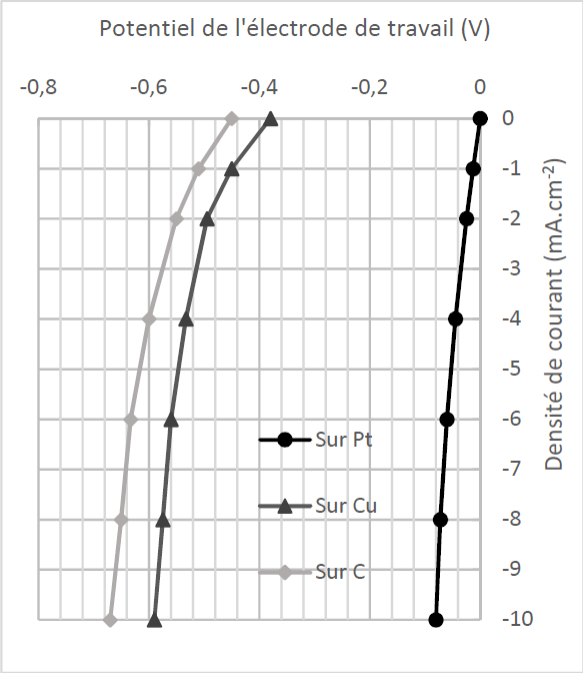
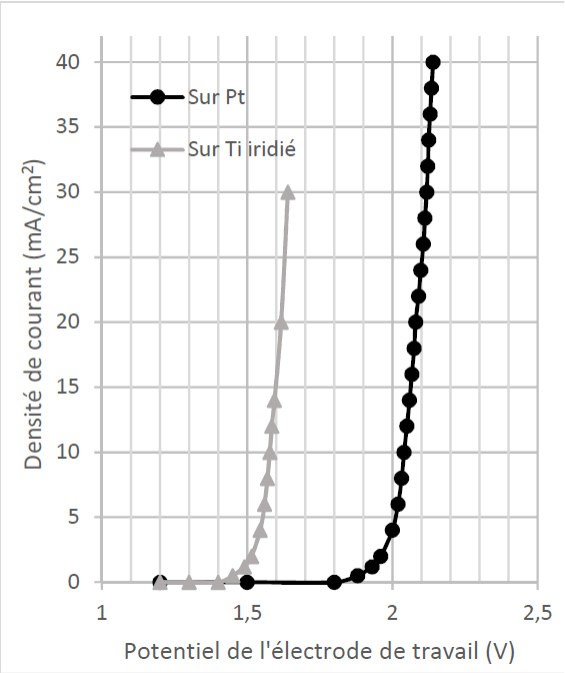
Electrolyse de l'eau

La tension U_e à appliquer pour une électrolyse de l'eau étant relativement importante, des expériences ont été menées afin d'optimiser ce process. Des courbes courant-potentiel ont ainsi été tracées pour plusieurs électrodes de travail de nature différente. Les courbes ont été obtenues dans l'acide chlorhydrique 1 mol.L^{-1} (qui simule la membrane échangeuse de protons) grâce à un potentiostat et en utilisant un montage électrochimique classique à trois électrodes : une électrode de travail (platine, cuivre, carbone ou titane iridié), une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et une contre électrode en platine.





On définit les surpotentiels $\eta = E - E_{eq}$ avec E le potentiel de l'électrode de travail et E_{eq} le potentiel d'équilibre du couple Ox/Red impliqué.

1. Donner l'expression littérale de $E_{eq}(H^+/H_2)$ puis calculer sa valeur numérique sachant qu'au cours de l'expérience on suppose que la pression partielle en dihydrogène à la surface de l'électrode de travail est $P(H_2) = 1,0$ bar.

Solution: On utilise la formule de Nernst :

$$E_eq = E^o + \frac{0,06}{2} log(\frac{[H^+]^2.P^o}{c^{o2}.P_{H2}}) = O \text{ V}.$$

2. En déduire les surtensions seuils cathodiques η_c pour chacune des trois électrodes (Pt, Cu et C) et proposer un matériau pour la cathode et un matériau pour l'anode permettant

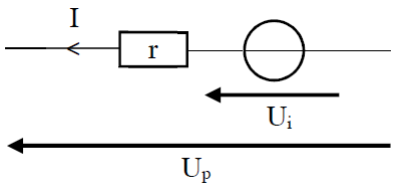
de minimiser la tension U_e (et donc l'énergie) à appliquer pour observer la formation de dihydrogène.

Solution: Par lecture graphique sur le document 3, on trouve que les surtensions cathodiques suivantes : $\eta_(C, Pt) = 0$ V ; $\eta_(C, Cu) = -0,38$ V ; $\eta_(C, C) = -0,42$ V

Pour la cathode, il vaut mieux choisir du platine, qui présente une surtension nulle. Pour l'anode, on voit que la surtension anodique est plus faible sur le titane iridié que sur le platine. Il vaut mieux choisir une électrode de titane iridié pour l'anode.

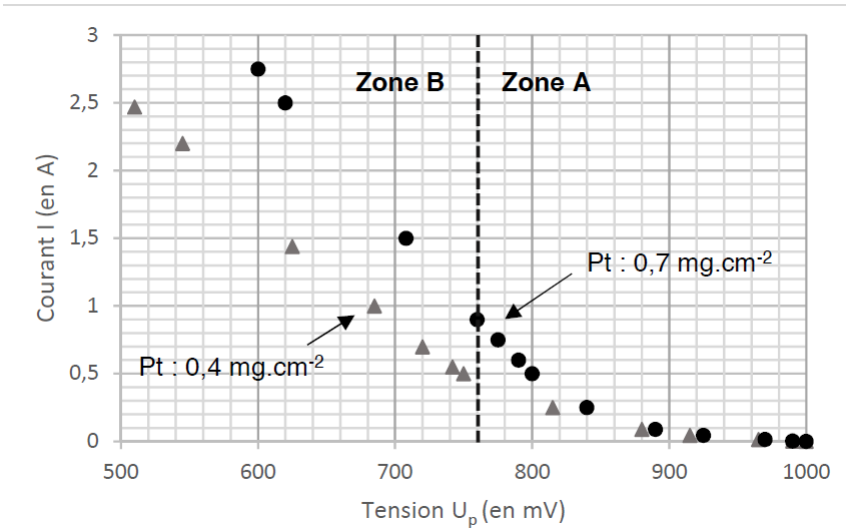
Étude spécifique de la pile à combustible

Une pile peut être modélisée par une source non idéale de tension suivant le modèle de Thévenin.



La tension réelle débitée par la pile s'exprime suivant la relation $U_p = U_i - r.I$ avec U_i la tension débitée par la pile si cette dernière était idéale, r la résistance interne et I le courant débité par la pile.

Des courbes courant-tension ont été tracées pour pouvoir étudier les caractéristiques internes de la pile à combustible et l'optimiser.



Les courbes courant-tension ont été obtenues avec une pile en respiration de 25 cm^2 en faisant varier la résistance$R$ du circuit de décharge. Les deux courbes correspondent à deux assemblages membrane-électrodes qui diffèrent par la quantité de platine présente dans les couches catalytiques (0,7 mg/cm^2 ou 0,4 mg/cm^2). Pour cette expérience, le débit volumique de dihydrogène était de 30 cm^3.min^{-1}.

3. D'après la courbe, dans quelle zone (A ou B) la pile étudiée peut-elle être considérée comme une source non idéale de tension suivant le modèle de Thévenin ? En déduire graphiquement la résistance interne des deux dispositifs (Pt : 0,4 mg.cm^{-2} et Pt : 0,7 mg.cm^{-2}) étudiés en expliquant succinctement la méthode. Justifier quel assemblage membrane-électrodes est énergétiquement plus intéressant à utiliser.

Solution: La pile étudiée suit le modèle de Thévenin dans la zone B du diagramme. On détermine graphiquement les résistances des deux systèmes.

Pour le dispositif (Pt : 0,4 mg.cm^{-2}), on a :

$$R = -\frac{2,5 - 0,5}{500 - 740} = 8,3.10^{(} - 3)\ \Omega.$$

Pour le dispositif (Pt : 0,7 mg.cm^{-2}), on a :

$$R = -\frac{2,75 - 0,9}{600 - 760} = 1,2.10^{(} - 2)\ \Omega.$$

C'est le dispositif (Pt : 0,4 mg.cm^{-2}) qui a la résistance la plus faible et qui sera donc le plus intéressant énergétiquement à utiliser.

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