Le dihydrogène, un vecteur d'énergie verte

Nous nous intéresserons dans cette première partie au couplage entre une pile à combustible et un électrolyseur (document 1). L'étude de ce système combiné a pour objectif d'appréhender les problématiques de production et d'utilisation du dihydrogène comme source d'énergie.

Étude d'un dispositif expérimental de laboratoire

1. Écrire les demi-équations de réaction associées aux couples ($H^+_{(aq)}$ /$H_{2(g)}$) et ($O_{2(g)}$/$H_2O_{(l)}$).

Solution: La demi-équation associée au couple ($H^+_{(aq)}$ /$H_{2(g)}$) est :

$$(1)\ H_2 = 2\ H^+ + 2\ e^-.$$

La demi-équation associée au couple ($O_{2(g)}$/$H_2O_{(l)}$) est :

$$(2)\ 2\ H_2O = O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^-.$$

2. Écrire l'équation de réaction associée au fonctionnement de la pile à combustible et celle associée au fonctionnement de l'électrolyseur. À partir du document 1, déduire quel composé joue le rôle de comburant pour la pile ? de combustible ?

Solution: L'équation de réaction associée au fonctionnement de la pile à combustible est :

$$\text{(Bilan pile)} :\ 2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O.$$

Le fonctionnement de l'électrolyseur correspond à la réaction inverse :

$$\text{(Bilan electrolyseur)}\ 2\ H_2O = 2\ H_2 + O_2.$$

Dans la pile, le dihydrogène H_2 est oxydé, l'électrode correspondante est donc l'anode et le dihydrogène joue le rôle de combustible.

Dans la pile, le dioxygène O_2 est réduit, l'électrode associée est donc la cathode et le dioxygène jour le rôle de comburant.

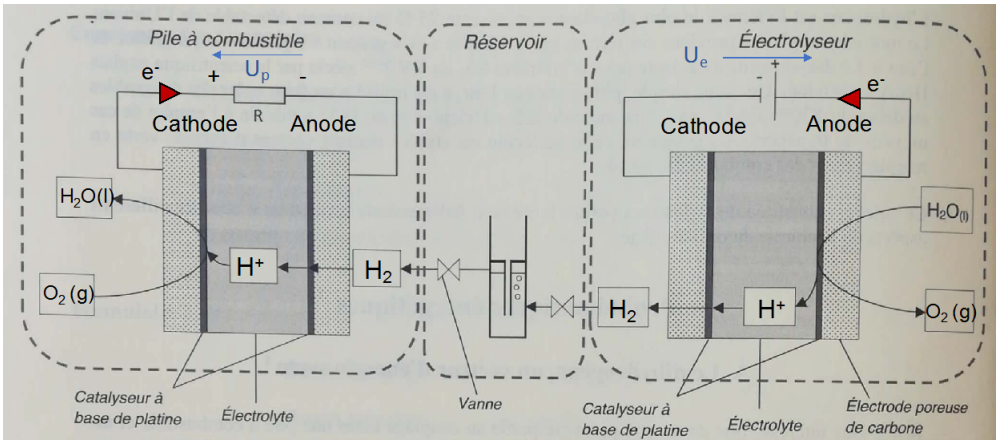
3. Compléter le schéma du dispositif présenté dans le document 1 en indiquant :
   - les espèces réagissant aux électrodes ;

• la polarité de chaque électrode tout en précisant si elle joue le rôle de cathode ou d'anode ;

• la nature des porteurs de charge dans les électrolytes ainsi que la nature et le sens de circulation des porteurs de charge dans les fils électriques ;

• les tensions (notées Ue et Up respectivement pour l'électrolyseur et la pile) aux bornes de la résistance (convention récepteur) et du générateur (convention générateur).

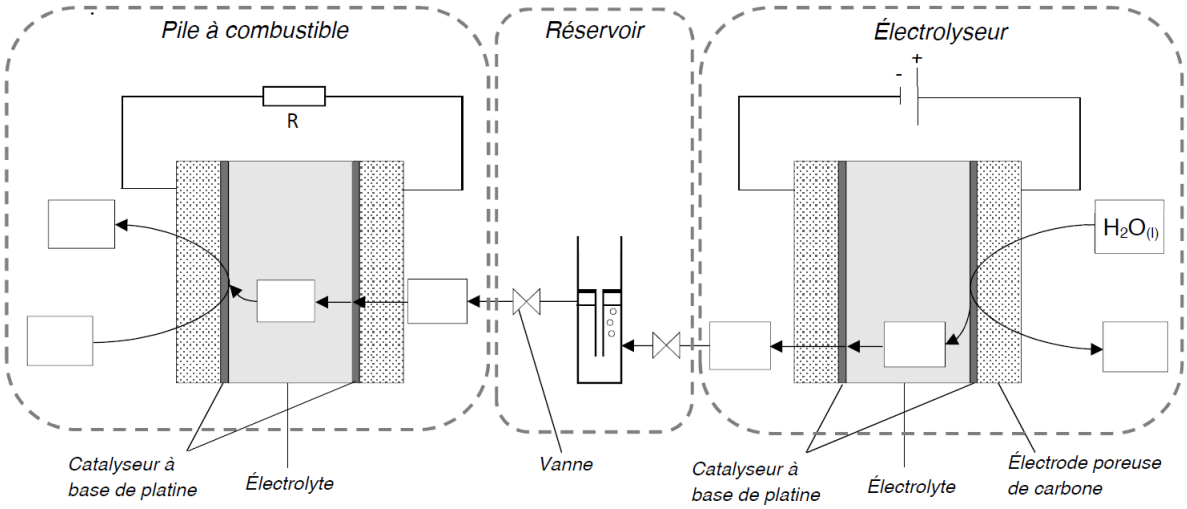
Solution:



Document 1

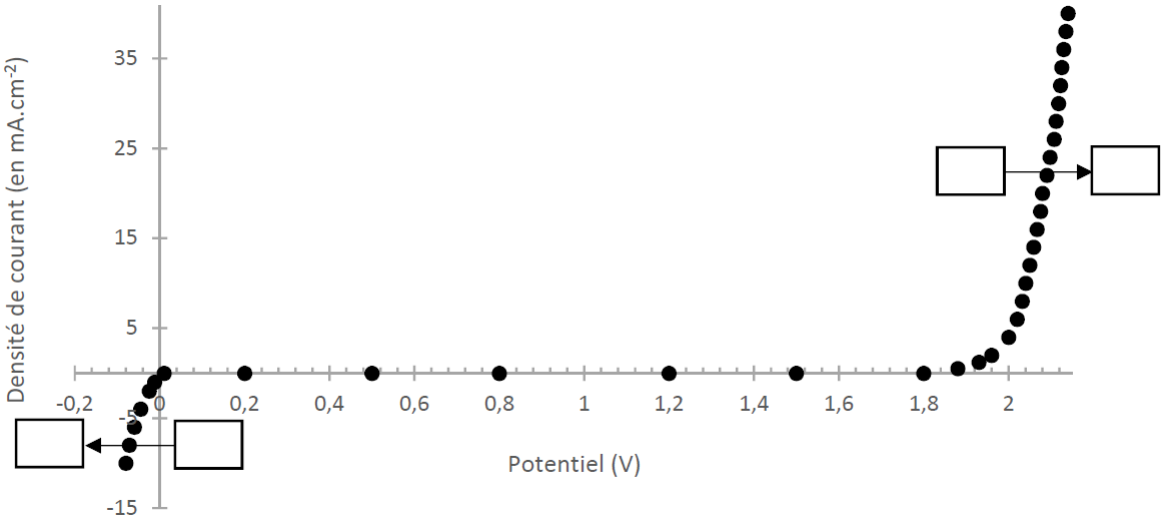
Le système expérimental étudié est composé d'une cellule d'électrolyse alimentant en continu une pile à combustible en dihydrogène. Une telle pile peut donc, en théorie, fonctionner indéfiniment tant que l'on apporte le combustible à l'anode et le comburant à la cathode. Ci-après un schéma simplifié du dispositif. Les deux cellules électrochimiques sont séparées par un réservoir à eau à deux compartiments permettant de réguler, à l'aide de vannes, le flux de dihydrogène envoyé vers la pile. Elles possèdent toutes les deux comme électrolyte une membrane polymère échangeuse de protons appelée communément PEM (Proton Exchange Transfert).

La pile fonctionne en respiration : le dioxygène provient de l'air qui est en contact direct avec la cathode par le biais de perforations pratiquées dans le châssis côté cathodique. Le compartiment anodique est équipé d'un diffuseur poreux pour permettre au dihydrogène de se répartir uniformément sur toute la surface de l'anode.



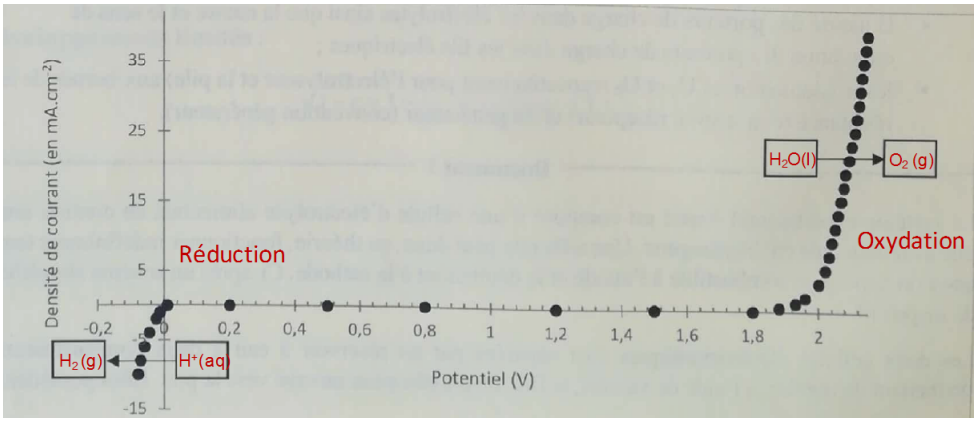
Étude spécifique de la cellule d'électrolyse

La courbe courant-potentiel de fonctionnement de la cellule d'électrolyse du dispositif expérimental est donnée ci-dessous. Les réactions d'oxydation et de réduction ont lieu à l'interface électrolyte/catalyseur au Pt.



4. Justifier l'allure de la courbe courant-potentiel en recopiant et complétant la courbe courant-potentiel . Préciser pourquoi on n'observe pas de plateau de diffusion pour les espèces électroactives.

Solution:



L'espère électroactive étant le solvant (H_2O pour la branche d'oxydation et H^+ pour la branche de réduction), il n'y a pas de palier de diffusion observé car le transfert de matière ne devient jamais limitant.

5. Déterminer numériquement la constante d'équilibre $K_e(298K)$ associée à la réaction de fonctionnement de l'électrolyseur à température ambiante. Justifier la nécessité d'imposer une tension U_e entre les électrodes à l'aide d'un générateur de tension.

Solution: Les combinaisons d'équations sont :

$$\text{(Bilan electrolyseur)} = (2) - 2.(1).$$

On a donc les combinaisons de grandeurs de réaction suivantes :

$$\Delta_r G^o = \Delta_r G_2^o - 2.\Delta_r G_1^o$$

On a donc :

$$-R.T.ln(K_e) = 4.F.E_2^o - 2.2.F.E_1^o$$

Finalement :

$$K_e = 10^{-82}$$

La constante d'équilibre K_e est inférieure à 1, donc la réaction est thermodynamiquement défavorable aux produits. Il faut donc imposer une tension entre les électrodes pour permettre à la réaction d'avoir lieu.

6. Déterminer graphiquement la tension minimale U_e à appliquer pour observer la formation de dihydrogène.

Solution: Par lecture graphique, on trouve $U_e = 2,1$ V.

Données numériques

Données numériques générales

Constante universelle des gaz parfaits : R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Unité de pression : 1 bar = 10^5 Pa

Masses molaires atomiques (en $g.mol^{-1}$) :

H	C	N	O
1,0	12,0	14,0	16,0

Données électrochimiques

Constante de Faraday : F = 96 485 $C.mol^{-1}$

$\alpha = \frac{RT\ln(10)}{F} \approx 0,06$ V à 298 K

Potentiels standard à 298 K et pH = 0 :

Couple Oxydant/Réducteur	$O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$	$H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$
E° (en V)	1,23	0,00