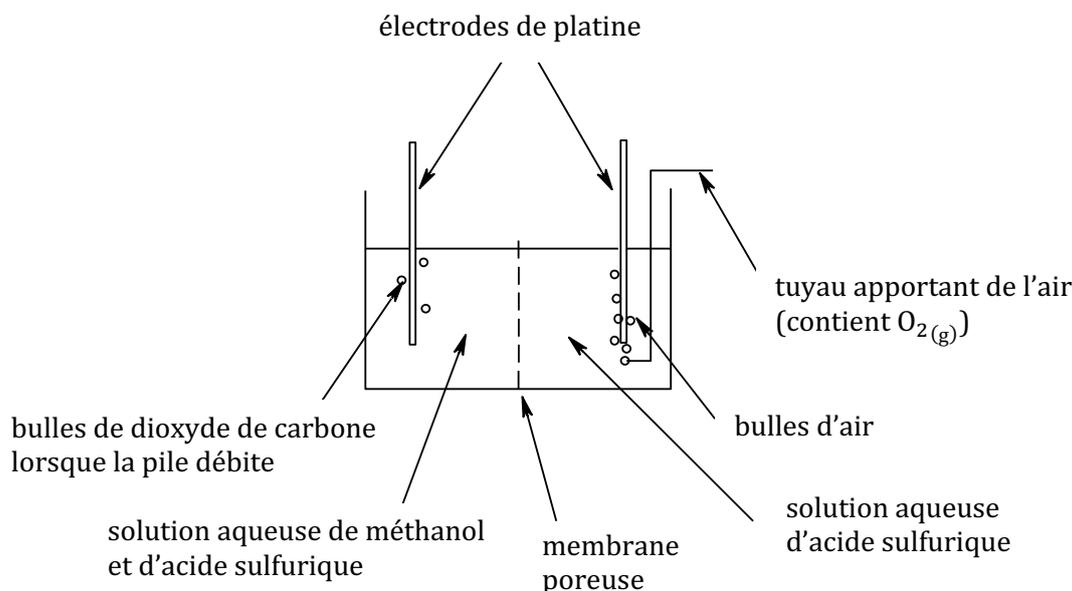


## Corrigé exercice 5

### ÉTUDE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE AU MÉTHANOL

1) Les espèces intervenant dans les couples redox sont soit des espèces dissoutes soit des gaz. Il faut donc utiliser des électrodes inattaquables. On peut choisir pour cela un métal noble permettant en général des échanges électroniques rapides à sa surface : le platine.

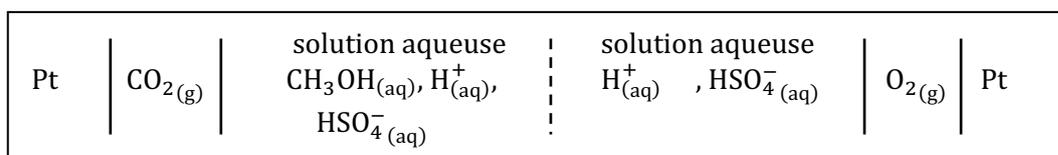
2) Dessin du montage :



D'après les renseignements fournis, l'électrode de gauche est le siège de **l'oxydation** du méthanol : c'est donc l'anode. Puisqu'une oxydation a lieu, le méthanol cède des électrons dans le circuit extérieur. C'est donc le pôle négatif de la pile.

L'électrode de droite est le siège de **la réduction** du dioxygène ; c'est donc la cathode. Les électrons arrivent à cet électrode depuis le circuit extérieur pour permettre la réduction. C'est donc le pôle positif de la pile.

3) Représentation conventionnelle :

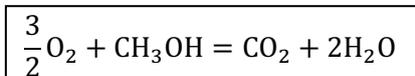


*Note :* Comme le rappelle l'énoncé, l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  est quasi-totalement dissocié en ions  $\text{H}^+(\text{aq})$  et  $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$  en solution aqueuse. Comme ce sont les ions qui assurent le transport du courant, ce sont eux qu'on a indiqués dans le schéma.

4) Électrode de gauche :  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 6e^- + 6\text{H}^+$

Électrode de droite :  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$

Bilan de fonctionnement :



Lorsque la pile fonctionne, la réaction évolue dans le sens direct. Il s'agit donc bien d'une oxydation du méthanol par le dioxygène. Les ions  $\text{H}^+$  créés dans la solution à l'électrode de gauche circulent ensuite dans l'électrolyte où ils sont consommés à l'électrode de droite. Ils participent ainsi à la conduction du

courant électrique à l'intérieur de la pile.

5) Lorsque la pile ne débite pas (ou très peu), la loi de Nernst est applicable à chaque électrode.

On note  $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$  à 25°C.

On suppose les gaz parfaits pour remplacer leur activité par  $\frac{p_i}{p^\circ}$  (avec  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  exactement) et les solutions assez diluées pour remplacer les activités des solutés par  $\frac{[A_i]}{c^\circ}$  (avec  $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  exactement).

Électrode de gauche :

$$E_G = E^\circ(\text{CO}_2(\text{g})/\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})) + \frac{e^\circ}{6} \log \left( \frac{p_{\text{CO}_2} [\text{H}^+]^6}{p^\circ [\text{CH}_3\text{OH}] (c^\circ)^5} \right)$$

Électrode de droite :

$$E_D = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{(c^\circ)^2} \right)$$

6) Lorsqu'elle est prête à fonctionner, la pile présente une tension à vide  $E_{\text{pile}} = E_D - E_G$  non nulle.

Lorsque la pile est usée, par exemple car le méthanol est quasiment épuisé, la tension à vide s'annule. La réaction de fonctionnement ne peut plus alors avancer spontanément, ni dans le sens direct ni dans le sens indirect : c'est une situation d'équilibre chimique.

On exprime donc qu'à l'équilibre :

$$E_{\text{pile}} = 0 \Leftrightarrow E_D = E_G$$

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{CO}_2(\text{g})/\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})) + \frac{e^\circ}{6} \log \left( \frac{p_{\text{CO}_2} [\text{H}^+]^6}{p^\circ [\text{CH}_3\text{OH}] (c^\circ)^5} \right) \\ = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{(c^\circ)^2} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{e^\circ}{6} \log \left( \frac{p_{\text{CO}_2} [\text{H}^+]^6}{p^\circ [\text{CH}_3\text{OH}] (c^\circ)^5} \times \frac{1}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{[\text{H}^+]^6}{(c^\circ)^6}} \right) = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) - E^\circ(\text{CO}_2(\text{g})/\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}))$$

$$\frac{e^\circ}{6} \log \left( \frac{p_{\text{CO}_2} (p^\circ)^{\frac{1}{2}} c^\circ}{(p_{\text{O}_2})^{\frac{3}{2}} [\text{CH}_3\text{OH}]} \right) = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) - E^\circ(\text{CO}_2(\text{g})/\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}))$$

On reconnaît sous le logarithme la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction de fonctionnement :

$$\frac{e^\circ}{6} \log(K^\circ) = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) - E^\circ(\text{CO}_2(\text{g})/\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}))$$

Finalement :

$$K^\circ = 10^{\frac{6}{e^\circ} \times (E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) - E^\circ(\text{CO}_2(\text{g})/\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})))}$$

7) La charge débitée par la pile vaut :

$$q = It$$

Ceci correspond à la circulation d'une quantité d'électrons :

$$n_{e^-} = \frac{q}{F} = \frac{It}{F}$$

Or d'après la demi-équation de l'électrode de gauche, une mole de méthanol consommé libère 6 moles d'électrons dans le circuit extérieur. La quantité totale de méthanol consommé est donc :

$$n = \frac{n_{e^-}}{6} = \frac{It}{6F} = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Ceci correspond à une masse de méthanol :

$$m = nM = 20 \text{ mg}$$

8) Oxydation du méthanol en acide méthanoïque :



On voit que cette réaction ne libère que 4 moles d'électrons par mole de méthanol consommé, contre 6 pour la transformation en  $\text{CO}_2$ .

9) Si du méthanol traverse la membrane, il peut se retrouver oxydé directement par le dioxygène au niveau de l'électrode de droite, sans entraîner de passage de courant électrique dans le circuit extérieur. C'est donc une perte nette de méthanol, le rendement de la pile baisse...