

## 1 Qu'est-ce qu'une PAC (pile à combustible) ?

### 1.1 Le contexte des piles à combustible

L'avènement des piles à combustible dans la dernière partie du XX<sup>e</sup> siècle s'inscrit dans une évolution globale de la production d'énergie au travers des siècles dictée par trois grandes contraintes :

1. la recherche d'un vecteur énergétique unique et généralisée facilement convertible en d'autres formes d'énergie plus apte à répondre aux divers besoins de l'homme (transport, chauffage, communications) ;
2. la recherche d'une diversification des énergies primaires pour limiter les dépendances énergétiques en particulier vis à vis des énergies fossiles (pétrole, gaz) ;
3. la contrainte environnementale, elle-même déclinable en deux sous contraintes :
  - la limitation des émissions polluantes à durée de vie courte (pollution locale : CO, NO<sub>x</sub>, HC, particules...);
  - la limitation des émissions de polluants à durée de vie longue et en particulier ceux à effet de serre (pollution globale).

L'électricité est le candidat retenu en réponse à ces contraintes : facile à mettre en œuvre et à transporter (avec des pertes), mais difficile à stocker.

Une des solutions combinant satisfaction des besoins en énergie électrique tout en limitant la pollution est la pile à combustible. Le stockage est le combustible dihydrogène, le convertisseur est la pile à combustible elle-même.

### 1.2 Principe de fonctionnement

Une pile à combustible est un convertisseur d'énergie. Elle transforme directement et de façon continue de l'énergie chimique en énergie électrique, à partir de la réaction chimique entre le dioxygène O<sub>2</sub> et le dihydrogène H<sub>2</sub> (réaction inverse de l'électrolyse de l'eau).

Contrairement aux piles traditionnelles ou aux « batteries », l'énergie n'est donc pas stockée dans le volume fini de la pile lui-même mais dans des réservoirs de gaz continuellement renouvelables. Le flux d'énergie délivré par la pile à combustible est contrôlé par la circulation du gaz combustible (le dihydrogène H<sub>2</sub>) et l'oxydant (le dioxygène O<sub>2</sub> qui est le comburant).

### 1.3 Cas particulier d'une PAC PEMFC (schéma)

La réaction chimique a lieu dans une cellule qui incorpore les éléments suivants :

- deux circuits d'arrivée des gaz H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>
- deux couches de diffusion ;
- une membrane recouverte sur chaque face de zones actives, elles-mêmes reliées aux électrodes.

La membrane permet de séparer les deux gaz et ainsi d'éviter la réaction de combustion directe, en ne laissant passer que les ions H<sup>+</sup>. Les électrons captés par l'oxydant (O<sub>2</sub>) ou cédés par le réducteur (H<sub>2</sub>) sont récupérés par les électrodes et acheminés dans le circuit électrique extérieur.

Le rendement d'une PAC est entre 40 % et 60 %.

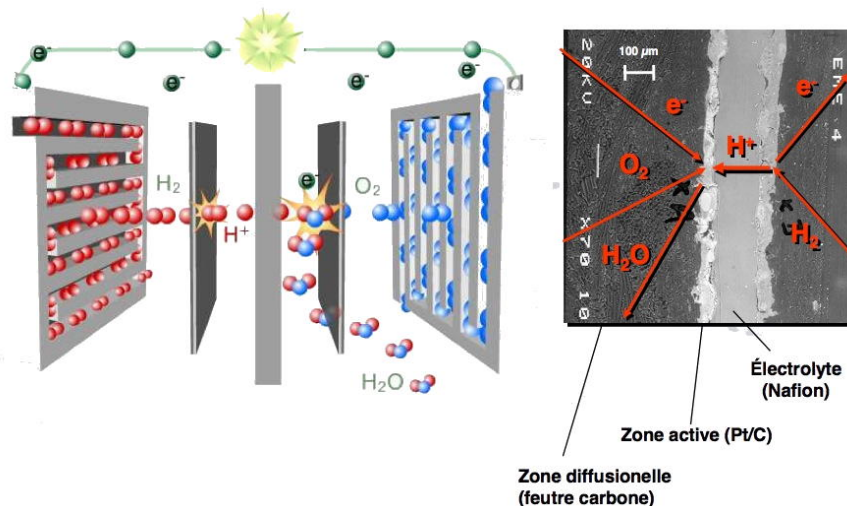


FIG. 1 – Schéma de principe d'une PAC.

## 1.4 Applications des piles à combustible

Les applications vont des appareils mobiles avec les mini-PAC pour les téléphones portables, aux modèles stationnaires visant à produire de l'énergie à zéro émission en gaz à effet de serre, en passant par le transport (quelques véhicules disponibles chez Mercedes, y inclus pour des bus).

En général une PAC est associée à une centrale photovoltaïque qui fournit l'énergie nécessaire à l'électrolyse.

## 1.5 Efficacité et coût

Les constructeurs annoncent que les piles convenablement alimentées peuvent fournir un courant de 0,8 A par  $\text{cm}^2$  de membrane avec une tension de 0,7 V ; avec un rendement entre 50 % et 80 % !

Actuellement les piles restent coûteuses, la membrane est à 700 € le  $\text{m}^2$ . Il faut également du platine (catalyseur) sur la surface de l'électrode (environ 0,2 g pour  $10 \text{ cm}^2$  d'électrode).

# 2 Comment optimiser et gérer notre utilisation de l'énergie électrique ?

## 2.1 Le stockage de l'électricité

Le stockage de l'énergie électrique n'est pas possible ..... : il faut la transformer en une énergie différente (mécanique, électrochimique...) stockable, puis opérer une seconde transformation pour la convertir à nouveau sous sa forme initiale. Quelles sont les technologies qui permettent ce stockage ?

**Les accumulateurs** Les accumulateurs sont des « piles ..... ».

La technologie des accumulateurs « Lithium ion » actuellement utilisés dans les téléphones portables, les ordinateurs et le petit électroménager, a été conçue pour la jeep lunaire des missions « Apollo » voilà cinquante ans.



FIG. 2 – La jeep lunaire d'Apollo 11.

La densité d'énergie de ces accumulateurs de nouvelle génération peut atteindre  $300 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ , à comparer aux  $50 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  des accumulateurs au plomb des voitures (les « batteries », car ce sont six éléments de 2 V mis en

série pour donner 12 V).

*Nota bene :* densité d'énergie du pétrole brut :  $12 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$  !

**Les piles à combustible** On trouve actuellement dans le commerce des petites piles à combustible avec un châssis transparent pour l'éducation et l'idéologie écologique pour environ 50 €. Elles sont réversibles et peuvent servir d'électrolyseur avec de l'eau distillée.

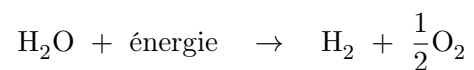


FIG. 3 – Dispositif expérimental de la pile à combustible réversible.

Lorsqu'elle se recharge, par électrolyse de l'eau, la pile à combustible convertit de l'énergie ..... en énergie ..... Pour cette recharge, un source « intermittente » comme l'énergie solaire peut être utilisée.

Nous allons dans un premier temps produire du dihydrogène et du dioxygène par électrolyse. L'alimentation de l'électrolyseur pourrait être assurée par des cellules photovoltaïques si l'on souhaite une électricité *décarbonée*.

La réaction lors de la charge est :



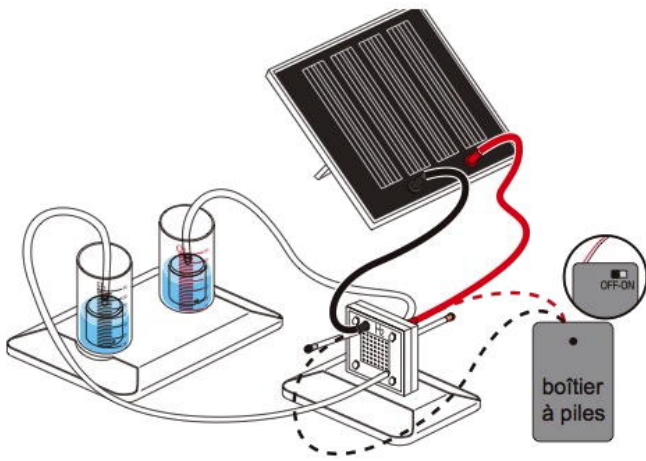


FIG. 4 – Charge de la pile à combustible.

- Sur votre compte-rendu : durée de l'électrolyse, intensité du courant électrique et le volume de dihydrogène produit.
- Calculer la quantité de dihydrogène correspondante et en déduire le rendement de l'électrolyse.

Lorsqu'elle se décharge, la pile à combustible convertit de l'énergie ..... en énergie ..... . Le combustible peut être du dihydrogène, qui réagit avec le dioxygène de l'air (en présence d'un catalyseur comme le platine).

Le dihydrogène et le dioxygène produits en première partie sont envoyés vers les membranes d'une pile à combustible. La pile alimente un petit moteur à courant continu.

La réaction lors de la décharge est :

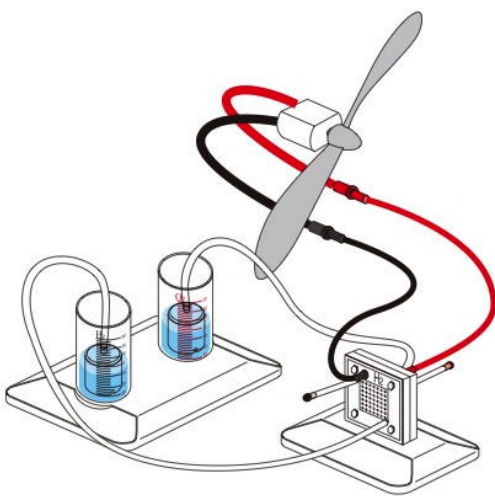
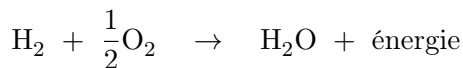


FIG. 5 – Décharge de la pile à combustible.



FIG. 6 – Dispositif expérimental de de décharge (pour la PAC non réversible).

- Sur votre compte-rendu : durée de la décharge, intensité du courant électrique et le volume de dihydrogène consommé.
- Calculer la quantité de dihydrogène correspondante et en déduire le rendement de la décharge.
- Conclure sur les applications possibles d'un tel dispositif.

Ainsi on remarque qu'un accumulateur est ..... , contrairement à une simple pile, qu'il faut recycler une fois déchargée.

Le développement des piles à combustible pour les automobiles passe par la maîtrise du ..... du dihydrogène.

**Les lacs et les barrages** permettent de stocker de l'énergie. Ce sont les STEP, Stations de Transfer d'Énergie par Pompage, des dispositifs de stockage massifs.

Voici l'exemple du barrage de Grand-Maison, qui comporte un bassin supérieur à 1700 m d'altitude, et un lac inférieur à 770 m d'altitude.

Cette centrale électrique a une puissance de 1800 MW. Elle peut fonctionner de deux façons :

- ..... d'électricité en turbinant normalement l'eau provenant de l'amont ;
- ..... d'énergie en inversant le fonctionnement des turbines et en pompant l'eau de l'aval vers la retenue en amont.

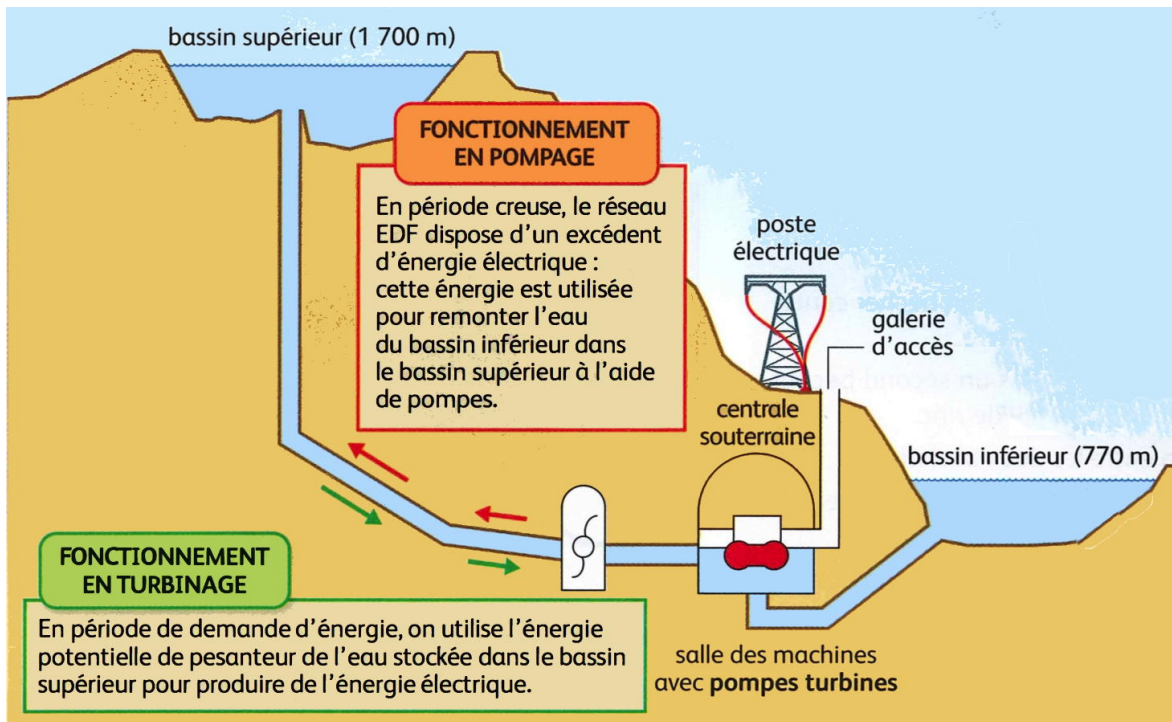


FIG. 7 – Schéma de principe du barrage de Grand-Maison.

## 2.2 Stocker permet de gérer les pics de demande d'électricité

Voici en figure 8 une courbe représentant la puissance électrique consommée en France lors d'une journée ensoleillée en hiver.

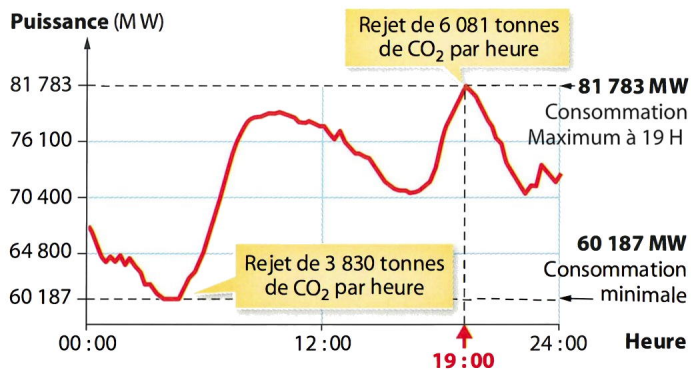


FIG. 8 – Évolution de la puissance consommée sur une journée.

Sur le réseau électrique, production et consommation doivent être ..... à tout instant, pour éviter les délestages (ruptures d'alimentation). Les centrales prioritairement utilisées pour répondre à la demande sont celles dont le coût de fonctionnement est le plus faible.

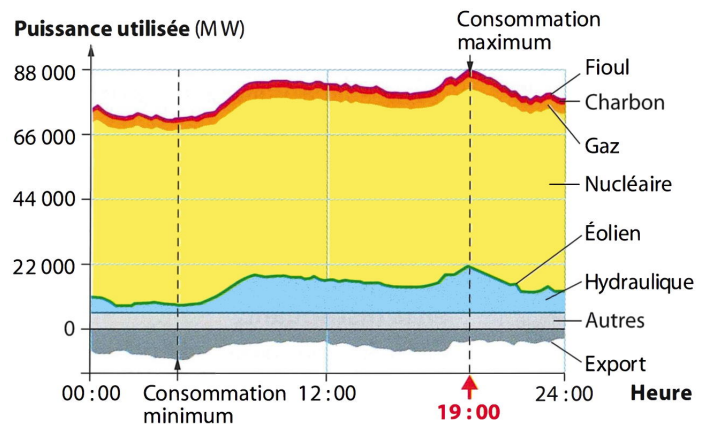


FIG. 9 – Puissance produite par filière, sur une journée.

Ainsi, stocker l'énergie permet de diversifier le bouquet énergétique en aidant à s'intégrer les ..... , tout en diminuant l'utilisation des .....

## 2.3 Les inconvénients d'un stockage de l'électricité

Toutes ces technologies de stockage présentent des ..... : leur coût, éventuellement leur faible capacité de stockage (accumulateurs) ou leur empreinte au sol (STEP), leur aspect polluant (acides et plomb dans les accumulateurs), etc.

### 3 Correction du TP de Spécialité n° 19 – Électrolyse de l'eau

- a. La teinte de la solution contenue dans le tube 1 passe du vert au bleu, celle contenue dans le tube 2 du vert au jaune.

Les volumes de gaz sont dans un facteur deux : double dans le tube 1 par rapport au tube 2.

- b. La solution contenue dans le tube 1 passe du vert au bleu, teinte basique de l'indicateur coloré : ceci traduit une augmentation de la concentration en ions hydroxyde  $\text{OH}^-$ , et donc une formation d'ions hydroxyde dans le tube 1.

La solution contenue dans le tube 2 passe du vert au jaune, teinte acide de l'indicateur coloré : ceci traduit une augmentation de la concentration en ions hydrogène  $\text{H}^+$  et donc une formation d'ions hydrogène dans le tube 2.

- c. Le gaz contenu dans le tube 1 est du dihydrogène. Il est caractérisé par son aboiement à la flamme.

Le gaz contenu dans le tube 2 est du dioxygène. Il est caractérisé par la façon dont il ravive l'incandescence d'une buchette.

- d. Les porteurs de charge sont les électrons dans les fils conducteurs et les ions dans l'électrolyte.

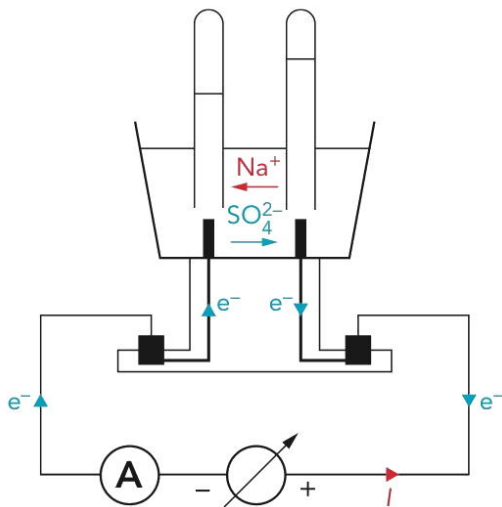
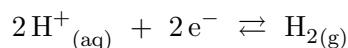
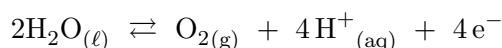


FIG. 10 – Sens des porteurs de charge.

- e. Au niveau du tube 1 on a production de dihydrogène selon la demi-équation :



Au niveau du tube 2 on a production de dioxygène selon la demi-équation :



- f. À l'anode on a une oxydation, tube 2, et à la cathode on a une réduction, tube 1.

- g.  $2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightarrow 2\text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$ .

Les volumes de gaz sont bien en cohérence avec la stoechiométrie de la réaction : double quantité de dihydrogène par rapport au dioxygène.

- h. Un électrolyte est une solution aqueuse qui contient des ions, et donc qui conduit le courant électrique.

- i. Les porteurs de charge sont les anions et les cations dans l'électrolyte, et les électrons dans le métal des fils.

- j. Tableau de valeurs relevé lors de l'expérience :

$R$ ( $\Omega$ )	$U$ (V)	$I$ (mA)
200	3,37	48,2
300	3,18	33,1
400	3,07	25,7
500	2,99	20,7
600	2,93	17,26
700	2,89	14,76
800	2,85	13,05
900	2,82	11,67

La caractéristique  $U = f(I)$  est tracée ci-dessous.

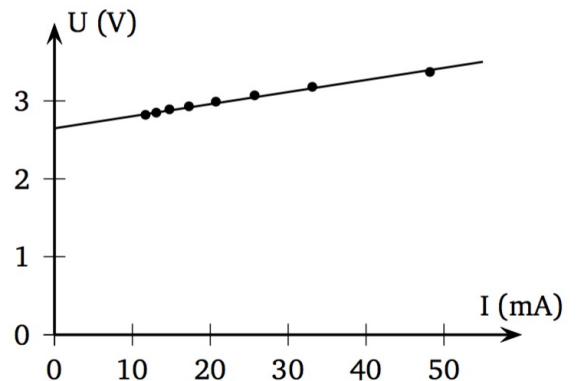


FIG. 11 – Caractéristique  $U = f(I)$ .

- k. L'équation de la caractéristique est du type récepteur :

$$U = E' + r \cdot I$$

donc une droite d'ordonnée à l'origine la force contre-électromotrice  $E'$  et de pente la résistance interne  $r$  de l'électrolyseur.

L'électrolyseur est un récepteur puisqu'il reçoit de l'énergie électrique de la part du générateur branché à ses bornes. On a bien une droite de pente positive.

- l. On interpole cette courbe par une droite de pente positive  $r$  et d'ordonnée à l'origine  $E'$  :

$$U = r \cdot I + E' \quad \text{de la forme} \quad y = a \cdot x + b$$

Par lecture graphique ou par modélisation statistique à deux variables, on trouve  $U = 15 \times I + 2,6$  (unités :

volt et milliampère), avec un coefficient de corrélation (à toujours préciser) de 0,995. Le coefficient de corrélation est proche de l'unité, donc la modélisation affine offre un bon accord. On en déduit la force contre-électromotrice  $E'$  et la résistance interne  $r$  de l'électrolyseur :

$$E' = 2,6 \text{ V} \quad \text{et} \quad r = 15 \text{ k}\Omega$$

- m.** 1. énergie électrique ;  
 2. énergie chimique ;  
 3. énergie interne ou énergie thermique (énergie perdue par effet Joule).
- n.** Le volume de dihydrogène dégagé (le premier tube à se vider) est de 16 mL, il s'agit du volume du tube, mesuré à l'éprouvette graduée. Dès que la première bulle de gaz s'échappe de la partie inférieure du tube totalement vidé d'eau, on arrête le chronomètre et on mesure une durée d'électrolyse de  $\Delta t = 10,0$  min, la tension ayant été maintenue (en modifiant sans cesse le réglage) à  $U = 6,00$  V et l'intensité à  $I = 0,196$  A. L'énergie reçue par l'électrolyseur vaut donc, sans omettre de convertir les minutes en secondes :

$$\begin{aligned} E_{\text{elec}} &= U \cdot I \cdot \Delta t \\ E_{\text{elec}} &= 6,00 \times 0,196 \times 10,0 \times 60 \\ E_{\text{elec}} &= 706 \text{ J} \end{aligned}$$

- o.** L'énergie utile produite par l'électrolyseur dans le même temps vaut :

$$\begin{aligned} E_{\text{chim}} &= E' \cdot I \cdot \Delta t \\ E_{\text{chim}} &= 2,65 \times 0,196 \times 10,0 \times 60 \\ E_{\text{chim}} &= 312 \text{ J} \end{aligned}$$

- p.** L'énergie perdue est la différence entre l'énergie reçue et l'énergie utile, conformément à la chaîne énergétique proposée à la question (**m**) :

$$\begin{aligned} E_{\text{jou}} &= E_{\text{elec}} - E_{\text{chim}} \\ E_{\text{jou}} &= 706 - 312 \\ E_{\text{jou}} &= 394 \text{ J} \end{aligned}$$

À partir de la résistance interne de l'électrolyseur, source du dégagement par effet Joule :

$$\begin{aligned} E_{\text{jou}} &= E_{\text{elec}} - E_{\text{chim}} \\ E_{\text{jou}} &= U \cdot I \cdot \Delta t - E' \cdot I \Delta t \\ E_{\text{jou}} &= (U - E') \cdot I \Delta t \\ E_{\text{jou}} &= r \cdot I \cdot \Delta t \end{aligned}$$

- q.** Le rendement est par définition le rapport de l'énergie utile sur l'énergie reçue. Donc :

$$\eta = \frac{E_{\text{chim}}}{E_{\text{elec}}} = \frac{E' \cdot I \cdot \Delta t}{U \cdot I \cdot \Delta t} = \frac{E'}{U}$$

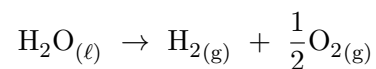
Application numérique :

$$\eta = \frac{312}{706} = 0,442 = 44,2\%$$

- r.**  $V = 16 \text{ mL} = 16 \times 10^{-3} \text{ L}$  pour le volume de gaz produit ; la quantité de dihydrogène  $n(\text{H}_2)$  vaut donc :

$$n(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{16 \times 10^{-3}}{24,0} = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

La dissociation d'une mole d'eau donne une mole de dihydrogène :



Ainsi la quantité d'eau ayant été dissociée est  $n(\text{H}_2\text{O}) = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$ .

- s.** L'énergie chimique théorique déployée vaut :

$$\begin{aligned} E_{\text{chim,th}} &= n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta H \\ E_{\text{chim,th}} &= 6,7 \times 10^{-4} \times 282 \times 10^3 \\ E_{\text{chim,th}} &= 189 \text{ J} \end{aligned}$$

On constate un bon accord avec les ordres de grandeur des énergies calculées précédemment.

- t.** Le plus simple est de recalculer l'énergie électrique consommée non pas en joule (J) mais en wattheure (Wh), ce qui s'effectue en laissant le temps  $\Delta t$  en heure (h) et non en seconde (s) :

$$\begin{aligned} E_{\text{elec}} &= U \cdot I \cdot \Delta t \\ E_{\text{elec}} &= 6,00 \times 0,196 \times 10,0/60 \\ E_{\text{elec}} &= 0,196 \text{ Wh} \end{aligned}$$

Ainsi, 16 mL de dihydrogène (ou  $n(\text{H}_2) = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ) ont coûté à produire :

$$\text{Coût} = 0,196 \times 10^{-3} \times 0,0812 = 1,59 \times 10^{-5} \text{ €}$$

Le coût par mole est donc de :

$$\text{Coût/mole} = \frac{1,59 \times 10^{-5}}{6,7 \times 10^{-4}} = 0,024 \text{ €/mol}$$

La masse molaire du dihydrogène vaut  $M(\text{H}_2) = 2,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  donc le coût par kilogramme est de :

$$\text{Coût/kilogramme} = \frac{0,024}{2 \times 10^{-3}} = 12 \text{ €/kg}$$

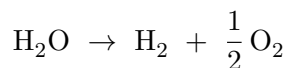
## 4 Correction des exercices de la séance n° 19

### 19.1 N° 1 p. 58 – Alimentation électrique de la navette spatiale

Résolu dans votre livre.

### 19.2 N° 2 p. 60 – Productions de dihydrogène

Électrolyse de l'eau :

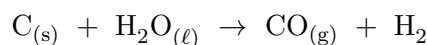


Énergie nécessaire par mole de dihydrogène produit :

$$\mathcal{E} = 282 \text{ kJ}$$

Aucun dioxyde de carbone n'est émis.

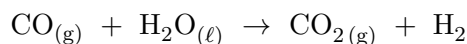
Réaction du « gaz à l'eau » :



Énergie nécessaire par mole de dihydrogène produit :

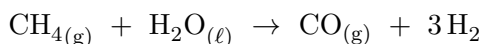
$$\mathcal{E} = 170 \text{ kJ}$$

Seconde étape fournissant de l'énergie :



Libération d'1 mole de dioxyde de carbone par mole de dihydrogène produit.

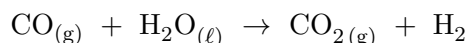
Conversion du méthane :



Énergie nécessaire par mole de dihydrogène produit :

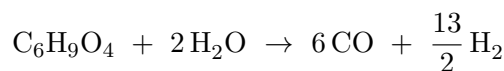
$$\mathcal{E} = \frac{244}{3} = 81 \text{ kJ}$$

Seconde étape fournissant de l'énergie :



Libération d'1 mole de dioxyde de carbone pour 4 moles de dihydrogène produit.

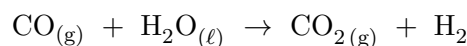
Transformation de la biomasse :



Énergie nécessaire par mole de dihydrogène produit :

$$\mathcal{E} = \frac{880}{\frac{13}{2}} = 135 \text{ kJ}$$

Seconde étape fournissant de l'énergie :



Libération d'1 mole de dioxyde de carbone.

Conclusion

La méthode la plus écologique est l'électrolyse de l'eau ; la plus efficace est la conversion du méthane.

### 19.3 N° 5 p. 61 – Pouvoir énergétique du dihydrogène.

L'énergie libérée  $\mathcal{E}_m$  lors de la combustion d'une unité de masse de chacun des combustibles s'obtient à partir de l'énergie  $\mathcal{E}$  libérée par mole de combustible :

$$\mathcal{E}_m = \frac{\mathcal{E}}{M}$$

où  $M$  est la masse molaire du combustible exprimée en  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

L'énergie libérée par unité de volume ( $V = 1 \text{ m}^3$ ) de combustible s'obtient à partir de l'énergie libérée par unité de masse  $\mathcal{E}_m$  :

$$\mathcal{E}_V = \mathcal{E}_m \cdot \mu$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-contre.

Le combustible qui a le meilleur rapport énergie/masse est le dihydrogène, mais celui qui a le meilleur rapport énergie / volume est l'essence (c'est le seul des combustibles proposés qui existe dans les conditions ordinaires de température et de pression à l'état liquide et non gazeux).

Combustible	Dihydrogène	Méthane	Essence
Formule	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$
$M$ ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$	0,114
$\mathcal{E}_m$ ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$1,2 \times 10^5$	$5,0 \times 10^4$	$4,43 \times 10^4$
$\mathcal{E}_V$ ( $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$1,1 \times 10^4$	$3,3 \times 10^4$	$3,0 \times 10^7$

## 5 Exercices pour la séance n° 21

- 20.1** N° 3 p. 62 – Rendement d’une pile à combustible PEMFC
- 20.2** N° 4 p. 62 – Fonctionnement d’une pile à combustible PEMFC
- 20.3** N° 3 p. 187 – Rendement du puits à la roue
- 20.4** N° 1 p. 48 – Productions actuelles de dihydrogène
- 20.5** N° 2 p. 50 – Les productions de dihydrogène du futur