

Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industrie Textiles
CONCOURS D'ENTREE A 2001
EPREUVE de CHIMIE I
(tous les candidats)

(Durée : 2 heures)

L'objet de ce problème est d'étudier le principe de fonctionnement et l'alimentation en combustible et en comburant d'une pile à combustible. Les données numériques nécessaires à la résolution de ce problème sont regroupées en fin d'énoncé.

La pile à combustible a été inventée par le britannique William Grove en 1839. Les premières applications concrètes de cette invention datent des années 1960 lorsque la NASA utilise des piles à combustible pour alimenter en électricité ses vais spatiaux habités. En raison de son caractère peu polluant et d'un prix de revient désormais plus compétitif grâce à la diminution de la quantité de platine nécessaire à son bon fonctionnement, d'autres applications pratiques des piles à combustible sont aujourd'hui à l'étude. Ainsi les piles à combustible pourraient être utilisées pour la propulsion des véhicules (la commercialisation des premiers véhicules est annoncée pour 2004), la production domestique d'électricité (EDF a inauguré en mars 2000 en Seine et Marne une pile à combustible qui alimente en chaleur et en électricité 200 foyers) et pour l'alimentation électrique des appareils électroniques portables.

Partie A: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

On réalise au laboratoire, à la température constante $T = 298 \text{ K}$, la pile à combustible suivante :

- demi-pile de gauche: fil de platine plongeant dans une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 dans laquelle barbote du dihydrogène sous la pression P_{H_2}
- demi-pile de droite : fil de platine plongeant dans une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 dans laquelle barbote du dioxygène sous la pression P_{O_2} .

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin et la solution aqueuse d'acide sulfurique est la même dans les deux demi-piles.

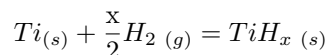
1.
 - 1.1. Donner l'écriture conventionnelle de cette pile.
 - 1.2. Préciser quel est le rôle du pont salin ?
 - 1.3. Comment réalise-t-on pratiquement un pont salin au laboratoire ?
2.
 - 2.1. Montrer que la force électromotrice e de la pile est indépendante de la concentration de la solution d'acide sulfurique.
 - 2.2. Pourquoi a-t-on cependant intérêt à utiliser une solution d'acide sulfurique très concentrée ?
 - 2.3. Calculer la valeur de la force électromotrice de la pile lorsque $P_{O_2} = 2.10^5 \text{ Pa}$ et $P_{H_2} = 2.10^5 \text{ Pa}$.
3. On relie les deux électrodes de platine avec une résistance.
 - 3.1. Faire un schéma détaillé de la pile en fonctionnement sur lequel on précisera le sens de circulation des électrons, le nom des électrodes et la polarité de la pile.
 - 3.2.
 - a. Ecrire l'équation bilan de la demi-réaction qui se déroule dans chaque demi-pile.
 - b. Ecrire l'équation bilan de la réaction de fonctionnement de la pile et calculer son enthalpie libre standard de réaction à 298 K.
 - c. Calculer le coefficient de température de la pile $\frac{de^\circ}{dT}$, dans le modèle d'Ellingham.

Partie B : Alimentation de la pile en dihydrogène

Une des difficultés posées par l'emploi des piles à combustible concerne son alimentation en dihydrogène. Le dihydrogène peut être soit stocké dans des réservoirs soit être produit à partir d'hydrocarbures.

1. Stockage du dihydrogène

Il existe différentes méthodes de stockage du dihydrogène, on étudie ici son stockage sous forme d'hydrures métalliques par absorption réversible du dihydrogène par le titane :



L'hydrure métallique TiH_x présente la structure cristalline suivante : les atomes de titane occupent les noeuds d'un réseau compact cubique à faces centrées, les atomes d'hydrogène occupent les sites tétraédriques de ce réseau.

1.1.

a. Préciser la position et le nombre des sites tétraédriques contenus dans une maille cubique à faces centrées.

b. Donner la formule de l'hydrure métallique obtenu par occupation par des atomes d'hydrogène de tous les sites tétraédriques du réseau du titane.

1.2.

a. Montrer, en calculant le rayon maximal R_T d'un atome pouvant se loger dans un site tétraédrique sans déformation du réseau du titane, que l'insertion des atomes d'hydrogène se fait sans déformation du réseau du titane.

b. En déduire la valeur de l'arête a de la maille cubique de l'hydrure TiH_x

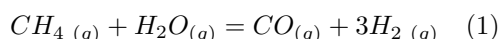
1.3. Dans le cas de l'occupation, sans déformation du réseau, de tous les sites tétraédriques par des atomes d'hydrogène :

a. calculer en $kg.m^{-3}$ la masse d'hydrogène contenue par unité de volume d'hydrure métallique;

b. en déduire le volume d'hydrure métallique permettant de contenir les 3 kg de dihydrogène nécessaire pour assurer une autonomie de 500 km à une voiture électrique équipée d'une pile à combustible.

2. Production du dihydrogène par reformage

Pour éviter de stocker le dihydrogène, on peut équiper la pile à combustible d'un organe supplémentaire appelé reformeur dans lequel le dihydrogène est produit à partir d'un hydrocarbure. Dans le cas de la pile installée par EDF en Seine et Marne, le dihydrogène est obtenu par reformage du gaz naturel ; l'équation bilan de la réaction mise en jeu est :



2.1.

a. Dans le cas général, calculer la variance du système à l'équilibre.

b. Que devient-elle si l'on part d'un mélange équimolaire en méthane et en eau? Justifier et commenter la réponse.

2.2.

a. Calculer à 298 K, les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ associées à la réaction (1).

b. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K° à 298 K.

2.3.

a. Quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur le rendement de la synthèse du dihydrogène? Justifier brièvement la réponse.

b. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur le rendement de la synthèse du dihydrogène? Justifier brièvement la réponse.

2.4. La réaction est réalisée en présence d'un catalyseur à base de nickel, à la température $T_1 = 1073$ K et sous une pression totale $P_1 = 1$ bar.

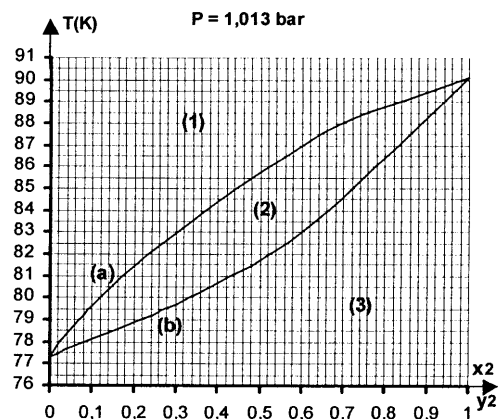
a. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K° à 1073 K.

b. Calculer les pressions partielles à l'équilibre des différents gaz sachant que l'on part d'un mélange équimolaire en méthane et en eau.

C. On modifie l'état d'équilibre obtenu précédemment par ajout à température et pression constantes d'une petite quantité d'eau dn_{H_2O} . Exprimer la variation d'affinité chimique dA en fonction de dn_{H_2O} , R , T , n_{H_2O} , $n = \sum_i n_i$ et en déduire le sens dans lequel l'équilibre est déplacé.

Partie C : Alimentation de la pile en dioxygène

L'alimentation des piles à combustible en dioxygène est beaucoup plus aisée, le dioxygène étant disponible en grandes quantités dans l'air ambiant. Cependant certaines applications spécifiques comme les piles à combustible utilisées dans les navettes spatiales nécessite du dioxygène de pureté industrielle obtenu par distillation fractionnée de l'air liquide. Le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du diazote (noté 1) et du dioxygène (noté 2) est donné ci-après. La composition est exprimée en fraction molaire en O_2 , on note X_2 la fraction molaire en O_2 dans la phase liquide et Y_2 la fraction molaire en O_2 dans la phase vapeur.



1.
 - 1.1. Indiquer le nombre et la nature des phases présentes dans les domaines numérotés (1), (2), et (3) sur la figure.
 - 1.2. Nommer les courbes (a) et (b).

2. On refroidit de l'air sous la pression constante $P = 1,013$ bar. On considérera que l'air est constitué de 20% de dioxygène et de 80% de diazote.
 - 2.1.
 - a. A quelle température apparaît la première goutte de liquide ?
 - b. Quelle est la composition de cette première goutte de liquide ?
 - 2.2.
 - a. A quelle température s'achève la liquéfaction ?
 - b. Quelle est la composition de la dernière bulle de vapeur ?
 - 2.3. A pression constante $P = 1,013$ bar, on refroidit 5 moles d'air à la température $T = 80$ K
 - a. Calculer les quantités de matière n^L et n^v de liquide et de vapeur en équilibre à cette température.
 - b. Calculer la quantité de matière n_1^v de diazote gazeux présent dans ce système.

3. On réalise, sous la pression $P = 1,013$ bar, la distillation fractionnée d'air liquide.
 - a. Indiquer la nature du distillat et la nature du résidu de distillation.
 - b. Faire un schéma annoté du montage de distillation utilisé au laboratoire.

Données : Les gaz seront assimilés à des gaz parfaits en mélange idéal.

Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : g pour gaz, l pour liquide, s pour solide et aq pour aqueux.

Constantes physiques :

Pression standard : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

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

Constante de Faraday: $\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$\frac{R \cdot T \cdot \ln 10}{\mathcal{F}} = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.

Rayons atomiques : $R(H) = 28 \text{ pm}$ et $R(Ti) = 146 \text{ pm}$.

Potentiels rédox standard à 298 K : $E^\circ(H^+(aq)/H_2(g)) = 0,00 \text{ V}$ et $E^\circ(O_2(g)/H_2O(l)) = 1,23 \text{ V}$.

Données thermodynamiques à 298 K :

	$CO_{(g)}$	$H_2_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CH_4_{(g)}$
$\Delta_r G^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-137,2	0	-228,6	-50,3

	$H_2O_{(l)}$	$O_2_{(g)}$	$H_2_{(g)}$	$CO_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CH_4_{(g)}$
$\Delta_r H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-285,8	0	0	-110,5	-241,8	-74,4

(grandeur supposée indépendante de la température)