demi-piles, contenant un conducteur électrique (électrode) et une solution contenant des ions (électrolyte). Ces deux compartiments sont reliés par une jonction permettant le passage des ions (pont salin). Si les concentrations molaires des solutions sont égales à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , la f.e.m de cette pile, mesurée grâce au voltmètre (schéma ci-dessous) est égale à 1,1 V.



1- Sur ce schéma représenter le sens conventionnel du courant électrique ainsi que le sens de déplacement des porteurs de charge (électrons et ions).

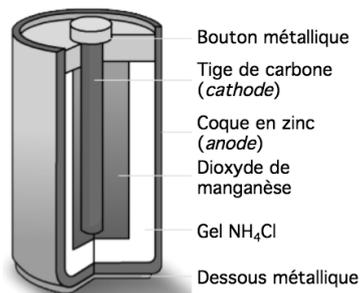
2- Choisir parmi les demi-équations suivantes celles qui ont lieu aux électrodes :



3- Identifier l'anode et la cathode.

4- Quel est l'intérêt du pont salin ?

### La pile Leclanché (pile saline)



La nécessité d'utiliser des solutions rend la pile Daniell peu pratique pour les utilisations portables. Ce sont donc les piles sèches qui ont été largement utilisées, telle la pile Leclanché.

C'est la majorité des piles actuelles jetables : on estime que les français en consomment plus de 600 millions par an.

En plus du fait qu'elle soit jetable, la pile saline présente l'inconvénient de ne pas se conserver dans le temps. En effet, la coque en zinc peut se corroder et la pile peut fuir.

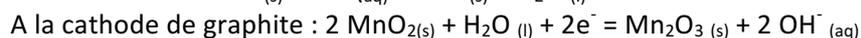
5- Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu à l'anode, sachant que le couple mis en jeu est  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$ .

6- Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu à la cathode, sachant que le couple mis en jeu est  $\text{MnO}_{2(\text{s})} / \text{MnO}(\text{OH})_{(\text{s})}$  et que des ions hydrogène font partie de cette demi-équation.

### La pile alcaline

Elle est proche de la pile la saline mais peut produire une tension et une puissance plus élevées.

Les équations à ces électrodes sont :



## Les accumulateurs ou batteries

### *La batterie au plomb*

Ces générateurs ont un fonctionnement réversible. Jusqu'à ces dernières années, la batterie la plus commune était la batterie au plomb, inventée par Gaston Planté en 1859.

La réaction lors de la transformation d'énergie chimique en énergie électrique est la suivante :



Lorsque les réactifs sont consommés, la batterie est déchargée. Pour la recharger, il faut réaliser la réaction inverse. Celle-ci n'étant pas spontanée, elle nécessite de l'énergie, apportée sous forme électrique.

Ces batteries, très présentes dans les automobiles, présentent un inconvénient majeur : leur poids élevé, incompatible avec des usages pour de petits appareils électroniques.

### *Les batteries nickel-hydrure ou batterie au lithium*

Ces batteries sont beaucoup plus légères et possèdent une grande densité d'énergie (il s'agit de l'énergie disponible divisée par la masse de la batterie).

---

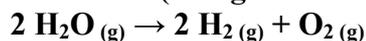
## **Annexe 4 : Calcul d'énergie molaire de réaction** (Pour aller plus loin)

Sachant que « L'énergie de liaison A-B, notée  $D_{A-B}$ , est l'énergie qu'il faut **fournir** à **une mole de molécule AB** prise à l'état **gazeux** à 25° C, pour **dissocier** ses atomes (casser la liaison) et obtenir **une mole de A** et **une mole de B** à l'état **gazeux** à 25° C. »

Et que :

Liaison	Energie de liaison (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
H—H	432
O—H	462
O=O	493

✎ Calculer l'énergie molaire de la réaction suivante (énergie molaire à fournir pour que la réaction ait lieu) :



Cependant, dans l'électrolyse, l'eau est sous forme liquide, il faut donc tenir compte de l'énergie de vaporisation de l'eau. L'énergie massique de vaporisation (à 25°C) de l'eau est  $L_{\text{vap}} = 2438 \text{ kJ/kg}$ .

✎ Calculer alors l'énergie molaire de la réaction suivante :  $2 \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow 2 \text{H}_2 \text{(g)} + \text{O}_2 \text{(g)}$

**Protocole de l'électrolyse de l'eau**

- Dans un bécher de 250 mL, placer deux lavettes en inox séparées par une feuille de papier filtre repliée sur elle-même (3 plis).

*A vérifier :*

**Les deux lavettes ne sont pas être en contact entre elles.**

**Le papier filtre doit toucher le fond et les bords du bécher et dépasser du bécher d'environ 1 cm en hauteur.**

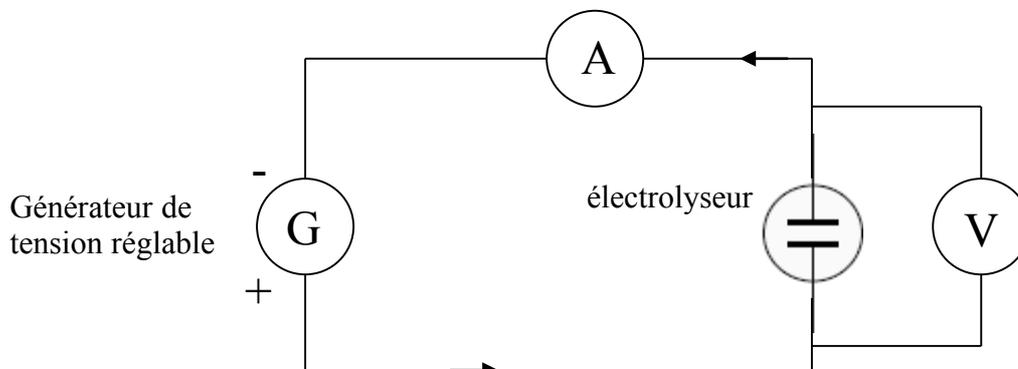
- Ajouter de la solution de sulfate de sodium à  $60 \text{ g.L}^{-1}$  jusqu'à environ 1 cm du haut du bécher.
- Ajouter quelques gouttes de bleu de bromothymol (BBT) au niveau de chaque lavette.

*Le dispositif ainsi préparé sera l'électrolyseur.*

*Pour pouvoir régler la tension  $U$  aux bornes de cet électrolyseur, nous allons utiliser un générateur de tension réglable.*

- Régler une tension d'alimentation  $U$  d'environ 5 V.
- Réaliser le montage suivant en vous aidant de l'annexe 2 si nécessaire.

L'électrolyseur est relié au circuit par des pinces crocodile pincées sur chacune des lavettes.



**Attention :**

**Au cours du fonctionnement, ne pas toucher les pinces crocodile.**

**Le courant électrique parcourant ce circuit peut être important et dangereux.**

- Mettre en route le générateur de tension et lancer le chronomètre.
- Durant l'expérience, contrôler et noter la valeur de la tension  $U$  et de l'intensité  $I = 1$  à 2 A.
- Au bout de 5 minutes, éteindre le générateur pour arrêter l'expérience.
- Déconnecter le circuit et mesurer la tension aux bornes de l'électrolyseur.

## **Annexe 6**

(à distribuer à la fin de la partie II.2. Electrolyse)

Répondre aux questions suivantes à l'aide des notes prises sur votre cahier de laboratoire et des définitions de l'annexe 1 si nécessaire.

Informations sur le bleu de bromothymol (BBT)

*Le BBT est un indicateur coloré de pH.*

*Il prend une couleur jaune en milieu acide (pH faible, concentration en ion  $H^+$  élevée).*

*Il prend une couleur bleue en milieu basique (pH élevé, concentration en ion  $H^+$  faible).*

☒ **Qu'avez-vous observé à l'électrode reliée à la borne positive du générateur ? (couleurs, effervescence ?)**

**Et à l'électrode reliée à la borne négative ?**

☒ **En déduire des informations concernant les produits/réactifs des réactions ayant lieu à la surface de chacune des électrodes.**

☒ **Ecrire les demi-équations correspondant aux deux électrodes, sachant que les couples mis en jeu sont les suivants :  $O_2$  (g) /  $H_2O$  (l) et  $H^+$  (aq) /  $H_2$  (g)**

☒ **Retrouver l'équation globale de l'électrolyse en combinant ces deux demi-équations.**

☒ **Quelle lavette est une anode, quelle lavette est une cathode ?**

☒ **Quel est l'intérêt des lavettes par rapport à des plaques ou à des tiges métalliques ?**

☒ **Faire un schéma légendé de l'expérience lorsque l'électrolyseur est en fonctionnement.**

☒ **Proposer des améliorations au protocole proposé.**