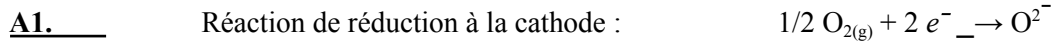


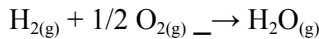
PREMIÈRE PARTIE

FONCTIONNEMENT DE LA PILE SOFC

A / Étude de la réaction globale



Équation bilan :

**A2.****A2*a.**

Potentiel chimique d'un gaz :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + R.T \ln\left(\frac{p_i}{P^\circ}\right)$$

A2*b.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} .dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} .dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T} .d\xi \Rightarrow \text{A P et T constantes}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T} .d\xi = \Delta_r H .d\xi$$

$$dG = -S.dT + V.dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} .d\xi$$

$\Rightarrow \text{A P et T constantes}$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} .d\xi = \Delta_r G .d\xi$$

- $\Delta_r H = \sum_i \bar{h}_i \nu_i$ avec ν_i : coefficient stœchiométrique du constituant i et $\bar{h}_i$ l'enthalpie molaire partielle du constituant i dans le mélange. Les constituants étant des gaz, on peut supposer le mélange idéal : l'enthalpie molaire partielle est égale à l'enthalpie molaire du corps pur ($\bar{h}_i(T, P, \xi) = h_{i,m}(T, P)$). Les gaz étant supposés parfaits, l'enthalpie molaire ne dépend que de la température. D'où :

$$\Delta_r H = \sum_i \bar{h}_i \nu_i = \sum_i h_{i,m} \nu_i = \sum_i h_i^0 \nu_i = \Delta_r H^\circ(T)$$

- $\Delta_r G = \sum_i \mu_i \nu_i = \sum_i \mu_i^0 \nu_i + RT \left(\sum_i \nu_i \cdot \ln\left(\frac{p_i}{P^\circ}\right) \right) \Rightarrow$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot (p_{\text{O}_2})^{1/2}} (P^\circ)^{1/2}\right)$$

A3. $dH = dU + d(PV) = \delta W + \delta Q + d(PV) \Rightarrow$ à P = cste $dH = \delta W_{\text{pression}} +$

$\delta W_e + \delta Q + P.dV$

Pour une transformation réversible : $\delta W_{\text{pression}} = -P.dV$ et $\delta Q = T.dS$
d'où

$dH = \delta W_e + T.dS$

$$dG = dH - d(TS) \quad \Rightarrow \quad \text{à } T = \text{cste} : \quad dG = dH - T.dS = \delta W_e$$

$$\varepsilon_{th} = \frac{\delta W_e}{\delta W_e + \delta Q} = \frac{dG}{\delta W_e + T.dS} = \frac{dG}{dH} \quad \Rightarrow$$

$$\varepsilon_{th} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H}$$

A.N.: $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ = -215,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot (p_{O_2})^{1/2}} (P^\circ)^{1/2} \right) = -196,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{d'où}$$

$$\varepsilon_{th} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} = 78,2 \%$$

A4.

A4*a. Le travail électrique reçu par la pile est : $\delta W_e = -2 F \cdot E_{(I=0)} = \Delta_r G \quad \Rightarrow$
 $E_{(I=0)} = 1,02 \text{ V}$

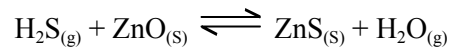
A4*b. Lorsque la pile débite la tension aux bornes de la pile diminue du fait de la résistance interne de la pile

$E_I = E_{(I=0)} - 0,3 = 0,72 \text{ V}$ le rendement en potentiel est donc

$$\varepsilon_E = \frac{E_I}{E_{(I=0)}} = 70,6\%$$

A4*c. Le rendement global de la pile est : $\varepsilon = \varepsilon_{th} \cdot \varepsilon_E = 55,2 \%$

Le rendement d'un moteur thermique actuel est environ de 30 %. Le rendement de la pile est nettement supérieur.

B / Préparation du dihydrogène par reformage externe du méthane**B1.****B1*a.** A $T = 400 \text{ K}$

$$\Delta_r G^\circ_2(T) = -78,6 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

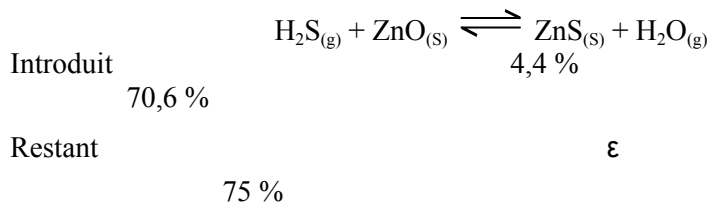
$$K_2 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ_2(T)}{R.T}\right) = 1,8 \times 10^{10}$$

La constante de l'équilibre est

- Pour la réaction (2) il n'y a pas variation du nombre de moles de gaz dans l'équation bilan, la pression n'a donc pas d'influence sur l'équilibre

B1*b. Le méthane ne réagit pas lors de l'étape de désulfuration et le nombre total de moles de gaz est inchangé : le pourcentage en méthane reste constant..

La constante d'équilibre K_2 étant très grande, on peut considérer la réaction totale.



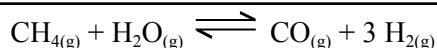
On peut vérifier que la réaction est quantitative en calculant ε :

$$K_2 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{75}{\varepsilon} = 1,8 \times 10^{10} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = 4 \times 10^{-9} \%$$

La composition du mélange gazeux de sortie est : 75 % de H_2O , 25 % de CH_4 et $4 \times 10^{-9} \%$ de H_2S (traces)

B2.

(3)

**B2*a.**A $T_0 = 298 \text{ K}$

$$\Delta_r H^\circ_3(T_0) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_{4(\text{g})}) = 205,7$$

 kJ.mol^{-1}

$$\Delta_r H^\circ_3(T) = \Delta_r H^\circ_3(T_0) + \int_{T_0}^T (3.c_p^0(\text{H}_{2(\text{g})}) + c_p^0(\text{CO}_{(\text{g})}) - c_p^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) - c_p^0(\text{CH}_{4(\text{g})})) dT = \Delta_r H^\circ_3(T_0) + \Delta_r c_p^0.(T_1 - T_0)$$

A.N.

$$\Delta_r c_p^0 = 46,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ_3(T) = 191,8 + 46,6 \times 10^{-3} . T$$

 (kJ.mol^{-1}) **B2*b.**A $T_0 = 298 \text{ K}$

$$\Delta_r S^\circ_3(T_0) = 3.S^\circ(\text{H}_{2(\text{g})}) + S^\circ(\text{CO}_{(\text{g})}) - S^\circ(\text{CH}_{4(\text{g})}) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) = 214,7$$

 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r c_p^0 \frac{dT}{T} = \Delta_r S^\circ(T_0) + \Delta_r c_p^0 . \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) \Rightarrow \Delta_r S^\circ_3(T) = -50,8 + 46,6 . \ln T \quad (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$$

B2*c. $\Delta_r H^\circ_3 > 0$, la réaction est endothermique. D'après la loi de Van't Hoff, une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens de l'écriture.

La réaction est favorisée par une élévation de température.

D'après la loi de Le Chatelier, une élévation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de mole de gaz dans l'équation bilan.

Ici $\Delta_r \nu = +2$, pour favoriser la conversion il faut donc une diminution de pression

B2*d.

$$\Delta_r G^\circ_3(T) = \Delta_r H^\circ_3(T) - T . \Delta_r S^\circ_3(T) = 191,8 + 97,4 \times 10^{-3} . T - 46,6 \times 10^{-3} . T . \ln T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

$$\ln K_3(T) = -\frac{\Delta_r G_3^0(T)}{R.T} = -11,2 - \frac{23070}{T} + 5,61 \cdot \ln T$$

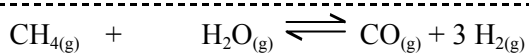
10,26

$$\text{à } T = 1273 \text{ K} \quad \ln K_3(1273\text{K}) =$$

$$K_3 = 2,87 \times 10^4$$

du méthane

cette réaction est quantitative dans le sens de la formation

B2*e. n_{Totgaz}

Introduit

0,25 n

0,75 n

 n

Équilibre

(0,25- α) n

(0,75- α) n

$\alpha \cdot n$

3 $\alpha \cdot n$

(1+2 α) n

$$K_3 = \frac{p_{\text{CO}} \cdot (p_{\text{H}_2})^3}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot (P^\circ)^2} = \frac{x_{\text{CO}} \cdot (x_{\text{H}_2})^3}{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{CH}_4} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2} = \frac{\alpha \cdot (3\alpha)^3 (1+2\alpha)^2}{(0,75-\alpha)(0,25-\alpha) \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2} = 2,87 \times 10^4$$

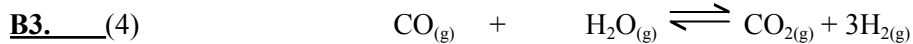
 $K_3 \gg 1$, on peut donc considérer la réaction quantitative $\Rightarrow \alpha \approx 0,25$. $\Rightarrow$

$x_{\text{CO}} = 1/6$

$x_{\text{H}_2} = 1/2$

$x_{\text{H}_2\text{O}} = 1/3$

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{\alpha \cdot (3\alpha)^3 (1+2\alpha)^2}{(0,75-\alpha) \cdot K_3} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 = 5,5 \times 10^{-5} \ll 1$$



B3*a. Les deux réactions ayant lieu simultanément le bilan de matière s'écrit :

	$\text{CH}_{4(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	n_{Tot}
Introduit	1	3	0	0	0	4
(3)	$-x$	$-x$	x	$3x$	0	
(4)	0	$-y$	$-y$	y	y	
Équilibre	$1-x$	$3-x-y$	$x-y$	$3x+y$	y	$4+2x$

$$K_3 = \frac{x_{\text{CO}} \cdot (x_{\text{H}_2})^3}{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{CH}_4}} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 = \frac{(x-y)(3x+y)^3 (4+2x)^2}{(1-x)(3-x-y)} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 = 2,87 \times 10^4 \gg 1$$

On peut donc considérer que la

réaction (3) est totale $\Rightarrow x \approx 1$

$$K_4 = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}} = \frac{y(3x+y)}{(3-x-y)(x-y)} = \frac{y(3+y)}{(2-y)(1-y)} = 0,409$$

On a alors : $\Rightarrow y = 0,19$

B3*b.

$$p_{\text{CO}} = x_{\text{CO}} P = \frac{1-y}{6} P = 0,68 \text{ bar}$$

$$p_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} P = \frac{3+y}{6} P = 2,66 \text{ bar}$$

$$p_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} P = \frac{y}{6} P = 0,16 \text{ bar}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} P = \frac{2-y}{6} P = 1,51 \text{ bar}$$

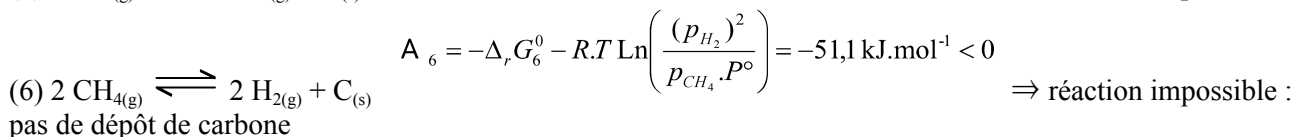
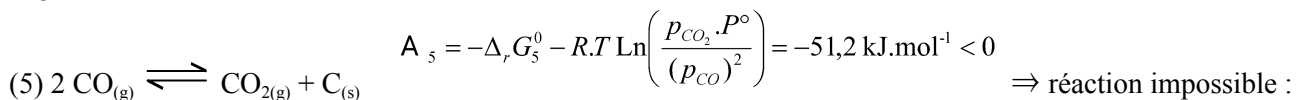
$$K_3 = \frac{p_{\text{CO}} \cdot (p_{\text{H}_2})^3}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot (P^\circ)^2}$$

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{p_{\text{CO}} \cdot (p_{\text{H}_2})^3}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_3 \cdot (P^\circ)^2} = 3 \times 10^{-4} \text{ bar}$$

(négligeable)

B3*c. La réaction (4) permet de former CO_2 au lieu de CO qui est toxique.

B4. Pour qu'il n'y ait pas dépôt de carbone il faut que l'affinité chimique des réactions (5) et (6) soit négative.



- Une diminution de température provoque un déplacement d'équilibre dans le sens où la réaction est exothermique (loi de Van't Hoff).

* Pour la réaction (5) $\Delta_r H_5^\circ < 0$, le déplacement a lieu dans le sens de la formation de carbone

* Pour la réaction (6) $\Delta_r H_6^\circ > 0$, le déplacement a lieu dans le sens de la disparition du carbone

- Un dépôt de carbone provoquerait un encrassement de la pile (Catalyseur, électrodes canalisations...)

C / Reformage interne progressif du méthane

C1. La réaction de vapocraquage (3) qui a lieu sur le catalyseur est endothermique. On observerait donc un abaissement local de la température. Nous avons vu dans la question précédente qu'un abaissement de température favorisait une formation de carbone par la réaction (5). On risquerait de voir apparaître un dépôt de carbone sur le catalyseur.

C2. La réaction (3) peut être considérée comme totale

$p(\text{CH}_4)/p(\text{H}_2\text{O}) = 5 > 1 \Rightarrow$ Le méthane est en excès : il ne restera quasiment plus d'eau susceptible de réagir avec CO selon (4).

$\Rightarrow$ La composition du système à l'équilibre est donnée par la réaction (3) $\Rightarrow p(\text{H}_2) / p(\text{CO}) = 3$

C3. L'ensemble de la chaleur fournie par la réaction (1) doit être consommée par la réaction (3)

Chaleur consommée par la réaction (3) : $\xi \cdot \Delta_r H^\circ_3$. Il se forme 3ξ moles de H_2

$3\xi \cdot \alpha$ moles de H_2 réagissent par la réaction (1). Il faut tenir compte de l'énergie électrique ($\Delta_r G_1$) dissipée par effet Joule et de la part liée à l'exothermicité ($T \cdot \Delta_r S$). On peut calculer ces différents termes en utilisant les résultats des questions **A2** et **A3**. On obtient

$$-3\alpha(0,3 \cdot \Delta_r G_1 + (\Delta_r H^\circ_1 - \Delta_r G_1)) = \Delta_r H^\circ_3 \quad \Rightarrow$$

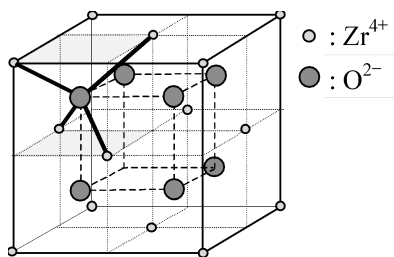
$$\alpha = \frac{\Delta_r H^\circ_3}{3 \cdot (0,7 \cdot \Delta_r G_1 - \Delta_r H^\circ_1)} = 73,5\%$$

Il reste 70% de l'énergie électrique pour la cogénération soit : $-3 \cdot \alpha (0,7 \Delta_r G_1) = 303 \text{ kJ}$

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'ÉLECTROLYTE SOLIDE

A / Étude structurale



A1.

A2. Nombre d'ions appartenant en propre à la maille

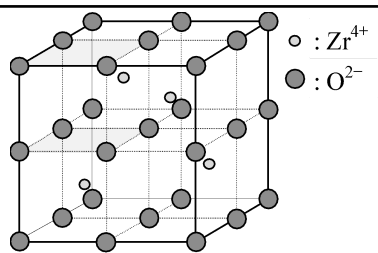
$$Zr^{4+} : n_{Zr^{4+}} = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$$

tétraédriques)

$$O^{2-} : n_{O^{2-}} = 8 \quad (\text{sites})$$

Sommets faces

A3. Le sous-réseau formé par les ions O^{2-} est un réseau cubique simple de paramètre de maille $a' = a / 2$



A4. Nouvelle représentation de ZrO_2

A5. Coordination des cations Zr^{4+}

Cation / Anion	8	(O^{2-})	(site cubique)
----------------	---	--------------	----------------

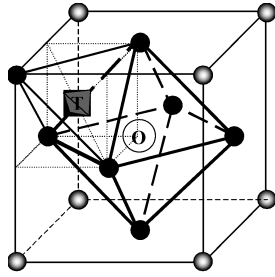
Cation / Cation	12	(Zr^{4+})	(réseau CFC)
-----------------	----	---------------	--------------

Coordination des anions O^{2-}

Anion / Cation	4	(Zr^{4+})	(site tétraédrique)
----------------	---	---------------	---------------------

Anion / Anion	6	(O^{2-})	(réseau cubique simple)
---------------	---	--------------	-------------------------

A6. Taille des sites tétraédriques et octaédriques dans le modèle des sphères dures



- Site tétraédrique : situé au centre du cube de côté $a/2$. La relation entre les rayons sur la diagonale du cube est :

$$r_T + r_{Zr^{4+}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow$$

$$r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{Zr^{4+}} = 141 \text{ pm}$$

- Site octaédrique : situé au centre de la maille. La relation entre les rayons est :

$$r_O + r_{Zr^{4+}} = \frac{a}{2} \Rightarrow$$

$$r_T = \frac{a}{2} - r_{Zr^{4+}} = 175 \text{ pm}$$

Les deux sites sont compatibles avec la taille de O^{2-} . Le zirconium se place dans le site tétraédrique qui est pourtant le plus petit des deux.

A7. Site tétraédrique

A7*a. L'anion O^{2-} est entouré (question A5) de :

4 ions Zr^{4+} de charge $4e$ distants de $a\sqrt{3}/4$ (premiers voisins)

6 ions O^{2-} de charge $-2e$ distants de $a/2$ (seconds voisins)

A7*b. L'énergie potentielle d'interaction dans un site octaédrique est :

$$E_p(T) = \frac{-2e}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{4 \cdot (4e)}{\frac{a\sqrt{3}}{4}} + \frac{6 \cdot (-2e)}{\frac{a}{2}} \right) = -1,17 \times 10^{-17} \text{ J}$$

A8. Site octaédrique

A8*a. La charge virtuelle ($-2e$) placée au centre de la maille est entourée :

6 ions Zr^{4+} de charge $4e$ distants de $a/2$ (premiers voisins)

8 ions O^{2-} de charge $-2e$ distants de $a\sqrt{3}/4$ (seconds voisins)

A8*b. L'énergie potentielle d'interaction dans un site octaédrique est :

$$E_p(T) = \frac{-2e}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{6 \cdot (4e)}{\frac{a}{2}} + \frac{8 \cdot (-2e)}{\frac{a\sqrt{3}}{4}} \right) = -1,00 \times 10^{-17} \text{ J}$$

A9. La structure la plus stable est celle d'énergie la plus basse. Comme $E_p(T) < E_p(O)$ les ions O^{2-} se placent préférentiellement dans les sites tétraédriques

A10. $r(Y^{3+}) > r(Zr^{4+})$ le remplacement d'un ion Zr^{4+} par un ion Y^{3+} provoque l'accroissement du volume de la maille.

A11. La masse volumique de [Y9SZ]

$$\rho' = \frac{4 \cdot M_{[Y9SZ]}}{N_A \cdot (a')^3} = \frac{4 \cdot (0,91 \cdot M_{ZrO_2} + 0,09 \cdot M_{Y_{2}O_3})}{N_A \cdot (a')^3} \Rightarrow \rho' = 5980 \text{ kg.m}^{-3}$$

B / Étude de la conduction dans l'électrolyte

B1. D'après la figure 5 pour $T = 1000^\circ\text{C}$, $\log_{10}(\sigma_i T) = 2,1 \Rightarrow \sigma_i = 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$

On constate que $\sigma_i \gg \sigma_e = 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ la conduction est donc de type ionique.

B2. La réduction éventuelle du cation Zr^{4+} entraînerait une diminution de la conductivité ionique

B3. $\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{R.T}\right) \Rightarrow \ln(\sigma_i T) = -\frac{E_A}{k.T} + \ln(\sigma_0) = \ln(10) \log_{10}(\sigma_i T)$

On vérifie sur le graphe que $\log_{10}(\sigma_i T)$ est une fonction affine de $1/T$.

La pente de la droite est $p = 4,4 \times 10^3 = -\frac{E_A}{k \cdot \ln(10)} \Rightarrow E_A = 1,38 \times 10^{-19} \text{ J} = 0,86 \text{ eV}$

B4. A toute température $\sigma_i(\text{SSZ}) > \sigma_i(\text{Y9SZ})$, il est donc intéressant d'utiliser [SSZ] à la place de [Y9SZ].

A la température de l'expérience $\log_{10}(\sigma_i T(\text{SSZ})) = 2,5 \Rightarrow \sigma_i = 0,25 \text{ S.cm}^{-1}$

L'utilisation de [SSZ] permet de gagner un facteur 2,5 en conductivité.

B5. A 600°C $\log_{10}(\sigma_i T(\text{Y9SZ})) = 0,6 \Rightarrow \sigma_i(\text{Y9SZ}) = 4,56 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$

$\log_{10}(\sigma_i T(\text{SSZ})) = 1,1 \Rightarrow \sigma_i(\text{SSZ}) = 1,44 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$

Ces valeurs (même celle de SSZ) sont trop faibles pour espérer un rendement intéressant de la pile.