PC* 2024 / 2025
Bellevue

TD 10 – Exercice à rendre le 19 mars

Le dihydrogène , un vecteur d'énergie verte

Nous nous intéresserons dans cette première partie au couplage entre une pile à combustible et un électrolyseur (**document 1**). L'étude de ce système combiné a pour objectif d'appréhender les problématiques de production et d'utilisation du dihydrogène comme source d'énergie.

Étude d'un dispositif expérimental de laboratoire

1- Écrire les demi-équations de réaction associées aux couples $H^+_{(aq)}/H_{2\,(g)}$ et $O_{2\,(g)}/H_2O_{(l)}$.

2 - Écrire l'équation de réaction associée au fonctionnement de la pile à combustible et celle associée au fonctionnement de l'électrolyseur. À partir du **document 1**, déduire quel composé joue le rôle de comburant pour la pile ? de combustible ?

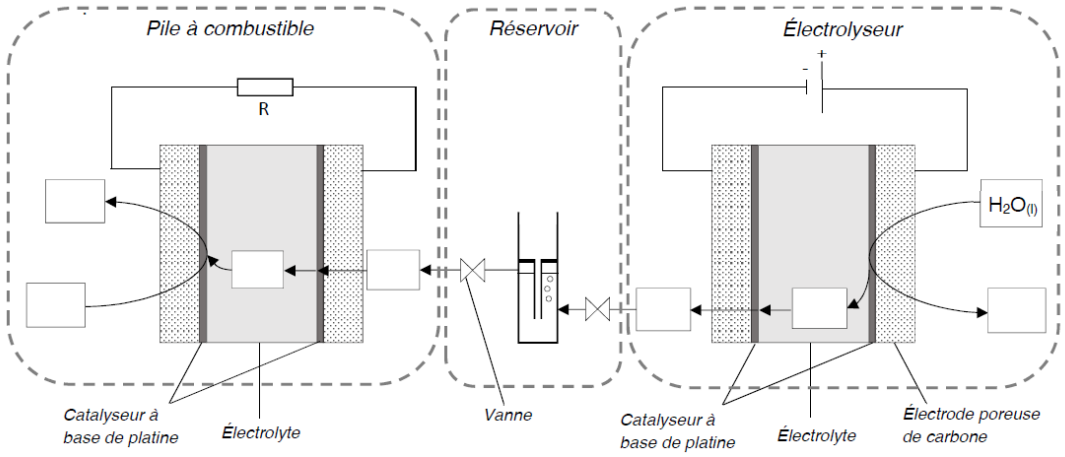
3 - Compléter le schéma du dispositif expérimental présenté dans le **document 1** en indiquant :

- les espèces réagissant aux électrodes ;
- la polarité de chaque électrode tout en précisant si elle joue le rôle de cathode ou d'anode ;
- la nature des porteurs de charge dans les électrolytes ainsi que la nature et le sens de circulation des porteurs de charge dans les fils électriques ;
- les tensions (notées U_e et U_p respectivement pour l'électrolyseur et la pile) aux bornes de la résistance (convention récepteur) et du générateur (convention générateur).

Document 1

Le système expérimental étudié est composé d'une cellule d'électrolyse alimentant en continu une pile à combustible en dihydrogène. Une telle pile peut donc, en théorie, fonctionner indéfiniment tant que l'on apporte le combustible à l'anode et le comburant à la cathode. Ci-après un schéma simplifié du dispositif.

Les deux cellules électrochimiques sont séparées par un réservoir à eau à deux compartiments permettant de réguler, à l'aide de vannes, le flux de dihydrogène envoyé vers la pile. Elles possèdent toutes les deux comme « électrolyte » une membrane polymère échangeuse de protons appelée communément PEM (*Proton Exchange Transfert*).

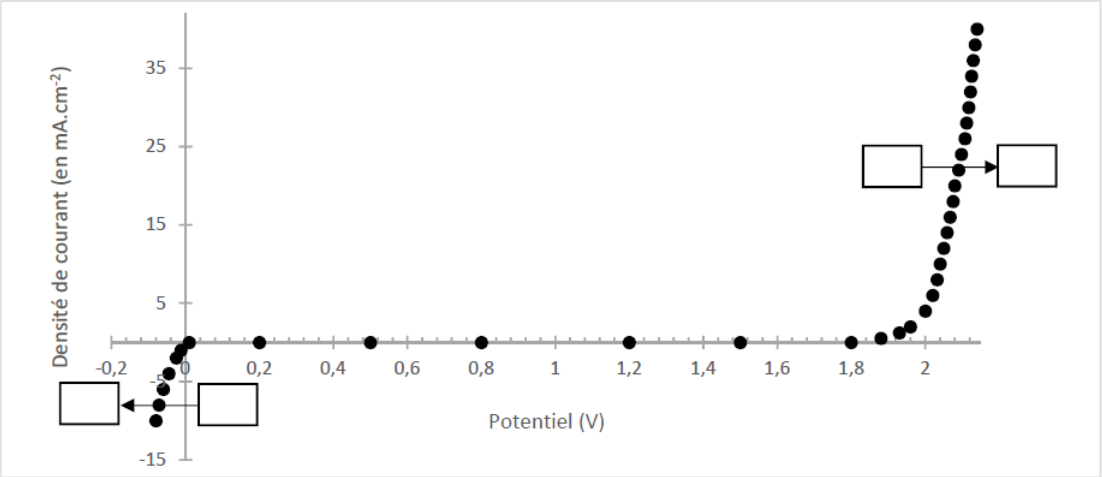


La pile fonctionne en « respiration » : le dioxygène provient de l'air qui est en contact direct avec la cathode par le biais de perforations pratiquées dans le châssis côté cathodique. Le compartiment anodique est équipé d'un diffuseur poreux pour permettre au dihydrogène de se répartir uniformément sur toute la surface de l'anode.

Étude spécifique de la cellule d'électrolyse

Document 2

La courbe courant-potentiel de fonctionnement de la cellule d'électrolyse du dispositif expérimental est donnée ci-dessous. Les réactions d'oxydation et de réduction ont lieu à l'interface électrolyte/catalyseur au Pt.



4 - Justifier l'allure de la courbe courant-potentiel en complétant la figure du **document 2**. Préciser pourquoi on n'observe pas de plateau de diffusion pour les espèces électroactives.

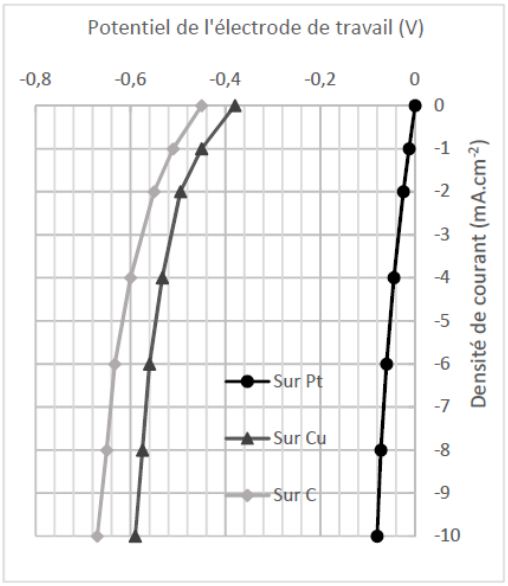
5 - Déterminer numériquement la constante d'équilibre $K_e(298K)$ associée à la réaction de fonctionnement de l'électrolyseur à température ambiante. Justifier la nécessité d'imposer une tension U_e entre les électrodes à l'aide d'un générateur de tension.

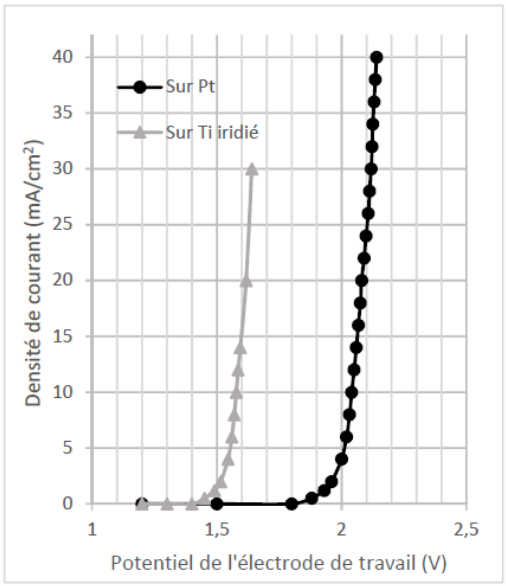
6- Déterminer graphiquement la tension minimale U_e à appliquer pour observer la formation de dihydrogène.

Document 3

La tension U_e à appliquer étant relativement importante, des expériences ont été menées afin d'optimiser le dispositif expérimental. 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.

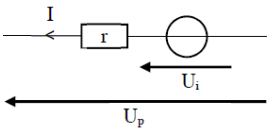
7 - Donner l'expression littérale de $E_{eq}(H^+/H_2)$ puis calculer sa valeur numérique sachant qu'au cours de l'expérience on suppose que la pression partielle en dihydrogène à la surface de l'électrode de travail est $P(H_2) = 1{,}0$ bar.

8- En déduire les surpotentiels « 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.

Étude spécifique de la pile à combustible

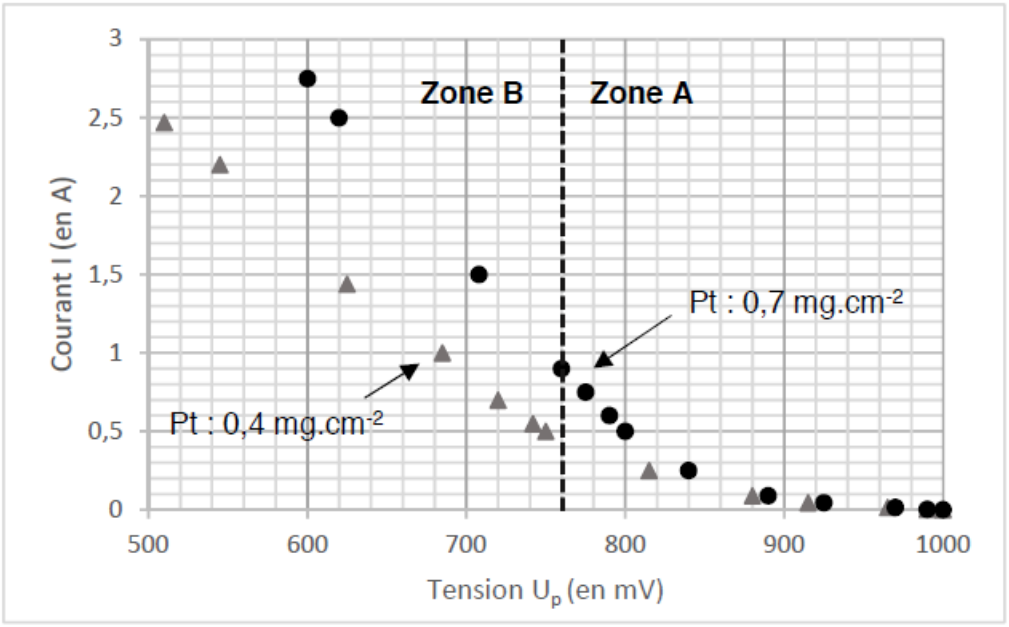
Document 4

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 $U_p = U_i - rI$ 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 (voir **document 1**). 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 $cm^3.min^{-1}$.

9- D'après la courbe du **document 4**, 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.

Données numériques

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

Unité de pression : $1\ bar = 10^5\ Pa$

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

Autre exemple de sujet (facultatif)

Centrale , MP , 2024 / ***Quelques aspects du transport ferroviaire***

La première locomotive à vapeur date de 1804, elle a été conçue par un ingénieur des mines anglais Richard Trevithick, comme une application de la machine à vapeur. Depuis, le transport ferroviaire a connu rapide ; il apparait aujourd'hui comme une solution écologique au désir et au besoin de mobilité d'une population mondiale qui ne cesse de croitre.

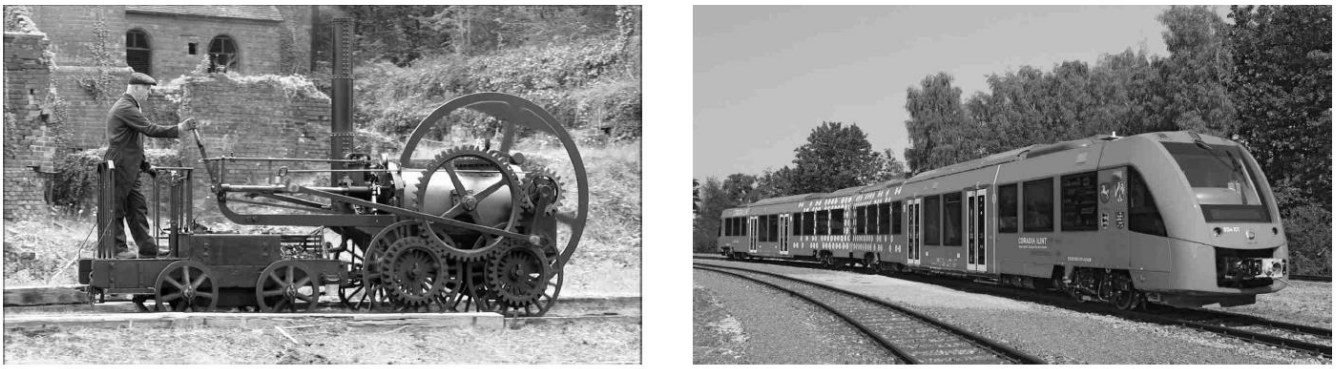


Figure 1 Gauche : La locomotive de Trevithick. Droite : train fonctionnant avec une pile à hydrogène

I La motorisation des trains

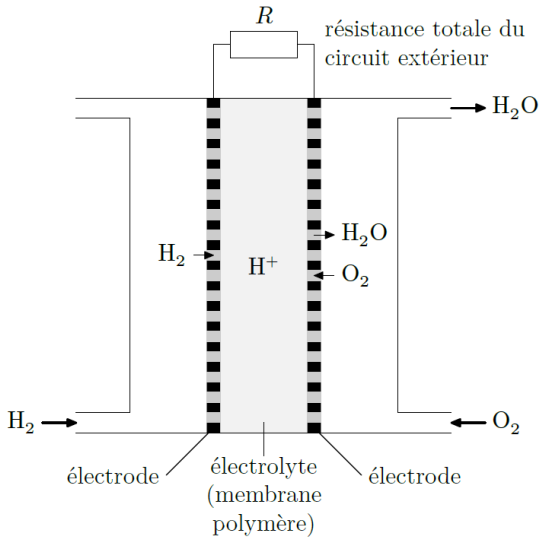
Le Coradia iLint est le premier train à hydrogène au monde, propulsé par une pile à combustible. Il est basé sur le Coradia Lint 54, un modèle de locomotive diesel produit par Alstom. Ce type de machines thermiques, dédié aux voies non électrifiées, est très largement répandu sur les lignes régionales en Allemagne mais aussi en France.

L'objectif de cette partie est d'étudier un moteur diesel puis une pile à combustible à hydrogène utilisée à bord du Coradia iLint.

I.A. Partie physique

I.B – La pile à hydrogène PEMFC (Polymère Exchange Membrane Fuel Cell)

La pile à hydrogène représentée figure 2 est constituée de deux électrodes de platine poreuses, séparées par une membrane polymère permettant le passage des protons H+, mais pas celui des électrons. Elle fonctionne avec du dihydrogène et du dioxygène gazeux et produit de l'eau sous forme liquide.



Le bilan réactionnel global de la pile à hydrogène, qui met en jeu les couples redox $H^+/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O(l)$ s'écrit :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(l)}$$

I.B.1)
Q 6. Définir les termes « anode » et « cathode ». Écrire les demi-équations électroniques mises en jeu au niveau de chacune des deux électrodes de cette pile.

Q 7. Reproduire le schéma de la pile et y faire apparaitre le nom des électrodes, le sens du courant, le sens de déplacement des protons responsables du passage du courant au sein de l'électrolyte, et celui de déplacement des électrons. Indiquer également le pôle positif et le pôle négatif de la pile.

Q 8. Calculer, à 298 K, l'enthalpie standard $\Delta rH\circ$ et l'entropie standard $\Delta rS\circ$ de la réaction. En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K, puis la force électromotrice standard $e\circ$ de la pile.

I.B.2) Le rendement η d'une pile est relié à l'énergie électrique fournie à l'extérieur, We et à la variation d'enthalpie ΔH du système électrochimique selon

$$\eta = -\frac{W_e}{\Delta H}$$

Q 9. Justifier la présence du signe « - » dans l'expression ci-dessus.

10. À pression et température constantes, établir l'inégalité liant la variation d'enthalpie libre ΔG du système et le travail électrique fourni We.
Le rendement maximal est obtenu en considérant un fonctionnement isotherme, isobare et réversible de la pile, avec une tension correspondant à la force électromotrice standard $e\circ$ (les activités de toutes les espèces physico-chimiques en jeu sont donc prises égales à 1) .

$$\eta_{max} = 1 - T\,\frac{\Delta_r S^\circ}{\Delta_r H^\circ}$$

Q 12. Évaluer le rendement théorique maximal de la pile PEMFC à la température de 60 °C.

Dans les conditions réelles d'utilisation, la force électromotrice de la pile à hydrogène est inférieure à la valeur théorique en raison de différents phénomènes dissipant de l'énergie : surtension d'activation due au transfert électronique (caractère plus ou moins lent des réactions électrochimiques), surtension due au transport de matière (apport des réactifs jusqu'aux électrodes et départ des produits de réaction) et enfin chute ohmique dans l'électrolyte et dans les divers matériaux conducteurs électroniques.
La figure 3 présente la caractéristique tension - courant (U , j), appelée encore « courbe de polarisation », d'une pile à hydrogène élémentaire. Le point de fonctionnement nominal de cette cellule est tel que Un = 0,7 V et jn = 0, 45A · cm^{-2}.

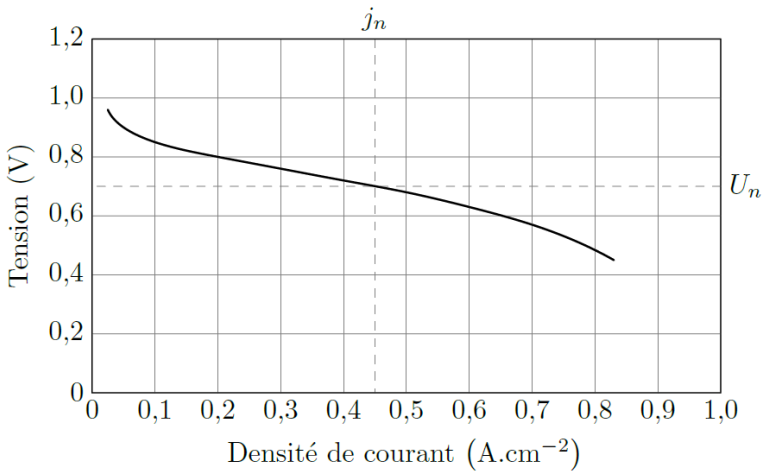


Figure 3 Courbe de polarisation

Pour le train à hydrogène Coradia iLint, son constructeur annonce une autonomie de 1000 km à une vitesse moyenne de 100 km·h^{-1}. La pile utilisée est un ensemble de piles élémentaires montées en série développant une puissance de 200 kW sous une tension U = 300 V.

Q 13. Combien de cellules doivent-elles être branchées en série ? Quelle doit être la surface des électrodes d'une cellule ?

Q 14. Évaluer le débit molaire en dihydrogène nécessaire au fonctionnement de la pile ainsi que la masse d'hydrogène assurant l'autonomie annoncée par le constructeur.

I.B.3) À ce jour, trois types de stockage d'hydrogène peuvent être envisagés :
- le stockage sous forme de gaz comprimé, sous une pression égale à 700 bar et à une température de 298 K, dans des réservoirs composites capables de résister à de fortes pressions ;
- le stockage sous forme liquide, à –253 °C sous une pression de 10 bar, ce qui nécessite des réservoirs à l'isolation thermique poussée afin de minimiser l'évaporation ;
- le stockage dans des substrats, sous forme absorbée : l'hydrogène est stocké dans les sites interstitiels du réseau métallique d'un alliage pour former des hydrures non stoechiométriques.
Pour le cas du stockage par adsorption, un substrat possible est l'alliage fer-titane. La réaction d'absorption s'écrit :

$$\mathrm{FeTi_{(s)}} + \frac{n}{2}\mathrm{H_{2(g)}} = \mathrm{FeTiH_{n(s)}}.$$

L'alliage FeTi a une structure cubique, de paramètre de maille a, comportant un atome de titane à chaque sommet et un atome de fer au centre du cube.

Q 15. Représenter la maille de FeTi et déterminer le paramètre de maille a, à partir des données.

Seuls les sites octaédriques formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par un atome d'hydrogène.

Q 16. Identifier la position de ces sites interstitiels. En déduire la formule stoechiométrique de l'hydrure contenant le maximum théorique d'atomes d'hydrogène.

Q 17. En réalité, l'absorption maximale d'hydrogène correspond à l'hydrure FeTiH1,9. Exprimer puis calculer la capacité volumique d'absorption définie comme la masse d'hydrogène qui peut être insérée dans un mètre cube d'alliage FeTi .

Q 18. Déterminer le volume d'alliage nécessaire pour stocker les 108 kg de dihydrogène permettant d'assurer l'autonomie du Coradia iLint. Comparer ce volume aux deux autres possibilités de stockage et conclure.

Données

Données pour la partie I

Volume maximal du gaz dans le cycle diesel	$V_{max} = 57$ L
Rapports des volumes dans le cycle diesel	$x = V_{max}/V_{min} = 20$; et $y = V_{max}/V_C = 7$
Rapport des capacités thermiques	$\gamma = C_{pm}/C_{vm} = 1{,}4$
Rappel des expressions des capacités thermiques molaires à respectivement volume et pression constants :	$C_{vm} = R/(\gamma - 1)$ et $C_{pm} = R\gamma/(\gamma - 1)$
Constante des gaz parfaits	$R = 8{,}314$ J·K^{-1}·mol^{-1}
Constante de Faraday	1 F $= 9{,}65 \times 10^4$ C·mol^{-1}
Constante d'Avogadro	$N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Masse volumique de l'alliage FeTi	$\rho_{FeTi} = 6{,}35 \times 10^3$ kg·m^{-3}
Masse volumique du dihydrogène liquide à 10,0 bar	$\rho_{H_2(l)} = 70{,}8$ kg·m^{-3}
Enthalpie de combustion massique du gasoil	$\Delta_{comb}h = 46{,}8$ MJ·kg^{-1}

Enthalpies molaires standard de formation et entropies molaires standard à 298 K

	$H_2O_{(l)}$	$H_{2(g)}$	$O_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol^{-1})	−286	0	0
S°_m (kJ·mol^{-1}·K^{-1})	0,070	0,131	0,205

Masses molaires et rayons atomiques

	H	Fe	Ti
Masse molaire (g·mol^{-1})	1,00	55,8	47,9
Rayon atomique (pm)	25,0	132	126