

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

**I) Pile à combustible alcaline : (52 points)**

(page / 9)

Un des buts de l'exercice sera de compléter *certains documents ci-dessous* à l'aide de vos connaissances.

**Doc 1 :** Les piles à combustible alcalines (ou AFC signifiant alkaline fuel cell) sont une des techniques de piles à combustible les plus développées. Cette technique fut employée lors des expéditions lunaires, dès les années 1960, puis pour les navettes spatiales Shuttle. Les AFC consomment du dihydrogène et du dioxygène purs en produisant de l'eau potable, de la chaleur et de l'électricité. Elles sont parmi les piles à combustible les plus efficaces, dépassant 60 % de rendement.



La pile à combustible produit de l'énergie grâce à une réaction d'oxydo-réduction entre le dihydrogène et le dioxygène. A une électrode, le dihydrogène est oxydé selon la **demi-équation électronique (1)** :



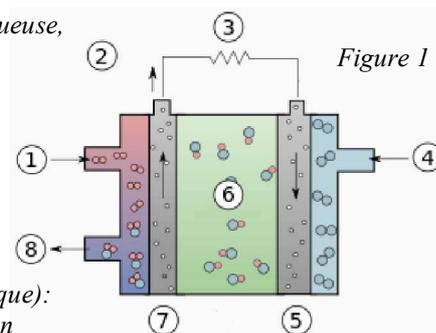
Sur la Figure 1, la flèche (n°2) indique le sens de déplacement des électrons. Ceux-ci transitent par un circuit électrique externe à la pile jusqu'à l'autre électrode, où ils réduisent le dioxygène selon la **demi-équation électronique (2)** :



La **réaction globale** nette ayant lieu dans cette pile à combustible consomme une demie mole de molécules de dioxygène (O<sub>2</sub>) et une mole de molécules de dihydrogène (H<sub>2</sub>) pour produire une mole de molécules d'eau (H<sub>2</sub>O).

Les électrodes sont séparées par une matrice poreuse contenant une solution alcaline aqueuse, comme celle d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH).

La surface des électrodes, en Nickel (Ni), joue un rôle catalytique dans les réactions se produisant aux électrodes. Il est essentiel de s'assurer que les solutions aqueuses mise en jeu ne soient pas polluées par du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Il ne faut donc pas que ce gaz soit introduit, même en faible quantité, parmi les réactifs. Pour cette raison, ce type de pile est alimenté en dioxygène pur, ou du moins en air purifié.

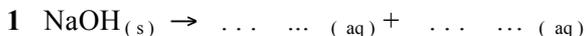


**Doc 2 :** L'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin (solide ionique): la soude NaOH ou de la potasse KOH. Dans ce type de pile, la concentration massique en hydroxyde de métal alcalin est de 35 %, c'est à dire que cette solution a été obtenue par dissolution de 35,0 g de solide pour un volume total de 100 mL de solution aqueuse

**1) Concentration des ions en solution.**

1) a) La solution aqueuse de soude contient des ions hydroxyde et des ions sodium à l'état aqueux.

Compléter l'équation de dissolution de la soude dans l'eau :



1) b) Sachant que la masse molaire de la soude est  $M(NaOH) = 40,0 \text{ g/mol}$ , déterminer la concentration molaire des ions hydroxyde et des ions sodium présents en solution aqueuse, pour la solution décrite dans le Doc 2.

1) c) Le dioxyde de carbone réagit avec l'eau pour former une espèce chimique instable de formule brute  $H_2CO_3(aq)$ . Cette espèce chimique formée est acide (capable de céder un cation  $H^+$ ) et réagit avec les ions hydroxyde (basiques). Ecrire les 2 équations de réaction correspondantes :



## 2) Constitution et fonctionnement chimique de la pile à combustible alcaline

- 2) a) Qu'est ce qui caractérise une réaction d'oxydoréduction ?
- 2) b) Complétez sur le Doc 1, les 2 demi-équations de réactions ayant lieu aux électrodes, pour lesquels un nombre stoechiométrique est déjà imposé.
- 2) c) Symbolisez un Voltmètre permettant de mesurer une valeur de tension positive aux bornes de la pile.
- 2) d) Donnez la légende des n° entourés suivants, numéros qui apparaissent sur la figure 1 :
- n°1 : entrée de . . . . .
- n°2 : sens de déplacement des électrons
- n°3 : résistance (ancien symbole)
- n°4 : entrée de . . . . .
- n°5 : électrode en . . . . . chargée . . . . . (de signe électrique . . .)
- n°6 : . . . . .
- n°7 : électrode en . . . . . chargée . . . . . (de signe électrique . . .)
- n°8 : sortie de . . . . .

## 3) Quantité de matière et masse de dihydrogène nécessaire pour obtenir un volume d'eau.

- 3) a) Compléter la 1ère ligne du tableau d'avancement suivant, en écrivant l'équation de réaction globale nette ayant lieu dans la pile à combustible (voir Doc 1).

|                                 |                  |                                    |                |                |
|---------------------------------|------------------|------------------------------------|----------------|----------------|
| Equation chimique               |                  | ... H <sub>2</sub> (g) + ... → ... |                |                |
| Etat du système                 | Avancement (mol) | Quantités de matière (mol)         |                |                |
| Etat initial                    | 0                | n <sub>1</sub>                     | n <sub>2</sub> | 0              |
| Etat en cours de transformation | x                |                                    |                |                |
| Etat final                      | x (max)          |                                    |                | n <sub>3</sub> |

- 3) b) Compléter la 2ème ligne du tableau d'avancement, en utilisant seulement les symboles : n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, x, sans aucune valeur chiffrée.
- 3) c) Montrez que la quantité de matière minimale de dihydrogène nécessaire à la production finale de 1,000 L d'eau (correspondant à n<sub>3</sub> mol d'eau, quantité de matière finale d'eau obtenue), est n<sub>1</sub> = 55,5 mol.  
Rappel : la masse volumique de l'eau est de 1,0 g/mL et les valeurs des masses molaires sont :  
M(H) = 1,0 g/mol, M(O) = 16,0 g/mol
- Dans un premier temps, on remplira les cases concernées de la 3ème ligne du tableau en considérant que le réactif limitant est le dihydrogène, ensuite on réalisera le calcul de l'avancement maximal, puis les autres calculs nécessaires :

En déduire la masse de dihydrogène nécessaire à l'obtention de 1,000 L d'eau grâce à cette pile :

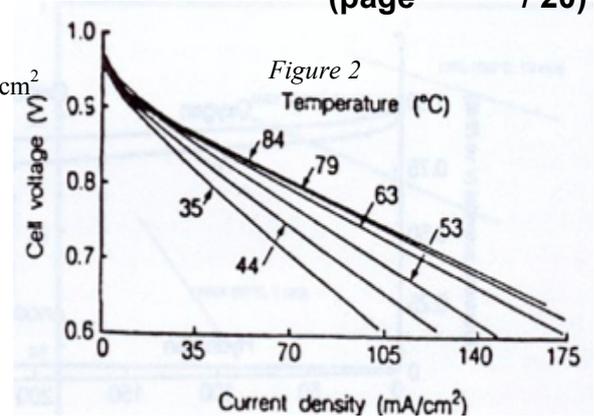
Les performances classiques d'une pile à combustible alcaline se situent autour du point de fonctionnement suivant :  $U = 0,75 \text{ V}$  et  $I / S = 100 \text{ mA/cm}^2$  à pression ambiante  $1013 \text{ hPa}$  et vers  $63^\circ\text{C}$ .

La surface des électrodes d'une cellule sera prise égale à :  $S = 10 \text{ cm}^2$

Voir Figure 2 : Caractéristiques d'une cellule de la pile en fonction de la température

Cell voltage : tension  $U$  aux bornes d'une cellule de la pile

Current density : densité de courant électrique  $I / S$  débitée par une cellule de la pile où  $I$  représente l'intensité électrique,  $S$  représente la surface des électrodes d'une cellule.



#### 4) Conversion des puissances ou énergies associées dans la pile :

Le but de cette partie est de compléter le diagramme de transfert de puissance (ou d'énergies associées) ci-dessous (Figure 3) et de déterminer certaines valeurs de puissances mises en jeu (voir rectangles de la Figure 3 ci-dessous) lors du fonctionnement de la pile.

4) a) Sur la Figure 3, indiquez le type d'énergie mis en jeu (au niveau des pointillés).

4) b) Déterminez les différentes valeurs des puissances électriques correspondantes :  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$ , mises en jeu pour le point de fonctionnement décrit dans le Doc 3 :

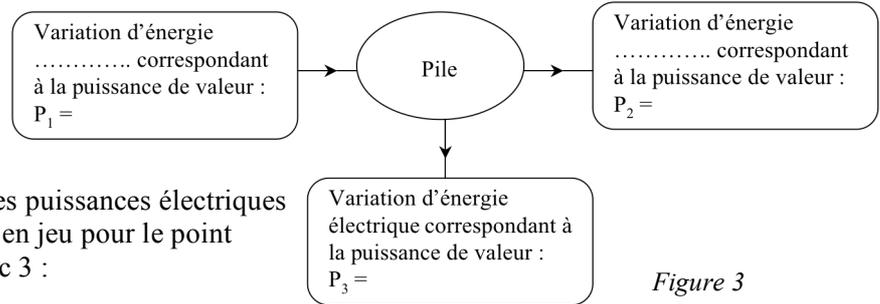


Figure 3

4) c) Déterminer le rendement  $R_{dt}$  en puissance de cette pile sachant que le rendement est défini par :

$$R_{dt} = P_3 / P_1 =$$

4) d) Comment varie le rendement  $R_{dt}$  quand la température  $T$  augmente ?

Choisir la meilleure réponse, on ne demande pas de justifier :

- le rendement diminue       le rendement reste le même       le rendement augmente

#### 5) Temps nécessaire à l'obtention de 1,000 L d'eau (pour une pile à combustible)

5) a) Quelle est la quantité de matière d'électrons  $n(e^-)$  mise en jeu pour faire disparaître  $n_1$  moles de dihydrogène ? On se réfèrera à la **demi-équation électronique (1)**. Choisir la meilleure réponse, on ne demande pas de justifier :

- $n(e^-) = 1/2 \times n(H_2)_{ini} = 1/2 n_1$         $n(e^-) = n(H_2)_{ini} = n_1$         $n(e^-) = 2 \times n(H_2)_{ini} = 2 \times n_1$

5) b) En utilisant la relation précédemment choisie, calculez la charge électrique  $Q$  transférée à l'extérieur de la pile, charge qui correspond à la disparition de  $n_1$  mol de dihydrogène, sachant que  $Q = n(e^-) \times F$  avec  $F = 96500 \text{ C/mol}$ .

5) c) Sachant que pour une pile utilisée sur Apollo, constituée d'un grand nombre de cellules, la puissance électrique était de  $1,6 \text{ kW}$  et la tension de fonctionnement de  $32 \text{ V}$ , déterminez la valeur de l'intensité électrique débitée :

5) d) Sachant que  $Q = I \cdot \Delta t$ , en déduire le temps  $\Delta t$  (exprimé en heure) nécessaire à la production de  $1,000 \text{ L}$  d'eau.

**Correction : I) Pile à combustible alcaline : (50 points)**

**1) Concentration des ions en solution.**

1) a) (2) Compléter l'équation de dissolution de la soude dans l'eau :



1) b) (5) Déterminer la concentration molaire des ions présents en solution aqueuse, pour la solution décrite dans Doc 2.

Enoncé 1 : D'après Doc 2 : solution obtenue par dissolution de 35,0 g de solide pour un volume de 100 mL de solution aqueuse.

$[\text{HO}^{-}_{(solv)}]$  (notation 0,5) =  $[\text{Na}^{+}_{(solv)}]$  (notation 0,5) =  $C(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) / V_s$  (1)

avec  $n(\text{NaOH}_{(s)}) = m(\text{NaOH}_{(s)}) / M(\text{NaOH}_{(s)}) = 35,0 / 40,0 = 0,875 \text{ mol}$

d'où  $[\text{HO}^{-}_{(solv)}] = [\text{Na}^{+}_{(solv)}] = 0,875 / 0,100 = 8,75 \text{ mol/L}$   
 (0,5) (0,5) (0,5)

1) c) (2) Le dioxyde de carbone réagit avec l'eau pour former une espèce chimique instable  $\text{H}_2\text{CO}_3(aq)$ . Cette espèce chimique formée est acide (capable de céder un cation  $\text{H}^+$ ) et réagit avec les ions hydroxyde (basiques). Ecrire les 2 équations de réaction correspondantes :  $1 \text{ CO}_2(g) + 1 \text{ H}_2\text{O}(liq) \rightarrow 1 \text{ H}_2\text{CO}_3(aq)$  (1)  $\text{H}_2\text{CO}_3(aq) + \text{HO}^{-}(aq) \rightarrow \text{HCO}_3^{-}(aq) + \text{H}_2\text{O}(liq)$  (1)

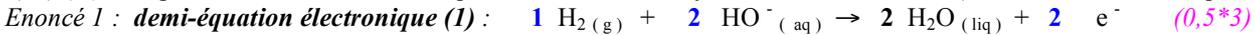
(-0,25 par état physique oublié ou faux)

(page / 9)

**2) Constitution et fonctionnement chimique de la pile à combustible alcaline**

2) a) (1) Une réaction d'oxydoréduction est caractérisée par un transfert d'électron(s) entre les réactifs. (0,5\*2)

2) b) (3) Complétez sur le Doc 1, les 1/2 équations de réactions ayant lieu aux électrodes (nombre stoechiométrique imposé).



2) c) (2) Enoncé 1 : Symbolisez un Voltmètre permettant de mesurer une valeur de tension positive aux bornes de la pile. (2) symbole V (1) positions correctes de la borne V et COM (1) Enoncé 2 : tension négative aux bornes de la pile.

2) d) (7) Légende des n° entourés suivants, numéros qui apparaissent sur la figure 1 : n°1 : entrée de dihydrogène (1)

n°4 : entrée de dioxygène (1) n°5 : électrode en Nickel (0,5) chargée positivement (0,5) (de signe électrique +) (0,5) Voir

doc1 La surface des électrodes, en Nickel n°6 : électrolyte (1) n°7 : électrode en Nickel (0,5) chargée négativement (0,5) (de

signe électrique -) (0,5) n°8 : sortie de l'eau (1)

**3) Quantité de matière et masse de dihydrogène nécessaire pour obtenir un volume d'eau.**

3) a) (2) Compléter la 1ère ligne du tableau, en écrivant l'équation de réaction totale ayant lieu dans la pile (voir Doc 1).

D'après le Doc 1 : réactifs et produits (1) nombres stoechiométriques corrects (1)

Enoncé 1 : une demie mole de ( $\text{O}_2$ ) et une mole de ( $\text{H}_2$ ) pour produire une mole d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

| Equation chimique               |         | $1 \text{ H}_2(g)$        | + | $1/2 \text{ O}_2(g)$      | $\rightarrow$ | $1 \text{ H}_2\text{O}(liq \text{ ou } g)$ |
|---------------------------------|---------|---------------------------|---|---------------------------|---------------|--|
| Etat en cours de transformation | x       | $n_1 - x$                 |   | $n_2 - 1/2 x$             |               | x  |
|                                 |         | /0,25                     |   | /0,25                     |               | /0,5                                       |
| Etat final                      | x (max) | $n_1 - x(\text{max}) = 0$ |   | $n_2 - 1/2 x(\text{max})$ |               | $n_3 = x(\text{max})$                      |
|                                 |         | /0,25*2                   |   | /0,25                     |               | /0,25                                      |

3) b) Compléter la 2ème ligne du tableau en utilisant seulement les symboles :  $n_1, n_2, x$ , sans aucune valeur chiffrée.

3) c) (5) Montrez que la quantité de matière minimale de dihydrogène (ou dioxygène pour autre énoncé) nécessaire à la production de 1,000 L d'eau correspondant à la valeur donnée dans l'énoncé  $n_1 = 55,5 \text{ mol}$  (ou  $n_1 = 27,8 \text{ mol}$  dioxygène pour autre énoncé). Dans un premier temps, on remplira les cases concernées de la 3ème ligne du tableau en considérant que le réactif limitant est le dihydrogène (ou dioxygène pour l'autre énoncé), ensuite on réalisera le calcul de l'avancement maximal, puis les autres calculs nécessaires :

Enoncé 1 : si le dihydrogène est le réactif limitant alors  $n_1 - x(\text{max}) = 0$  et  $n_3 = x(\text{max})$  d'où  $n_1 = n_3$

$x(\text{max}) = n_3 = m(\text{H}_2\text{O}(liq))_{\text{fin}} / M(\text{H}_2\text{O})$  soit  $x(\text{max}) = 1000 / (2*1,0 + 18) = 1000 / 18 = 55,5 \text{ mol}$   
 (1) (1) (1) (1) (1)

(1) En déduire la masse de dihydrogène nécessaire à l'obtention de 1,000 L d'eau grâce à cette pile :

$m(\text{H}_2(g))_{\text{ini}} = n(\text{H}_2(g))_{\text{ini}} * M(\text{H}_2(g)) = (2*1,0) * 55,5 = 111 \text{ g}$   
 (0,25) (0,25) (0,25) (0,25)

(1) En déduire la masse de dioxygène nécessaire à l'obtention de 1,000 L d'eau grâce à cette pile :

$m(\text{O}_2(g))_{\text{ini}} = n(\text{O}_2(g))_{\text{ini}} * M(\text{O}_2(g)) = (2*16,0) * 55,5 = 889 \text{ g}$   
 (0,25) (0,25) (0,25) (0,25)

Remarque :  $m(\text{H}_2(g))_{\text{ini}} + m(\text{O}_2(g))_{\text{ini}} = m(\text{H}_2\text{O}(liq))_{\text{fin}} = 111 + 889 = 1000 \text{ g}$  (rien ne se perd, rien ne se crée, tout ...)

(page / 23)

Enoncé 1 : Point de fonctionnement :  $U = 0,75 \text{ V}$  et  $I/S = 100 \text{ mA/cm}^2$  à pression ambiante  $1013 \text{ hPa}$  et vers  $63^\circ\text{C}$  et  $S = 10 \text{ cm}^2$

#### 4) Conversion des puissances ou énergies associées dans la pile :

4) a) (1/2) Sur la Fig 3, indiquez le type d'énergie mis en jeu (au niveau des pointillés). (0,5 \* 2 : chim et elec , 1 pour thermique)

4) b) (1/6) Déterminez les valeurs des puissances électriques :  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$ , pour le point de fonctionnement (voir Doc 3) :

Enoncé 1 : Toute valeur de tension  $E$  à 0,1 près sera acceptée

$$P_1 = P_{\text{chim}} = E \cdot I = 0,95 \cdot 0,100 \cdot 10 = 0,95 \text{ W} \quad (2)$$

(0,25)                      (0,25 \* 3)                      (0,5)

$$P_3 = P_{\text{elec disponible}} = U \cdot I = 0,75 \cdot 0,100 \cdot 10 = 0,75 \text{ W} \quad (2)$$

$$P_2 = P_{\text{thermique}} = P_1 - P_3 = 0,95 - 0,75 = 0,20 \text{ W} \quad (2)$$

(0,5)                      (0,25 \* 2)                      (0,5)

4) c) (1/1) Déterminer le rendement  $R_{\text{dt}}$  en puissance de cette pile sachant que le rendement est défini par :

*Toute valeur cohérente avec les résultats précédents sera acceptée*

$$\text{Enoncé 1 : } R_{\text{dt}} = P_3 / P_1 = 0,75 / 0,95 = 0,79 = 79\%$$

(0,25 \* 2)                      (0,5)

4) d) (1/2) Le rendement  $R_{\text{dt}}$  augmente quand la température  $T$  augmente

#### 5) Temps nécessaire à l'obtention de 1,000 L d'eau (pour une pile à combustible)

5) a) (1/2) Enoncé 1 : pour la disparition de  $n_1$  moles de dihydrogène :  $n(e^-) = 2 \times n(\text{H}_2)_{\text{ini}} = 2 \times n_1$

5) b) (1/3) En utilisant la relation précédemment choisie, calculez la charge électrique  $Q$  transférée à l'extérieur de la pile, charge qui correspond à la disparition de  $n_1$  mol de dihydrogène, sachant que  $Q = n(e^-) \times F$  avec  $F = 96500 \text{ C/mol}$ .

$$\text{Enoncé 1 : } Q = n(e^-) \times F = 2 \times n_1 \times F = 2 \times 55,5 \times 96500 = 1,07 \times 10^7 \text{ C}$$

(0,25)                      (0,25)                      (0,25)                      (0,25)                      (0,25)                      (0,75)

- 0,5 si pas nb chiffres signif correct, - 0,5 si pas notat° scient

5) c) (1/2) Déterminez la valeur de l'intensité électrique débitée :

$$\text{Enoncé 1 : } I = P / U = 1600 / 32 = 50 \text{ A}$$

(0,5)                      (0,25)                      (0,25)                      (1)

- 0,5 max si pas nb chiffres signif correct,

5) d) (1/2) Sachant que  $Q = I \cdot \Delta t$ , en déduire le temps  $\Delta t$  (exprimé en heure) nécessaire à la production de 1,000 L d'eau.

$$\text{Enoncé 1 : } \Delta t = Q / I = 1,07 \times 10^7 / 50 = 2,1 \times 10^{-2} \times 10^7 = 2,1 \times 10^5 \text{ s}$$

(0,25)                      (0,25)                      (0,25)                      (0,5)

- 0,25 si pas nb chiffres signif correct, - 0,5 si pas notat° scient

$$\Delta t = 2,1 \times 10^5 / 3600 = 58 \text{ h}$$

(0,25)                      (0,25)                      (0,25)