CAPES DE PHYSIQUE-CHIMIE

Sujet zéro pour l'admissibilité

Épreuve 2 : exploitation d'un dossier documentaire

Texte d'accompagnement du sujet zéro

Rappel du texte règlementaire :
Extrait de l'arrêté 14 du 19 avril 2013 fixant les modalités d'organisation des concours du certificat d'aptitude au professorat du second degré
http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000027361553&dateTexte=&categorieLien=id

> ***[…]***
>
> ***2°- Épreuve deux : Exploitation d'un dossier documentaire.*** *Durée : cinq heures ; coefficient 1.*
>
> *Le sujet peut porter, au choix du jury, soit sur la physique pour l'une des épreuves et sur la chimie pour l'autre épreuve, soit associer de manière équilibrée ces deux disciplines dans les épreuves.*
>
> *[…]*
>
> *La seconde épreuve s'appuie sur l'exploitation d'un dossier. Elle vise à évaluer les capacités d'analyse, de synthèse et d'argumentation ainsi que l'aptitude à mobiliser des savoirs disciplinaires et didactiques dans une activité d'enseignement.*
>
> *Le programme des épreuves est constitué des programmes de physique et de chimie du collège, du lycée (voies générale et technologique) et des enseignements post-baccalauréat (STS et CPGE). Les notions traitées dans ces programmes doivent pouvoir être abordées au niveau M1.*

Présentation de l'épreuve

La seconde épreuve d'admissibilité « exploitation d'un dossier documentaire » peut porter sur de la physique, de la chimie ou sur les deux disciplines. Les parts de physique et de chimie sont équilibrées sur l'ensemble des deux épreuves d'admissibilité.

Cette épreuve établit un premier lien entre le « savoir savant » acquis lors des études universitaires et les compétences qui sont visées pour les élèves de collège et de lycée. Le candidat n'est pas encore un professeur confirmé et expérimenté aussi la transposition didactique qui lui est demandée vise un premier niveau d'appropriation des méthodes, des objectifs et des contenus des enseignements de lycée.

Le sujet de cette épreuve s'appuie sur une thématique scientifique ou sur un objet technologique faisant appel à des concepts, des lois de physique et/ou de chimie. Il se décline en deux parties :

- Un premier document précisant la problématique du thème abordé, sa présentation et une feuille de route : questions auxquelles le candidat est invité à réponde, tâches à exécuter… ;
- Un dossier rassemblant un ensemble de documents de nature diverse sur lesquels le candidat devra s'appuyer :

- Des documents officiels : éléments de programme et compétences associées, compétences transversales visées dans les enseignements, socle commun, référentiels d'examen,…
- Des documents de nature pédagogique : activités pédagogiques, protocoles expérimentaux, exercices ou évaluations, extraits de manuels ou de sites internet,…
- Des documents scientifiques et techniques : données sur des grandeurs, des lois, des domaines d'application de celles-ci, données techniques sur l'objet technologique étudié, articles plus ou moins spécialisés de la presse scientifique, résultats numériques d'expériences, données économiques ou sociétales…

Si le sujet porte sur un objet technologique, il n'en développera pas les fonctionnalités, les fonctions ou les prolongements trop techniques ou trop spécifiques qui relèveraient d'autres disciplines (SI ou SVT).
Les programmes de collège et de lycée ne sont pas à savoir dans le détail par le candidat ; les parties nécessaires à l'épreuve seront fournies. Pour autant il est recommandé de ne pas les découvrir au moment du concours.

Le texte règlementaire précise que l'épreuve vise à évaluer « *l'aptitude à mobiliser des savoirs disciplinaires et didactiques dans une activité d'enseignement* ». Des tâches ou des questions peuvent donc porter sur des parties du programme du concours qui ne sont pas pour autant des points des programmes des lycées, mais ces études ne seront pas déconnectées d'une exploitation au niveau lycée ou collège.
Il peut ainsi être demandé au candidat :

- une étude à un niveau supérieur pour obtenir des résultats, un modèle, des précisions sur un principe de fonctionnement, une analyse qualitative, en vue d'une exploitation ou d'un réinvestissement dans une activité d'enseignement au collège ou au lycée ;
- de se projeter sur une exploitation pédagogique envisageable dans une classe d'un niveau donné ;
- d'envisager des difficultés que pourraient rencontrer des élèves en raison d'une inadéquation entre le contenu scientifique d'un article de presse ou d'une évaluation proposée et celui visé dans les programmes du secondaire ;
- de s'interroger sur la pertinence d'un protocole expérimental proposé ou sur sa faisabilité, l'intérêt qu'il présente dans une activité d'enseignement ou son adéquation aux programmes ;
- de mettre en œuvre une démarche de résolution d'un problème scientifique susceptible de dépasser le niveau lycée en vue d'une exploitation du résultat ou d'une transposition à ce niveau-là ou encore d'exécuter une "tâche complexe[1]" au sens didactique de l'expression ;
- d'identifier les connaissances ou les capacités présentes dans les programmes qui pourraient être développées ou évaluées à partir de certains documents du dossier ;
- de rechercher des erreurs dans une production d'élèves et de les corriger ;

Il ne sera pas demandé, dans le temps imparti, d'élaborer une séquence ou une séance d'enseignement.

L'épreuve se propose d'évaluer « *les capacités d'analyse, de synthèse et d'argumentation* » du candidat. Cette évaluation ne prendra pas pour autant la forme d'une « dissertation » scientifique.
L'analyse est à comprendre comme la capacité à :

- s'approprier une problématique en étant capable de lui associer une ou plusieurs questions scientifiques et d'apprécier les enjeux qu'elle pose ;
- mettre en perspective et poser un regard critique sur les différentes thèses qui peuvent être présentes dans des articles du dossier ;
- réinvestir ses propres connaissances scientifiques pour critiquer ou discuter une solution technologique ou une assertion scientifique ;

[1] Tâche complexe (au sens didactique, en physique-chimie). Tâche faisant appel à des compétences multiples – scientifiques, organisationnelles, stratégiques, linguistiques… – pour laquelle une démarche n'est pas donnée. Le résultat de la tâche complexe est la tâche elle-même – démarche entreprise et explicitation de celle-ci, conclusion ou résultat scientifique… Le résultat final n'est pas nécessairement une valeur numérique. Une « résolution de problème » est un exemple de tâche complexe, la réponse à apporter à une problématique à l'aide de documents scientifiques est aussi une tâche complexe dans la mesure où il n'y a pas de guidage. Une tâche complexe n'est pas nécessairement une tâche compliquée ; la complexité est à appréhender au sens de la diversité des compétences mises en jeu pour la résoudre.

- justifier un protocole expérimental, une hypothèse, une démarche, un résultat.

La synthèse est un travail d'écriture de dix à trente lignes qui peut être demandé dans différentes situations :
- exposer synthétiquement les thèses, idées, résultats scientifiques de différents articles, les arguments convergents et les arguments divergents ;
- répondre à une question précise en prenant appui sur les éléments du dossier et sur l'étude complémentaire conduite dans le cadre de l'épreuve ; faire également appel à ses propres connaissances ;
- rédiger un ou plusieurs paragraphe(s) mettant en exergue un contenu scientifique exigible à un niveau de classe donné en fonction du programme associé (trace écrite susceptible de figurer dans un cahier d'élève).

Enfin, l'argumentation est présente tout au long de l'épreuve et peut être diverse : preuve par calcul formel, représentation graphique, exploitation de résultats de mesure… mais aussi référence à des documents du dossier ou à ses propres connaissances.

La langue de scolarisation – le français – est à la fois indispensable pour "bien dire la science" mais aussi un instrument pour bien « faire de la science »[2], utiliser ses codes, expliciter le passage d'une forme sémiotique à une autre – relation formelle, représentation graphique, tableau de mesures, schéma, équation de réaction chimique… – expliquer le niveau de contextualisation et l'apport de chacune de ces formes.
On attend d'un futur professeur un bon niveau de maîtrise de cette langue, un discours clair et rigoureux aussi bien dans le lexique utilisé (lexique spécifique à la discipline) que dans l'architecture des phrases et des paragraphes (enchaînements, déductions, mise en évidence des relations causes - conséquences…) témoignant d'une bonne compréhension du sujet traité et de qualité d'exposition des contenus.
Le CAPES de physique - chimie ne recrute pas des professeurs de Lettres, le niveau de langue est néanmoins apprécié dans un contexte de médiation et d'exposition de contenus scientifiques.

Organisation de l'épreuve et du sujet

L'épreuve d'exploitation d'un dossier documentaire dure cinq heures. Elle est affectée d'un coefficient un.
Le sujet est remis sous la forme de deux documents : la feuille de route et le dossier documentaire proprement dit. Ces deux documents sont séparés pour en faciliter l'exploitation.
Des documents réponses à rendre avec la copie peuvent être associés à la feuille de route.

Les sujets des épreuves du concours sont prévus pour des candidats de première année de master. Le jury n'est donc pas en attente d'une professionnalisation affirmée, ni de compétences didactiques approfondies. Le candidat doit cependant connaître les principaux objectifs des programmes d'enseignement de la physique et de la chimie – qui ne se limitent pas aux seuls savoirs et savoir-faire mais explorent également les méthodes de la science – et il doit être capable de faire face aux différents types d'évaluation auxquels sont confrontés les élèves de collège ou de lycée.
Les contenus scientifiques exigibles sont ceux figurant dans le texte règlementaire ; les sujets de cette épreuve ne se limitent au pas, d'un point de vue scientifique, au niveau terminale mais explorent et font appel à des savoirs universitaires.

[2] « Langues et matières scolaires », Conseil de l'Europe, www.coe.int/lang/fr

SUJET ZÉRO

CAPES EXTERNE DE SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES
SESSION 2014

ÉPREUVE D'ADMISSIBILITÉ N°2

EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE

THÈME : LA PILE À COMBUSTIBLE (PAC)

Ce sujet propose différentes études scientifiques et activités pédagogiques autour de la pile à combustible. Il s'appuie sur un dossier documentaire organisé autour de trois types de documents : textes réglementaires et officiels, documents supports à l'enseignement et productions d'élèves, documents scientifiques et techniques liés au thème du sujet.

Le sujet comporte quatre fascicules :
- un premier document présentant la problématique du thème abordé et décrivant les tâches successives à réaliser parle candidat ;
- trois annexes constituant le dossier documentaire sur lequel le candidat doit s'appuyer :

- Annexe 1. Textes réglementaires et officiels
  - Annexe 1.1 : Extrait du B.O. spécial n° 8 du 13 oc tobre 2011 relatif au programme de l'enseignement de spécialité de physique-chimie en classe terminale de la série scientifique
  - Annexe 1.2 : Extrait du B.O. spécial n° 8 du 13 oc tobre 2011 relatif au programme de l'enseignement de sciences physiques et chimiques en laboratoire (SPCL) en classe terminale de la série sciences et technologies de laboratoire
  - Annexe 1.3 : Extrait de la note de service n°2012- 035 du 6-3-2012 définissant l'épreuve d'évaluation des compétences expérimentales dans la série sciences et technologies de laboratoire
  - Annexe 1.4 : Compétences expérimentales évaluées lors de l'épreuve pratique des baccalauréats S et STL
- Annexe 2. Documents supports à l'enseignement et productions d'élèves
  - Annexe 2.1 : PAC et émission de dioxyde de carbone
  - Annexe 2.2 : Extrait de TPE d'un binôme d'élèves de Première S
  - Annexe 2.3 : Activité expérimentale autour de la production du dihydrogène comme combustible pour la PAC
- Annexe 3. Documents scientifiques et techniques liés au thème du sujet
  - Annexe 3.1 : Le reformage du méthane
  - Annexe 3.2 : Performances de la PAC de type PEMFC
  - Annexe 3.3 : Le Nafion, électrolyte référence de la PAC de type PEMFC
  - Annexe 3.4 : Données numériques

LA PILE À COMBUSTIBLE (PAC)

Une pile à combustible est un système où l'énergie libérée lors de la réaction entre un combustible et un comburant (en général le dioxygène), stockés de façon indépendante et renouvelable, est convertie directement en énergie électrique.

Ce sujet est consacré à la pile utilisant comme combustible le dihydrogène. Il aborde la comparaison entre un moteur thermique et un moteur alimenté par une pile à combustible vis-à-vis des émissions de dioxyde de carbone (**1**), la mise en œuvre expérimentale d'une pile à combustible dans le cadre d'un TPE (**2**), la production de dihydrogène dans l'industrie et au laboratoire (**3**), le fonctionnement du cœur de la pile (**4**) et une synthèse de l'ensemble des travaux (**5**).

Les parties **1** à **4** du sujet sont consacrées plus particulièrement à l'analyse de certaines annexes mais l'ensemble des informations contenues dans ces annexes peut être utile dans l'intégralité du sujet.

1. Pile à combustible et émission de dioxyde de carbone

L'annexe 2.1 présente une activité de résolution de problème proposée à des élèves dans le cadre de l'enseignement de spécialité physique-chimie de Terminale S.

1.1. En vous appuyant sur les données qualitatives et quantitatives des documents de l'annexe 2.1, proposez une solution à la résolution de problème proposée aux élèves : à partir des documents fournis et de vos connaissances, comparer la production de dioxyde de carbone d'un véhicule alimenté avec une pile à combustible et d'un véhicule à essence.

1.2. Indiquez trois difficultés que les élèves pourraient rencontrer et proposez les aides associées à leur fournir.

1.3. D'autres données pourraient-elles être utiles pour affiner cette comparaison entre les deux types de véhicule ? Dans l'affirmative, citer lesquelles ?

2. La pile à combustible, l'énergie de demain

Le document fourni en annexe 2.2 est adapté d'un extrait de TPE intitulé : « Pile à combustible ; l'énergie de demain ».

Vous êtes enseignant de physique-chimie en classe de Première S et vous avez un entretien avec un groupe d'élèves à propos de leur dossier de TPE avant qu'ils ne le finalisent et le présentent à l'oral.

2.1. Dans le paragraphe « Principe de la pile à combustible », les élèves ont commis un certain nombre d'erreurs. Identifiez-les et corrigez-les.

2.2. Les élèves vous interrogent sur le paragraphe « Comment produire de l'hydrogène » dans la mesure où ils ne sont pas convaincus des informations qu'ils ont trouvées sur la toile.

Que leur répondez-vous ? Vous développerez chaque point qui, selon vous, mérite une précision, une explication ou une correction.

2.3. La production des élèves ne mentionne aucune expérience. Proposez une expérience à leur conseiller pour conférer à leur travail une composante expérimentale habituellement attendue dans les travaux personnels encadrés de la série scientifique. Listez le matériel et les produits nécessaires, les mesures à effectuer et les éventuelles précautions à prendre relatives à la sécurité.

2.4. Dans le paragraphe « le système des piles à combustibles », on lit que de nombreuses recherches visent à optimiser certains dispositifs présents dans la pile, notamment le compresseur d'air et le sous-système de refroidissement. En vous aidant du schéma fourni dans le document (nommé « Figure 4 » dans l'annexe 2.2), indiquez la fonction de ces deux dispositifs et le rôle

qu'elles jouent dans l'optimisation du fonctionnement d'un moteur alimenté par une pile à combustible.

3. Production et purification de dihydrogène pour la pile à combustible

L'annexe 3.1 propose une analyse du procédé industriel de reformage du méthane

3.1. Pourquoi le texte de l'annexe 3.1 précise-t-il que « le taux d'hydrogène par rapport au carbone dans le méthane est le plus important par rapport aux autres hydrocarbures » ?

Le tableau 1 de l'annexe 3.1 indique la composition des gaz « en sortie de vaporeformage » du méthane.

3.2. Proposez une justification au fait que la vapeur d'eau n'y figure pas.

3.3. En raisonnant sur une quantité n = 100 mol de gaz en sortie de reformage et sachant que la composition indiquée est obtenue à partir d'un mélange de méthane (1,0 équivalent) et d'eau (4,0 équivalents), retrouvez les avancements approximatifs des deux réactions principalement mises en jeu lors du reformage : (1) et (2).

3.4. À l'aide de données thermodynamiques relatives aux espèces mises en jeu, peut-on en déduire si les équilibres traduits par les deux équations (1) et (2) sont établis dans le réacteur de reformage du méthane à 850 °C sous 24 bar ? Des arguments qua ntitatifs sont attendus.

3.5. Proposez une explication du principe de l'élimination du dioxyde de carbone par « les carbonates ».

3.6. Proposez deux raisons justifiant la nécessité de l'élimination du monoxyde de carbone pour l'utilisation de dihydrogène dans une pile à combustible PEMFC (dont le principe est présenté en annexe 3.3).

3.7. Justifiez le fait que l'étape de purification par méthanation soit mise en œuvre à une température plus basse que le vaporeformage du méthane.

L'annexe 2.3 est une activité expérimentale issue d'un manuel scolaire

3.8. Le Bulletin Officiel (annexe 1.2) identifie cinq capacités exigibles dans le bloc « électrolyse, électrosynthèse, photosynthèse » de l'enseignement « Sciences physiques et chimiques en laboratoire » la classe de Terminale STL SPCL. Sont-elles toutes évaluables à l'aide de l'activité expérimentale proposée dans l'activité 2 de l'annexe 2.3 ? Dans le cas contraire, proposez des questions complémentaires permettant de les évaluer.

3.9. Identifiez les capacités expérimentales mobilisées dans cette activité. Dans la perspective de la préparation à l'épreuve d'évaluation des compétences expérimentales du baccalauréat en série STL (annexes 1.3 et 1.4), comment pourrait-on modifier le sujet pour enrichir les compétences mises en œuvre, en particulier l'autonomie et l'initiative ?

4. Fonctionnement du cœur de la pile à combustible

L'annexe 3.2 décrit les performances classiques d'une pile à combustible PEMFC.

4.1. Un prototype est constitué par un assemblage en série de 50 piles à combustible PEMFC de section S = 100 cm^2 fonctionnant chacune au « point nominal » de la figure 6 de l'annexe 3.2 (tension u = 0,70 V, densité de courant j = 0,45 $A.cm^{-2}$). Quelle est la puissance fournie par ce prototype ? Quel doit-être le débit massique de dihydrogène pour assurer ce fonctionnement ?

L'annexe 3.3 est consacrée à l'étude de la structure et des propriétés du Nafion.

4.2. À partir de la structure de la macromolécule de Nafion (figure 1.2 de l'annexe 3.3), identifiez le(s) monomère(s) conduisant au Nafion par polymérisation.

4.3. Montrez que l'information « x = 7 » relative à la structure du Nafion est compatible avec « M_{eq} = 1 100 $g.eq^{-1}$ ».

4.4. Démontrez la relation 1.7 de l'annexe 3.3 exprimant le paramètre λ.

4.5. Un élève de Terminale S vous interroge sur la pertinence du dessin de la figure 1.17 de l'annexe 3.3 : que lui répondez-vous ?

4.6. Expliquez qualitativement l'allure de la courbe donnant le logarithme de la conductivité en fonction de λ (figure 1.15 de l'annexe 3.3).

4.7. Évaluez la tension (« chute ohmique ») créée par le passage d'un courant dont la densité est $j = 0{,}45$ A.cm^{-2} dans une membrane de Nafion 117 d'épaisseur $e = 175$ μm, de section $S = 100$ cm^2 et de conductivité $\sigma = 7.10^{-3}$ S.cm^{-1}. Commentez le résultat.

4.8. Comparez l'ordre de grandeur de la conductivité du Nafion hydraté à celle d'une solution d'acide chlorhydrique à 1,0 mol.L^{-1}. Pourquoi utiliser ce polymère très coûteux plutôt qu'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique dans une pile PEMFC ?

Fonctionnement de la pile à combustible

4.9. Interprétez l'allure de la caractéristique V,I (figure 6 de l'annexe 3.2) de la pile à combustible.

5. En guise de conclusion

Pensez-vous que, dans les dix ans à venir, la voiture à pile à combustible soit en mesure de répondre aux questions posées par la circulation automobile en ce début de troisième millénaire ? À l'aide des documents proposés, des différentes études menées et de vos connaissances, vous justifierez votre réponse par un paragraphe de 20 lignes maximum en vous appuyant, entre autres, sur les réflexions que vous avez eues lors de la réponse aux questions précédentes.

DOSSIER DOCUMENTAIRE

Annexe 1 – Textes réglementaires et officiels

ANNEXE 1.1 – Programme de spécialité physique-chimie en Terminale S

Extrait du B.O. spécial n° 8 du 13 octobre 2011 relatif au programme de l'enseignement de spécialité de physique-chimie en classe terminale de la série scientifique.

ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ

L'enseignement de spécialité de physique-chimie prépare l'élève à une poursuite d'études scientifiques dans ce domaine en consolidant son choix d'orientation. Il lui permet en effet d'affirmer sa maîtrise de la démarche scientifique ainsi que celle des pratiques expérimentales et lui offre le moyen de tester ses goûts et ses compétences.
En plaçant l'élève en situation de recherche et d'action, cet enseignement lui permet de consolider les compétences associées à une démarche scientifique. L'élève est ainsi amené à développer trois activités essentielles chez un scientifique :
- la pratique expérimentale ;
- l'analyse et la synthèse de documents scientifiques ;
- la résolution de problèmes scientifiques.

Pour cela, le programme de spécialité fait appel à l'étude de trois thèmes, un thème de chimie (l'eau), un thème de physique (son et musique) et un thème (matériaux) qui conjugue des apports de chimie et de physique.

Pour chacun des trois thèmes, le professeur aborde tous les domaines d'étude en développant son enseignement à partir de quelques mots-clés choisis parmi ceux de la colonne de droite du programme.
Ces mots-clés sous-tendent des connaissances nouvelles complétant l'enseignement spécifique. Nécessaires à la compréhension des sujets étudiés, elles ne sont cependant pas exigibles au baccalauréat.
La pratique expérimentale doit être soutenue et diversifiée et favoriser l'initiative des élèves. Pour chaque thème, elle doit prendre en compte leurs centres d'intérêt.
L'analyse et la synthèse de documents scientifiques prolongent les compétences « extraire et exploiter » mises en œuvre dans l'enseignement spécifique. Elles conduisent l'élève à présenter de façon objective et critique, structurée et claire, les éléments qu'il aura extraits et exploités des documents scientifiques mis à sa disposition.
Lors de la démarche de résolution de problèmes scientifiques, l'élève analyse le problème posé pour en comprendre le sens, construit des étapes de résolution et les met en œuvre. Il porte un regard critique sur le résultat, notamment par l'évaluation d'un ordre de grandeur ou par des considérations sur l'homogénéité. Il examine la pertinence des étapes de résolution qu'il a élaborées et les modifie éventuellement en conséquence. Il ne s'agit donc pas pour lui de suivre les étapes de résolution qui seraient imposées par la rédaction d'un exercice, mais d'imaginer lui-même une ou plusieurs pistes pour répondre à la question scientifique posée. C'est sur la façon d'appréhender une question scientifique, sur le choix raisonné de la méthode de résolution et sur les moyens de vérification qu'est centrée la formation de l'élève lors de la démarche de résolution de problème.
Les situations rencontrées par l'élève en cours de formation ainsi qu'au baccalauréat se limiteront aux domaines d'étude des trois thèmes de l'enseignement de spécialité. Le professeur fera largement appel à des situations comportant une dimension expérimentale.

Thème 1 : l'eau

Domaines d'étude	Mots-clés
Eau et environnement	Mers, océans ; climat ; traceurs chimiques. Érosion, dissolution, concrétion. Surveillance et lutte physico-chimique contre les pollutions ; pluies acides.
Eau et ressources	Production d'eau potable ; traitement des eaux Ressources minérales et organiques dans les océans ; hydrates de gaz.
Eau et énergie	Piles à combustible. Production de dihydrogène.

Thème 2 : son et musique

Domaines d'étude	Mots-clés
Instruments de musique	Instruments à cordes, à vent et à percussion. Instruments électroniques. Acoustique musicale ; gammes ; harmonies. Traitement du son.
Émetteurs et récepteurs sonores	Voix ; acoustique physiologique. Microphone ; enceintes acoustiques ; casque audio. Reconnaissance vocale.
Son et architecture	Auditorium ; salle sourde. Isolation phonique ; acoustique active ; réverbération.

Thème 3 : matériaux

Domaines d'étude	Mots-clés
Cycle de vie	Élaboration, vieillissement, corrosion, protection, recyclage, élimination.
Structure et propriétés	Conducteurs, supraconducteurs, cristaux liquides. Semi-conducteurs, photovoltaïques. Membranes. Colles et adhésifs Tensioactifs, émulsions, mousses.
Nouveaux matériaux	Nanotubes, nanoparticules. Matériaux nanostructurés. Matériaux composites Céramiques, verres. Matériaux biocompatibles, textiles innovants.

ANNEXE 1.2 – Programme de SPCL en Terminale STL

Extrait du B.O. spécial n° 8 du 13 octobre 2011 relatif au programme de l'enseignement de sciences physiques et chimiques en laboratoire (SPCL) en classe terminale de la série sciences et technologies de laboratoire

[...]

Développer l'approche par compétences de l'enseignement

Comme le programme de première, celui de terminale se présente sous la forme d'un tableau à deux colonnes : les notions et contenus qui sont abordés et les capacités dont la maîtrise est exigible des élèves en fin d'année scolaire.

Les capacités exigibles des élèves regroupent les connaissances et les capacités, notamment expérimentales, des élèves, exprimées pour le professeur sous la forme de verbes d'actions : exprimer, citer, définir, relier, réaliser, déterminer expérimentalement, etc. Ces capacités bornent les savoirs et les savoir-faire qui sont attendus à la fin de la classe terminale. Elles ne constituent ni une progression, ni un plan de cours et ne résument pas la construction de séquences pédagogiques. Dans le cadre de son enseignement, le professeur, libre de ses choix pédagogiques, distingue les objectifs plaçant les élèves dans une démarche scientifique de ceux de nature cognitive construits ou appliqués lors de la séquence. L'acquisition de connaissances et le développement de capacités sont logiquement évalués sous la forme de niveaux de compétences atteints.

Cet enseignement de spécialité doit contribuer à la réussite des études dans l'enseignement supérieur. Aussi le professeur doit-il être sensible à développer, chez les élèves, l'autonomie, la responsabilité et la prise d'initiative. La démarche scientifique et la conduite de projet participent à un tel développement par les choix qu'elles imposent lors de leur mise en œuvre, par les méthodes de travail qui y sont développées, par les contraintes qui doivent être prises en compte et par l'indispensable respect d'autrui et de l'environnement.

Claude Bernard, médecin qui a posé les premières bases de la démarche scientifique, ne disait-il pas au sujet de cette dernière : « Pour être digne de ce nom, l'expérimentateur doit être à la fois théoricien et praticien. [...] Une main habile sans la tête qui la dirige est un instrument aveugle ; la tête sans la main qui réalise reste impuissante. »

[...]

Des synthèses forcées

Notions et contenus	**Capacités exigibles**
Électrolyse, électrosynthèse, photosynthèse.	- Réaliser expérimentalement et interpréter quelques électrolyses, dont celle de l'eau. - Identifier expérimentalement ou à partir du schéma du circuit électrique la cathode et l'anode d'un électrolyseur. - Prévoir les réactions possibles aux électrodes, les couples mis en jeu étant donnés. - Identifier et/ou caractériser expérimentalement les espèces chimiques formées aux électrodes. - Écrire les équations des réactions aux électrodes connaissant les produits formés.
Transformation forcée : apport d'énergie et évolution hors équilibre du système.	- Distinguer le caractère forcé des électrolyses et des photosynthèses, du caractère spontané d'autres transformations, en comparant l'évolution du quotient de réaction par rapport à la constante d'équilibre. - Repérer la source d'énergie mise en œuvre dans une transformation forcée.
Bilan de matière lors d'une électrolyse. Applications courantes des électrolyses à la synthèse.	- Prévoir les quantités de produits formés dans des cas simples et confronter les prévisions du modèle aux mesures. - Déterminer le rendement d'une électrosynthèse. - Citer quelques applications courantes des électrolyses : synthèse de métaux, de produits minéraux et organiques, stockage d'énergie, analyse et traitement de polluants. - Analyser différentes voies de synthèses et montrer que l'électrolyse peut permettre de respecter quelques principes de la chimie verte (matières premières renouvelables, non-consommation de ressources fossiles, absence de sous-produits carbonés).

ANNEXE 1.3 – Évaluation des compétences expérimentales dans la série STL

Extrait de la note de service n°2012-035 du 6-3-2012 définissant l'épreuve d'évaluation des compétences expérimentales dans la série sciences et technologies de laboratoire

La présente note de service définit l'épreuve d'évaluation des compétences expérimentales dans la série STL du baccalauréat technologique à compter de la session 2013 de l'examen.
L'épreuve porte sur les programmes de l'enseignement spécifique à la spécialité (sciences physiques et chimiques en laboratoire ou biotechnologies) en classes de première et terminales et de l'enseignement de mesure et instrumentation en classe de première dans la série STL.

Rappel du règlement d'examen

Épreuve pratique
Durée : 3 heures
Coefficient : 6

1. Spécialité sciences physiques et chimiques en laboratoire

L'épreuve a pour objectif d'évaluer le candidat dans le cadre d'une démarche scientifique menée au laboratoire de physique-chimie.
Le candidat est évalué sur les six compétences suivantes :
- s'approprier : le candidat s'approprie la problématique du travail à effectuer et l'environnement matériel à l'aide d'une documentation ;
- analyser : le candidat justifie ou propose un protocole, propose un modèle ou justifie sa validité, choisit et justifie les modalités d'acquisition et de traitement des mesures ;
- réaliser : le candidat met en œuvre un protocole expérimental en respectant les règles de sécurité ;
- valider : le candidat identifie des sources d'erreur, estime l'incertitude sur les mesures à partir d'outils fournis et analyse de manière critique la cohérence des résultats ;
- communiquer : le candidat explique ses choix et rend compte de ses résultats sous forme écrite et orale ;
- être autonome et faire preuve d'initiative : le candidat exerce son autonomie et prend des initiatives avec discernement et responsabilité.

Organisation de l'épreuve

Une banque nationale de sujets est constituée. Pour chaque session, un ensemble de sujets est tiré au sort au niveau national et communiqué aux établissements au début du troisième trimestre.
Chaque sujet décrit la situation expérimentale dans laquelle le candidat est évalué et est accompagné d'un modèle de fiche d'évaluation individuelle adapté à la situation d'évaluation. Les établissements choisissent dans cet ensemble les situations d'évaluation qu'ils mettent en œuvre, en veillant à offrir un juste équilibre entre les différentes composantes de l'enseignement de spécialité.
Au début de l'épreuve, le candidat tire au sort la situation dans laquelle il est évalué.
Un examinateur évalue simultanément quatre candidats au maximum.
Les possibilités d'accueil et d'encadrement des candidats nécessitent que l'épreuve se déroule à une période distincte de celle des épreuves écrites. Pour les candidats scolarisés dans les établissements publics ou privés sous contrat, l'épreuve de la session normale a lieu dans le courant du troisième trimestre, dans le cadre habituel de formation du candidat.

Évaluation

Les professeurs examinateurs disposent d'une fiche d'évaluation, correspondant à la situation d'évaluation, au nom de chaque candidat. Cette fiche sert de support à l'évaluation du candidat ; elle porte la note qui lui est attribuée avec, éventuellement, un commentaire qualitatif. Ce document ainsi que la feuille réponse rédigée par le candidat ont le statut de copie d'examen.
L'épreuve est notée sur 20 points.

ANNEXE 1.4 – Compétences expérimentales évaluées lors de l'épreuve pratique des baccalauréats S et STL

Extrait du cahier des charges des épreuves pratiques de baccalauréat S et STL

Compétence	Conditions de mise en œuvre	Exemples de capacités et d'attitudes (non exhaustifs)
S'approprier	Cette compétence est mobilisée dans chaque sujet sans être nécessairement évaluée. Lorsqu'elle est évaluée, l'énoncé ne doit pas fournir les objectifs de la tâche.	- rechercher, extraire et organiser l'information en lien avec une situation, - énoncer une problématique, - définir des objectifs.
Analyser	Le sujet doit permettre une diversité des approches expérimentales et le matériel à disposition doit être suffisamment varié pour offrir plusieurs possibilités au candidat. Les documentations techniques seront mises à disposition.	- formuler une hypothèse, - proposer une stratégie pour répondre à la problématique, - proposer une modélisation, - choisir, concevoir ou justifier un protocole / dispositif expérimental, - évaluer l'ordre de grandeur d'un phénomène et de ses variations.
Réaliser	Le sujet doit permettre à l'examinateur d'observer la maîtrise globale de certaines opérations techniques et l'attitude appropriée du candidat dans l'environnement du laboratoire.	- évoluer avec aisance dans l'environnement du laboratoire, - suivre un protocole, - respecter les règles de sécurité, - utiliser le matériel (dont l'outil informatique) de manière adaptée, - organiser son poste de travail, -effectuer des mesures avec précision, -reporter un point sur une courbe ou dans un tableau, - effectuer un calcul simple.
Valider	Le sujet doit permettre à l'examinateur de s'assurer que le candidat est capable d'identifier des causes de dispersion des résultats, d'estimer l'incertitude à partir d'outils fournis, d'analyser de manière critique des résultats et choisir un protocole plus approprié parmi deux possibles.	- exploiter et interpréter des observations, des mesures, - utiliser les symboles et unités adéquats, - vérifier les résultats obtenus, - valider ou infirmer une information, une hypothèse, une propriété, une loi, …, - analyser des résultats de façon critique, - proposer des améliorations de la démarche ou du modèle, - utiliser du vocabulaire de la métrologie.
Communiquer	**Cette compétence est transversale**. Elle est mobilisée sur l'ensemble de l'épreuve sans être nécessairement évaluée. Si on choisit de l'évaluer, le support de communication doit être imposé dans le sujet. Elle ne peut alors se réduire à une observation de la maîtrise de la langue au cours de quelques échanges avec l'examinateur. Il s'agit de construire ici une argumentation ou une synthèse scientifique en utilisant l'outil de communication imposé par le sujet (un poster, une ou deux diapositives, un enregistrement sonore ou une vidéo, …). Ce temps de communication ne pourra pas excéder 2 à 3 minutes en cas d'une communication orale imposée. Le contenu devra être en cohérence avec la réflexion et les résultats obtenus par le candidat.	- utiliser les notions et le vocabulaire scientifique adaptés, - présenter, formuler une proposition, une argumentation, une synthèse ou une conclusion de manière cohérente complète et compréhensible.
Être autonome, faire preuve d'initiative	**Cette compétence est transversale**. Elle est mobilisée sur l'ensemble de l'épreuve en participant à la définition du niveau de maîtrise des autres compétences.	- travailler seul, - demander une aide pertinente.

DOSSIER DOCUMENTAIRE

Annexe 2 – Documents supports à l'enseignement et productions d'élèves

ANNEXE 2.1 – PAC et émission de dioxyde de carbone

Terminale S spécialité
Activité : résolution de problèmes

Pile à combustible et automobile

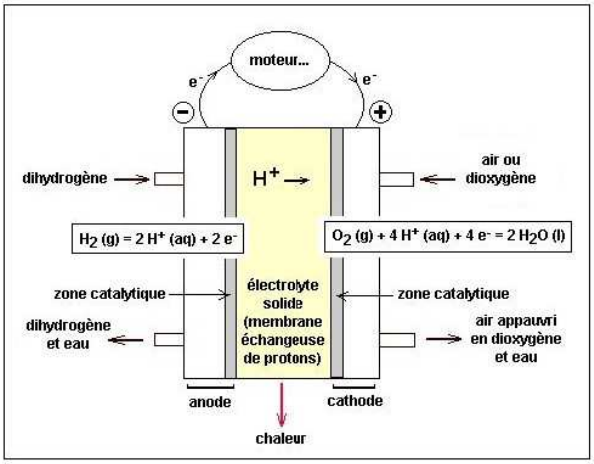
Problématique : En raison de l'épuisement des ressources en pétrole et de la nécessité de réduire la pollution atmosphérique, les constructeurs automobiles cherchent de nouveaux modes de propulsion. La pile à combustible pourrait-elle contribuer à la réduction des émissions de CO_2 ?

À partir des documents fournis et de vos connaissances, comparer la production de dioxyde de carbone d'un véhicule alimenté avec une pile à combustible et d'un véhicule à essence.

Doc 1 : Principe de la pile à hydrogène
Source : http://eduscol.education.fr/

La pile à hydrogène est une pile à combustible utilisant le dihydrogène. Il s'agit d'une combustion électrochimique et contrôlée de dihydrogène et de dioxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon la réaction chimique de fonctionnement de la pile :

$$2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) = 2\ H_2O\ (liq)$$



Pour mettre en œuvre cette réaction, on dispose de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte (milieu bloquant le passage des électrons mais laissant circuler les ions). Cette réaction est déclenchée en utilisant un catalyseur, en général du platine.

À la cathode, pôle positif de la pile, le comburant mis en jeu est toujours le dioxygène du couple O_2 (g) / H_2O (liq), selon la demi-équation électronique : $O_2\ (g) + 4\ H^+\ (aq) + 4\ e^- = 2\ H_2O\ (liq)$.

À l'anode, pôle négatif de la pile, le combustible utilisé est le dihydrogène H_2 du couple H^+ (aq) / H_2 (g), selon la demi-équation électronique : $H_2\ (g) = 2\ H^+\ (aq) + 2\ e^-$

Doc. 2 : Vers une production d'énergie propre
Source : http://www.largus.fr

Lorsqu'il utilise une pile à combustible et de l'hydrogène comme carburant de base, un véhicule ne pollue plus du tout, les émissions à l'échappement se résumant à… de l'eau.
On pourrait donc croire qu'il s'agit là de la solution miracle. Malheureusement, ce n'est pas si évident que cela. En effet, il faut désormais penser autrement en matière de pollution et parler de bilan énergétique global. C'est-à-dire qu'il faut non seulement tenir compte de la pollution au niveau de la voiture, mais aussi tout au long de la chaîne de production et de la mise en service du carburant de base. [...]
Il résulte que, si la pile à combustible est effectivement une solution pour réduire la pollution des automobiles, il faut désormais déplacer le problème et l'étendre aux diverses filières de production de l'énergie.

Doc. 3 : L'Opel Zafira Hydrogen 3
Source : http://www.moteur nature.com

Un défaut est cependant que l'autonomie est encore faible. Elle est en effet de seulement 400 km. C'est pourtant avec un réservoir d'un volume de 68 litres, mais il ne peut contenir que 4,6 kg d'hydrogène liquide, qu'il conserve ainsi grâce à une double paroi d'acier qui le fait accuser 90 kg sur la bascule (!).

Doc. 4 : Consommation de carburant de l'Opel Zafira 1,6 ECOTEC
Source : http://www.opel.fr

Consommation de carburant	
Moteurs	Essence 1.6 ECOTEC® (85 kW/115 ch)
Norme de pollution	Euro 5
Transmission	BVM 5
Consommation l/100 km[1]	
Urbaine[1]	9,3
Extra urbaine[1]	5,8
Mixte[1]	7,1

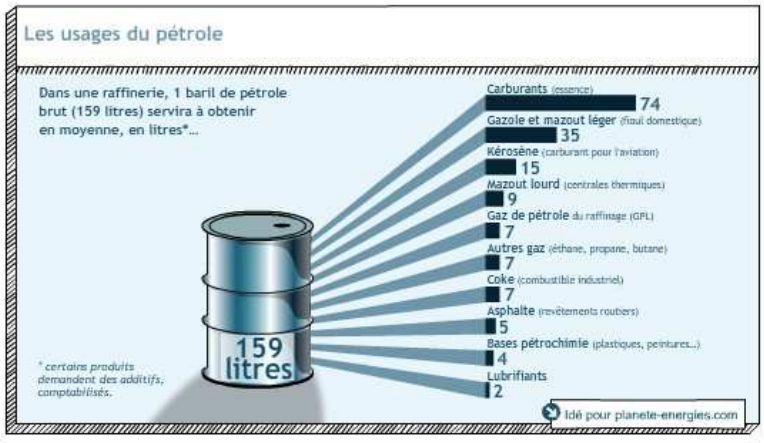
[1]En Litres conformément à la norme 1999/100/EC.

Doc. 5 : La production d'hydrogène
Adapté du site : http://www.afh2.org

Consommation d'énergie (en kJ) et émissions de CO_2 pour la production d'hydrogène

Matière première Procédé	Énergie consommée (kJ/mole)
H_2O Électrolyse ou dissociation thermique	282 kJ/mole (Cette énergie est à fournir sous forme électrique, pour une électrolyse à température ordinaire)
$CH_4 + H_2O$ Reformage à l'eau	$CH_4 + H_2O$ (liq) = CO + 3 H_2 CO + H_2O (liq) = CO_2 + H_2 Bilan : 244 kJ pour 4 H_2, soit 61 kJ/mole
C + H_2O Réaction du gaz à l'eau	C + H_2O (liq) = CO + H_2 CO + H_2O (liq) = CO_2 + H_2 Bilan : 170 kJ pour 2 H_2, soit 85 kJ/mole
$C_6H_9O_4$ (biomasse) Gazéification à l'eau	$C_6H_9O_4$ + 2 H_2O (liq) = 6 CO + 6,5 H_2 6 CO + 6 H_2O (liq) = 6 CO_2 + 6 H_2 Bilan : 880 kJ pour 12,5 H_2, soit 70 kJ/mole

Doc. 6 : Les usages du pétrole
Source : http://www.planete-energie.com



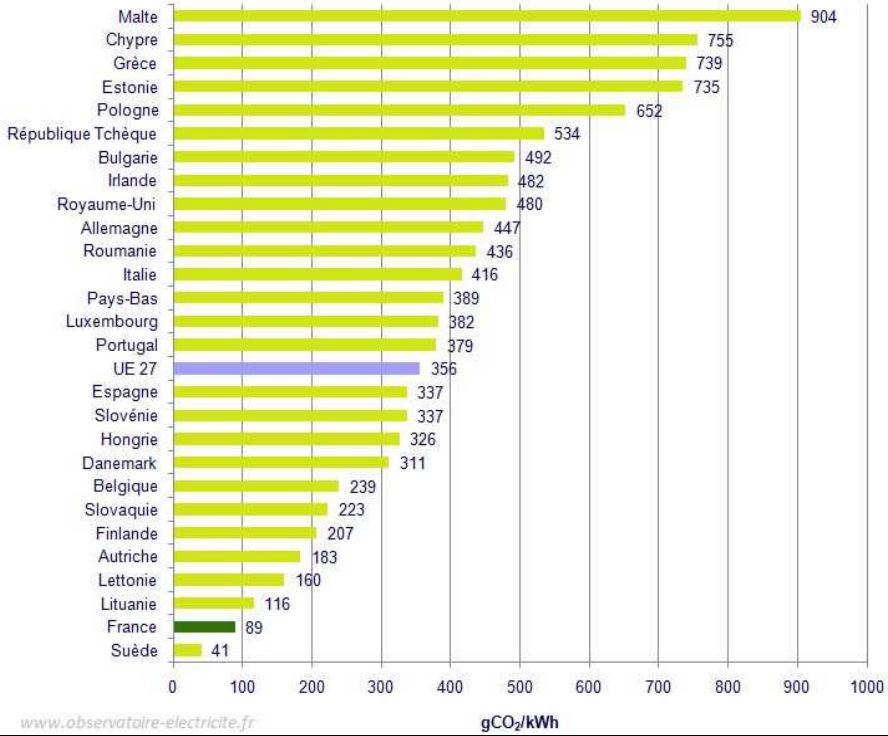
Doc. 7 : Évolution des émissions de CO_2 du raffinage français
Source : http://www.aftp.net

	2003	2004	2005	2006	2007	2008
CO_2 émis	16,79 MT	17,06 MT	17,33 MT	17,65 MT	17,73 MT	17,9 MT
Brut traité	86,2 MT	86,8 MT	85,3 MT	84,02 MT	82,53 MT	84,25 MT
T CO_2/t de Brut	0,195	0,197	0,203	0,210	0,215	0,212

Avec des quotas de 16,54 MT, dès 2008, le raffinage français est déficitaire de 1 à 1,5 MT de quotas.

aftp Association des techniciens et professionnels du pétrole

Doc. 8 : Émission moyenne de CO_2 pour l'énergie électrique
Source : http://www.observatoire-electricite.fr



Doc. 9 : Données diverses

On peut considérer que l'essence, de masse volumique 0,75 $kg.L^{-1}$, est principalement composée d'octane, de formule brute C_8H_{18}.
1 Wh correspond à 3,6 kJ.

ANNEXE 2.2 – Extrait du TPE d'un binôme d'élèves de Première S

Principe de la pile à combustible

Comme les piles alcalines du commerce (piles au Zinc Zn et à l'oxyde de fer Fe2O3), le principe des piles à combustible est de transformer de l'énergie chimique en énergie électrique à la seule différence près que la pile à combustible est fournie en combustible de manière continue, et le rendement ne dépend pas du cycle de Carnot.

Question : Comment une pile à combustible transforme-t-elle de l'énergie chimique en énergie électrique ?

Une pile à combustible convertit l'énergie chimique en énergie électrique par une réaction d'oxydoréduction. Dans la pile il y a deux électrodes :

Une anode (pôle +) qui est alimentée par le combustible (souvent du dihydrogène mais aussi des alcools comme le méthanol), il s'y passe une oxydation d'équation : $H2 \rightarrow 2\ H^+ + 2\ e^-$

Une cathode (pôle –) alimentée par un oxydant (du dioxygène par exemple), il s'y passe une réduction d'équation : $O2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H2O$.

Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte qui assure la diffusion des protons H^+ et des électrons e^- de la réaction de réduction du dihydrogène. C'est une étape intermédiaire à la réaction d'oxydoréduction.

Au niveau des électrodes, les réactions d'oxydoréduction ont normalement une cinétique très lente qui dépend de l'état de la surface des électrodes. Par exemple pour que le dihydrogène soit réduit, il faut la présence d'un catalyseur (platine Pt, rhodium Rh, ou palladium Pa) qui permet l'accélération de la réaction en facilitant les échanges électroniques.

Accolées à l'anode et la cathode, il y a des plaques bipolaires qui jouent plusieurs rôles importants dans la pile à combustible. Tout d'abord elles doivent être conductrices du courant, permettre une diffusion homogène des gaz jusqu'aux électrodes mais aussi intervenir dans la gestion de l'eau. Ce sont les plaques bipolaires qui permettent le passage des électrons de l'anode vers la cathode.

Au niveau de la cathode, les molécules de dioxygène sont réduites par les électrons qui arrivent et l'équation de cette réaction est $O2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ O2^-$. Et l'arrivée des protons H^+ produit une réaction acido-basique d'équation $O2^- + 2\ H^+ \rightarrow H2O$.

Ainsi on peu dire qu'en sus de produire de l'énergie électrique, la pile à combustible ne produit que de l'eau !

Réponse : Après une réduction du dihydrogène, les protons H^+ passent par l'électrolyte et les électrons e^- passent eux par les plaques bipolaires et c'est lors de ce passage des électrons que l'on peut récupérer une énergie électrique et alimenter un ou plusieurs récepteur(s).

Le système des piles à combustibles

Pour permettre à une pile à combustible de fonctionner et de remplir son rôle, il faut un système mettant les différents composants et sous-systèmes en relation. Il faut donc élaborer un dispositif qui puisse acheminer le combustible vers le cœur de la pile dans lequel la réaction entre les réactifs se produit, et ensuite acheminer le plus efficacement possible l'énergie produite par cette réaction vers la « sortie », où l'on puisse la récupérer pour un usage quelconque nécessitant de l'électricité.

C'est pour cela que de nombreuses recherches s'orientent vers l'optimisation des composants et des architectures de circuit afin de diminuer la consommation et la mise au point de sources d'énergie miniaturisées nettement plus performantes que les accumulateurs actuels. Pour ce faire, on distingue plusieurs parties vitales à optimiser : le réservoir de combustible, le compresseur d'air, le sous-système de refroidissement et le convertisseur.

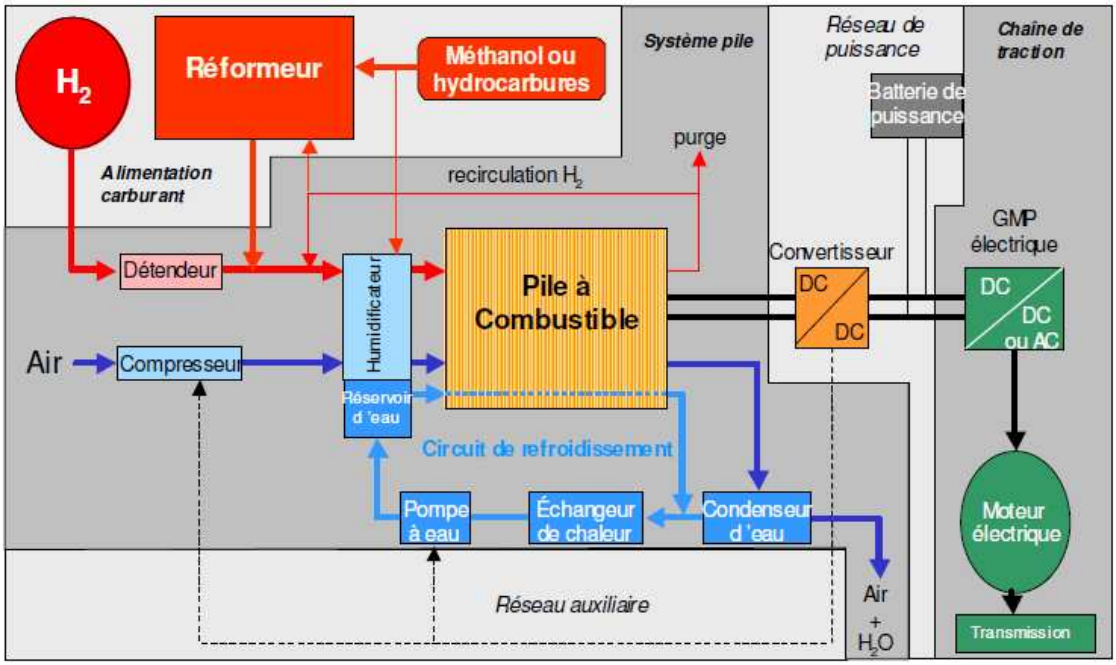


Figure 4 - Schéma général d'un véhicule à pile à combustible - *Source Renault – PSA, 1998*

Comment produire de l'hydrogène ?

On peut voir dans l'hydrogène une source d'énergie inépuisable et propre. En effet, l'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers ! Néanmoins, bien qu'il soit très présent sur Terre, il n'existe pas en tant que tel : on le trouve en fait principalement dans les molécules d'eau. Il est également présent dans toutes les matières organiques et il est pour l'instant principalement extrait des carburants fossiles (hydrocarbures). Il existe néanmoins d'autres moyens de production :

- L'électrolyse de l'eau qui présente peu d'intérêt car elle utilise de l'énergie électrique.
- Les réacteurs nucléaires de 4ème génération fabriquent de l'hydrogène à partir de l'hélium.
- Le reformage : fabrication de l'hydrogène à partir de la combustion d'alcool donnant H et CO2.
- Enfin, certaines algues vertes et bactéries mises en culture produisent de l'hydrogène pouvant servir aux piles.

Il apparaît donc que ces algues semblent être la clé du problème. Néanmoins cette découverte est apparemment récente et on ne peut pas vraiment connaître son efficacité.

Stockage de l'hydrogène

À l'heure actuelle, l'hydrogène est principalement distribué sous forme liquéfiée (– 253 °C) et compri mée. Mais il y a d'autres formes de stockage :

- Le NaBH3 : ce stockage est fondé sur la réaction entre le borhydrure de sodium NaBH3 et l'eau donnant de l'hydrogène (et du borate de sodium NaBO2), cette réaction nécessite la présence d'un catalyseur qui peut être à base de cobalt ou de ruthénium. Quand on a besoin d'hydrogène, on pompe la solution pour qu'elle entre en contact avec le catalyseur.
- Hydrure métallique : certains métaux ou alliages peuvent stocker des atomes d'hydrogène entre leurs atomes et créer des liaisons chimiques. Il s'agit par exemple du palladium Pa, du magnésium Mg, ou d'alliages comme Mg-Mg2Ni. Le stockage s'effectue à haute pression (entre 2 et 10 bars) avec apport de chaleur (jusqu'à 100 °C). Le déstockage a lieu à basse pression avec évacuation de chaleur.

Les difficultés liées au stockage de l'hydrogène restent un des principaux freins au développement de la pile à combustible.

ANNEXE 2.3 – Activité expérimentale autour de la production de dihydrogène comme combustible pour la PAC

Extrait de « Physique-Chimie Terminale S spécialité », Hachette Éducation.

2 Étude d'une pile à combustible

Les piles à combustibles sont de plus en plus utilisées pour alimenter en électricité les équipements électroniques mobiles, des relais téléphoniques, certains bâtiments, mais aussi des voitures, des bateaux, etc. Les recherches sont très actives pour améliorer leurs performances et leur coût. Des modèles réduits sont maintenant disponibles et permettent d'étudier leur fonctionnement.

Analyse doc. 3, p. 52 Problème 1, p. 58

A Production du combustible et du comburant de la pile

La pile à combustible étudiée est une PEMFC (*proton exchange membrane fuel cell*) : elle est constituée de deux électrodes séparées par une membrane polymère qui laisse passer les protons.

De l'eau distillée a été introduite dans la pile de façon à ce que la membrane polymère ne puisse pas sécher et le réservoir d'eau est rempli.

Une électrolyse réalisée avec la cellule permet de préparer le dihydrogène et le dioxygène nécessaires au fonctionnement de cette même cellule en tant que pile à combustible (voir la **fiche 13**, p. 213).

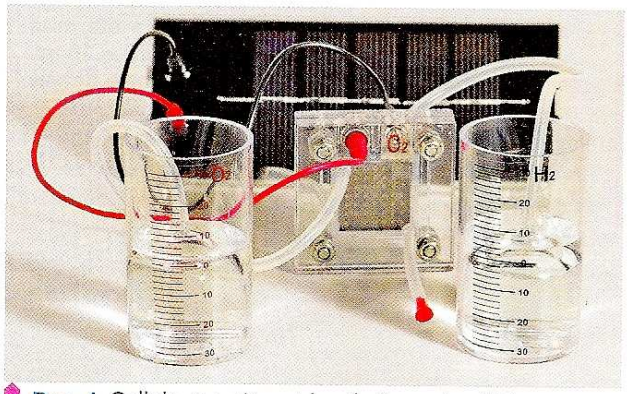
L'énergie nécessaire à cette électrolyse est fournie par un panneau solaire éclairé par une lampe.

- Remplir d'eau distillée les deux réservoirs O_2 et H_2 dans lesquels ont été insérées les cloches (**doc. 4**).
- À l'aide d'une seringue branchée à l'extrémité du tuyau relié au réservoir O_2, aspirer jusqu'à ce que l'eau remplisse tout le tuyau.

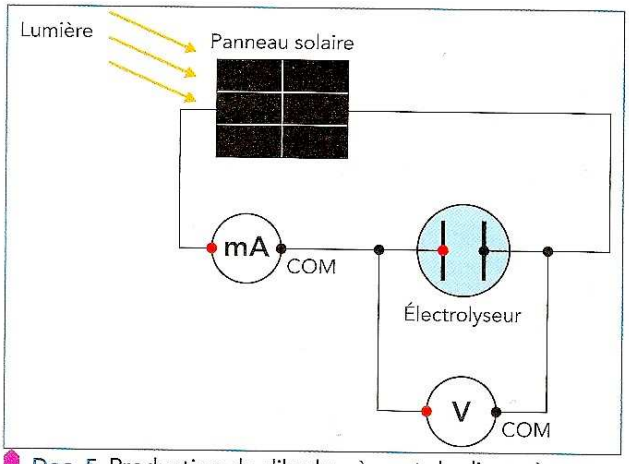
Ôter la seringue en serrant avec les doigts l'extrémité du tuyau, puis l'insérer sur l'embout O_2 de la pile.

Opérer de même avec le réservoir H_2 et l'embout H_2 de la pile.

- Avec la seringue, faire coïncider le niveau de l'eau distillée dans chacun des réservoirs avec la graduation 0.
- Réaliser le circuit du **document 5** en commençant par brancher le panneau solaire. Déclencher le chronomètre en branchant la pile à combustible et en respectant la polarité indiquée par les couleurs.
- Noter les valeurs de la tension U aux bornes de la cellule et de l'intensité I du courant qui traverse alors la cellule. Vérifier que ces valeurs restent à peu près stables au cours de l'électrolyse.
- Débrancher la pile et arrêter le chronomètre lorsque le volume de dihydrogène obtenu est égal à 10 mL. Noter la durée Δt correspondante.



Doc. 4 Cellule constituant la pile à combustible.



Doc. 5 Production du dihydrogène et du dioxygène.

1. Sachant que l'électrolyte est acide et laisse passer les protons, H^+, écrire l'équation de la réaction électrochimique traduisant l'obtention à partir d'eau :
   a. de dihydrogène à une électrode ;
   b. de dioxygène à l'autre électrode.
2. En déduire l'équation de la réaction traduisant le bilan de l'électrolyse réalisée.
   Les volumes de dihydrogène et de dioxygène obtenus sont-ils en accord avec cette équation ?
3. Déterminer la quantité de dihydrogène obtenue, $n(H_2)_{obt}$, lors de l'électrolyse en considérant que le volume V_m occupé par une mole de gaz dans les conditions de l'expérience est voisin de $V_m = 24$ L.
4. Déterminer la charge électrique, Q (ou quantité d'électricité), qui a traversé le circuit lors de l'électrolyse.
   En déduire la quantité de dihydrogène attendue, $n(H_2)_{att}$.
5. Calculer le quotient $\rho = \dfrac{n(H_2)_{obt}}{n(H_2)_{att}}$.
   Commenter le résultat obtenu.

Donnée : la charge $Q_m = 96{,}5$ kC correspond à l'échange d'une mole d'électrons à chaque électrode.

DOSSIER DOCUMENTAIRE

Annexe 3 – Documents scientifiques et techniques liés au thème du sujet

ANNEXE 3.1 – Le reformage du méthane

D'après un extrait du rapport d'étude de l'INERIS n°DRA-08-95313-07833B du 10 juin 2008 : les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés.

4. LES TECHNIQUES DE PRODUCTION AU STADE INDUSTRIEL

Actuellement, 95% de l'hydrogène est produit à partir des hydrocarbures, en raison tout d'abord de leur intégration dans l'industrie pétrolière qui est l'une des premières consommatrices d'hydrogène. Les autres raisons sont, bien entendu, leur disponibilité actuelle ainsi que leur réactivité chimique et le coût global de production. La matière première prédominante est logiquement le gaz naturel constitué principalement de méthane (de formule chimique CH_4 soit 4 atomes d'hydrogène pour 1 atome de carbone, ce taux d'hydrogène par rapport au carbone est le plus important par rapport à tous les autres hydrocarbures). D'autres hydrocarbures peuvent aussi être utilisés.

Les principales voies de production à partir des hydrocarbures retenues au stade industriel passent par la production de syngaz, ou gaz de synthèse, qui est un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone (H_2 + CO). Actuellement l'hydrogène est utilisé comme matière première dans l'industrie chimique et pétrochimique. Sa production est donc généralement associée à d'autres unités présentes pour minimiser les coûts énergétiques et matériels. Par exemple dans la production d'ammoniac, CO_2 issu des étapes précédentes de fabrication d'hydrogène est utilisé pour produire de l'urée à partir de l'ammoniac.

4.1 LE VAPOREFORMAGE

Le vaporeformage, ou reformage à la vapeur, consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur à base de nickel, à haute température (840 à 950 °C) et à pression modérée (20 à 30 bar). Le gaz de synthèse obtenu n'est pas un mélange simple d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Du fait des différentes réactions mises en jeu, il contient également du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau (H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O) ainsi que des hydrocarbures résiduels.

Le vaporeformage est généralement effectué à partir de gaz naturel. Il peut également l'être à partir de méthane ou de naphta. Selon la nature des hydrocarbures utilisés, appelés charge de vaporeformage, et la pureté d'hydrogène souhaitée, différents procédés existent.

4.1.1 CHARGE DE VAPOREFORMAGE

Les charges classiquement utilisées sont les hydrocarbures légers qui incluent le gaz naturel, le GPL et le naphta jusqu'à des points d'ébullition de 200 à 220 °C. On peut également utiliser des alcools comme le méthanol ou l'éthanol.

Ces différentes charges hydrocarbonées contiennent généralement du soufre, qui est un poison pour le catalyseur utilisé dans l'opération de vaporeformage. Avant l'étape de vaporeformage proprement dite, il est donc nécessaire de procéder à une désulfuration de la charge pour atteindre des teneurs en soufre inférieures à 0,5 ppm en masse. L'opération de désulfuration consiste à faire réagir la charge avec de l'hydrogène pour obtenir des hydrocarbures et du sulfure d'hydrogène.

4.1.2 PROCÉDÉ DE VAPOREFORMAGE

Une fois la charge désulfurée, la réaction de vaporeformage du méthane est la suivante :

$$CH_4 + H_2O = CO + 3\ H_2 \qquad (1)$$

Cette réaction s'accompagne d'un certain nombre de réactions secondaires conduisant à la formation de méthane CH_4, de dioxyde de carbone CO_2 et de carbone C, dont la réaction dite « Water Gas Shift » qui consiste à convertir le monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO_2 selon l'équilibre suivant :

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad (2)$$

La quantité d'hydrogène produit dépend de la charge de vaporeformage. Des compositions type des gaz en

sortie de vaporeformage sont données dans le Tableau 1.

Composition (% volumique)	Méthane	Gaz naturel	GPL	Naphta
CH_4	3,06	2,91	2,39	2,12
CO	12,16	12,62	13,62	14,17
CO_2	9,66	10,40	12,73	14,19
H_2	75,12	73,98	71,86	69,52
N_2	–	0,09	–	–

Tableau 1 : Composition de gaz après vaporeformage en fonction des charges utilisées (Pression : 24 bars, température : 850 °C, $H_2O/C=4$)

[…]

4.4 PURIFICATION DE L'HYDROGÈNE

Parmi les techniques de production de l'hydrogène au stade industriel, le procédé de vaporeformage (cf. paragraphe 4.1) donne en produit de sortie un mélange de gaz contenant de l'hydrogène mais aussi du monoxyde de carbone CO et du dioxyde de carbone CO_2. Afin d'obtenir de l'hydrogène pur, il est nécessaire de rajouter une étape de purification.

4.4.1 APRÈS VAPOREFORMAGE

Après l'étape de vaporeformage et une étape spécifique de Water Gas Shift, il reste de l'ordre de 1 % de monoxyde de carbone et entre 16 et 20 % de dioxyde de carbone CO_2.

4.4.1.1 DIMINUTION DE LA TENEUR EN DIOXYDE DE CARBONE CO_2

Le dioxyde de carbone CO_2 peut être éliminé par des procédés chimiques utilisant les éthanolamines ou les carbonates. Ainsi la monoéthanolamine (MEA) a été longtemps utilisée avant d'être remplacée par la méthyldiéthanolamine (MDEA). Le principe de la purification réside dans l'adsorption du dioxyde de carbone CO_2 dans la MDEA (liquide dans les conditions de température et de pression du procédé).

Cette technique permet d'atteindre des puretés en dioxyde de carbone CO_2 de l'ordre de 0,1 vol% (1000 ppm). Dans le cas des carbonates, le dioxyde de carbone CO_2 est dissous à chaud dans une solution de carbonate de potassium. Les optimisations successives du procédé permettent actuellement d'atteindre des taux de dioxyde de carbone résiduaire de 0,005 vol% (50 ppm).

4.4.1.2 DIMINUTION DES TENEURS RÉSIDUAIRES EN MONOXYDE ET DIOXYDE DE CARBONE

Pour obtenir des puretés d'hydrogène encore plus élevées, le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO_2 résiduaires peuvent être éliminés par une étape de méthanation ou par adsorption sélective des impuretés sur des lits de tamis moléculaire (PSA, Pressure Swing Adsorption).

La purification par méthanation consiste à faire réagir le monoxyde ou le dioxyde de carbone avec l'hydrogène selon les équations (3) et (4) :

$$CO + 3\ H_2 = CH_4 + H_2O \qquad (3)$$

$$CO_2 + 4\ H_2 = CH_4 + 2\ H_2O \qquad (4)$$

Cette réaction a lieu en présence d'un catalyseur nickel entre 300 et 340°C. Les teneurs résiduaires en monoxyde de carbone CO et en dioxyde de carbone CO_2 sont inférieures à 0,001 vol% (10 ppm).

La purification par adsorption sélective est basée sur le principe de l'adsorption des impuretés sur des lits de tamis moléculaire. L'opération a lieu à température ambiante et sous une pression de 20 à 25 bars. La pureté finale de l'hydrogène est de l'ordre de 99,9999 vol%.

La régénération du tamis moléculaire est obtenue en diminuant la pression au-dessus du lit (d'où la désignation de PSA pour Pressure Swing Adsorption) ou en augmentant la température (TSA, Thermal Swing Adsorption). Il est à noter que les procédés PSA sont plus rapides que les procédés TSA (facteur 8).

ANNEXE 3.2 – Performances de la PAC de type PEMFC

Extrait de la fiche 5.2.2 (révision : mars 2012) du mémento de l'hydrogène, Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible

Les performances de la pile PEMFC (proton exchange membrane fuel cell, pile à combustible à membrane échangeuse de protons) sont résumées sur la figure 6, essentiellement sous la forme de la caractéristique tension – courant (V, I), appelée encore « courbe de polarisation » (courbe en jaune, dénommée V). La tension à courant nul, V_0, à 25 °C, pour le couple hydrogène-oxygène est de **1,23 Volt**. Le point de fonctionnement nominal d'une cellule est généralement pris autour des valeurs suivantes (point marqué V_N sur la courbe de polarisation) :

$$V_N = 0{,}7 \text{ Volt et } I_N = 0{,}45 \text{ A/cm}^2$$

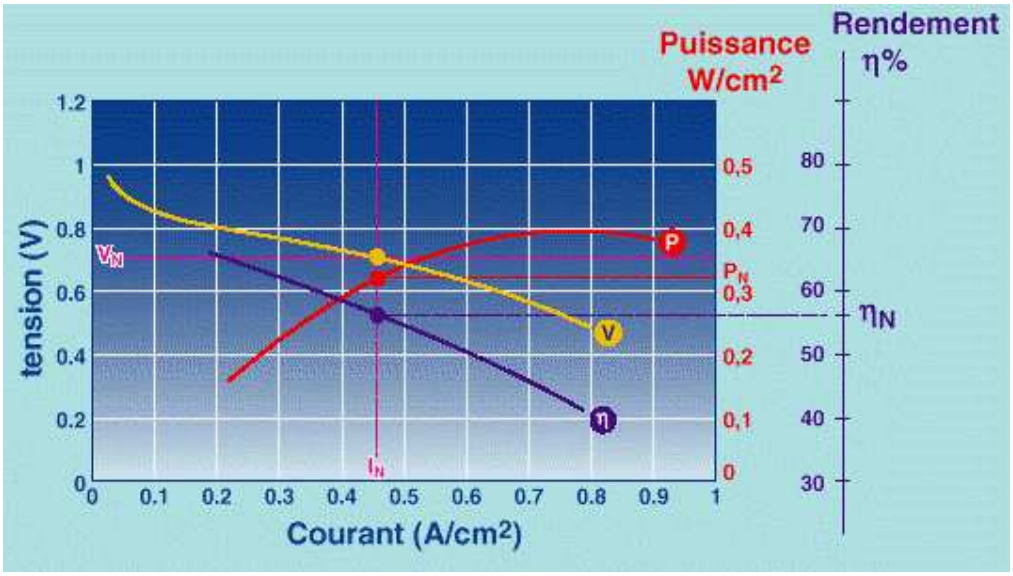


Fig. 6 – Caractéristiques électriques d'une cellule PEMFC

Le rendement énergétique (représenté sur l'échelle de droite de la figure 6) s'exprime par la relation :

$$\eta = 1 - T\Delta S/\Delta H$$

avec :

ΔH, la chaleur de réaction à pression constante et $T\Delta S$ la chaleur isotherme réversible échangée avec le milieu extérieur. Ce rendement s'exprime de façon plus simple, en tout point défini par la tension V, par la relation :

$$\eta = V/V_0 \qquad \text{ou } V/1{,}23 \text{ (pour le couple } H_2/O_2)$$

Sa variation avec le courant est représentée par la courbe violette, repérée η sur la figure 6. Sa valeur est voisine de 57 % au point nominal choisi sur la figure 6. La puissance P s'exprime par le produit V×I : sa variation est représentée par la courbe rouge, repérée P, sur la figure 6. Sa valeur est voisine de 0,32 W/cm^2 au point nominal choisi sur la figure 6.

Remarque : le point de fonctionnement nominal choisi n'est pas au point de puissance maximum (comme sur un moteur thermique), car le rendement est alors trop faible, de l'ordre de 40 % ; cette caractéristique permet donc à la pile, en cas de besoin, de fournir environ 25 % de puissance supplémentaire, ce qui est intéressant, en particulier pour les applications automobiles. Le rendement nominal généralement choisi par les constructeurs est voisin de 55 %.

Au plan des performances massique et volumique du module de conversion seul, les valeurs obtenues pour les meilleures technologies (Ballard, General Motors, UTC Fuel Cells…) sont voisines des valeurs suivantes :

2,9 kW/litre et **1,4 kW/kilogramme** C'est-à-dire des valeurs voisines de celles d'un moteur thermique.

ANNEXE 3.3 – Le Nafion, électrolyte référence de la PAC de type PEMFC

Extrait de la thèse de doctorat de Jérémy Chabé, Université Joseph Fourier Grenoble I (2008)

1.1 Le Nafion, électrolyte référence de la pile à combustible

1.1.1 La pile à combustible, un système énergétique « propre »

[…]

1.1.2 Principe de fonctionnement d'une PAC de type PEMFC

La PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) est la candidate idéale pour les applications portables et mobiles. Elle fonctionne à basse température (60-90 °C) et ne rejette que de l'eau.

La figure 1.1 représente le fonctionnement d'une pile de type PEMFC. Elle est alimentée par un flux d'hydrogène gazeux (H_2) à l'anode et d'oxygène gazeux (O_2) à la cathode. L'H_2 subit une réaction d'oxydation (réaction 1.2) à l'anode. Les protons (H^+) formés traversent l'électrolyte de l'anode vers la cathode et viennent réduire l'O_2 selon la réaction 1.3. Les électrons créés à l'anode sont envoyés vers la cathode à travers un circuit électrique : lampe, moteur…

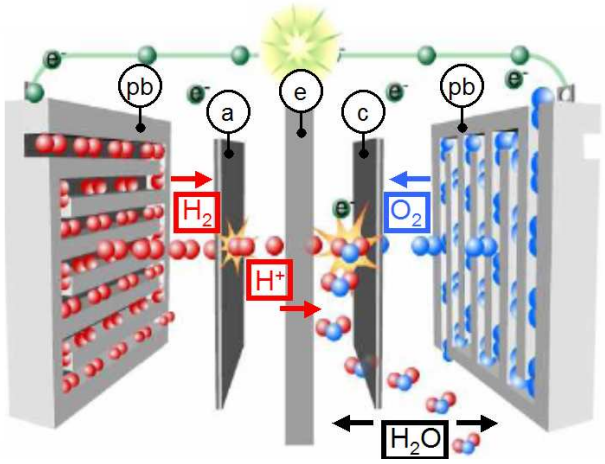


Fig. 1.1 – Principe de la PEMFC, avec : pb : plaque bipolaire, a : anode, e : membrane électrolyte (Nafion), c : cathode

À l'anode (catalyseur au platine) : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (1.2)

À la cathode (catalyseur au platine) : $½\ O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (1.3)

L'électrolyte ((e) sur la figure 1.1) doit assurer les trois fonctions suivantes de manière optimale :

– Il sépare les gaz H_2 et O_2. Il doit donc être imperméable à ces deux gaz.

– Il doit être stable aux niveaux mécaniques et électrochimiques.

– Il assure la conductivité protonique.

La famille des ionomères perfluorés répond à l'ensemble de ce cahier des charges. Il s'agit de polymères constitués d'une chaîne fluorée sur laquelle sont greffés des chaînons pendants portant des sites ioniques. Les plus connus de ces matériaux sont : le Nafion, fabriqué par Du Pont de Nemours (USA), le Flemion, créé par Asahi Chemical (Japon) et le Dow de Dow Chemical (USA).

Le Nafion (®Du Pont de Nemours) est actuellement l'électrolyte ionomère de référence pour la pile à combustible PEMFC. Il présente les meilleurs résultats en terme de conductivité (10^{-2} S.cm^{-1} à température ambiante et hydratation maximale) et de durée de vie.

1.1.3 Présentation chimique du Nafion

Le Nafion est une membrane polymère échangeuse d'ions. Sa formule chimique est donnée sur la figure 1.2. Ce polymère est constitué majoritairement d'un squelette perfluoré $(CF_2)_n$, qui assure la tenue mécanique du matériau. Il apparaît périodiquement des chaînes pendantes qui partent du squelette perfluoré et se terminent

par des groupes ioniques SO_3^- M^+, avec M^+ un contre-ion tel Na^+, K^+, ou H^+.

Les contre-ions peuvent être échangés en traitant le polymère dans des solutions données : pour avoir des contre ions Na^+, le polymère est plongé dans une solution ionique Na^+, Cl^-. Pour acidifier la membrane, la solution utilisée peut être, par exemple, une solution d'acide chlorhydrique.

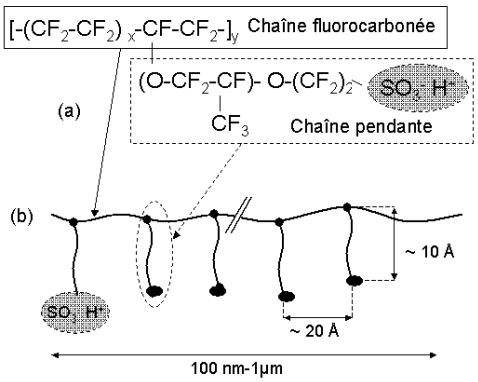


Fig. 1.2 – (a) Formule chimique du Nafion : 5 ≤ x ≤ 14 et 100 ≤ y ≤ 1000 et (b) Schéma des chaînes pendantes distribuées sur le squelette perfluoré

Dans le cas des membranes acidifiées, le groupe ionique SO_3H est très hydrophile. Le Nafion est en effet fortement acide, avec un pK_A compris entre –1 et –5,1. Les groupes sulfoniques SO_3H se dissocient en présence d'eau. Il se forme alors un groupe sulfonate SO_3^- et un ion H^+. Les ions H^+ assurent la conductivité de la membrane Nafion.

Le squelette polymère est de type Téflon (® Du Pont de Nemours), de nom générique polytétrafluoroéthylène (PTFE), qui est par nature hydrophobe.

Ainsi le squelette est de nature hydrophobe, tandis que les sites ioniques sont hydrophiles.

Lors de la synthèse du Nafion, il est possible de contrôler le taux de charges, c'est-à-dire la quantité de charges dans le Nafion, en agissant sur le nombre d'unités de répétition $-(CF_2-CF_2)-$ entre les chaînes pendantes. Le paramètre x (figure 1.2) peut varier de 5 à 14. Ce taux de charge est caractérisé par la masse équivalente (M_{eq}), correspondant à la masse de polymère par mol de sites ioniques. Elle est donnée en gramme par équivalent : $g.eq^{-1}$.

La nomenclature des membranes Nafion est représentée par un nombre à trois chiffres. La multiplication par 100 des deux premiers chiffres fournit la valeur de la masse équivalente (en $g.eq^{-1}$) et le dernier chiffre correspond à l'épaisseur en millième de pouce. Pour avoir l'épaisseur de la membrane en µm, il faut multiplier ce chiffre par 25. Lors de notre travail de thèse, deux types de membranes ont été étudiés :

• Membranes commerciales Nafion 112 (1100 $g.eq^{-1}$ (x=7), 50 µm) et Nafion 115 (1100 $g.eq^{-1}$, 125 µm).

• Membranes reconstituées à partir d'une solution de Nafion préparée au laboratoire (1100 $g.eq^{-1}$, environ 5 µm).

[…]

1.3 Diffusion de l'eau et du proton dans le Nafion

De nombreux travaux ont décrit l'absorption de l'eau puis les processus de diffusion de l'eau et du proton à travers la membrane.

1.3.1 Capacité de sorption du Nafion

Lorsque la membrane est soumise à un gaz hydraté, elle absorbe une quantité d'eau qui est fonction du degré d'hydratation du gaz. Cette propriété est décrite par une isotherme de sorption. L'isotherme de sorption est la courbe $\lambda = f(RH)$ à température constate T_0 :

• Le paramètre λ est égal au nombre de molécules d'eau par groupe sulfoné :

$$\lambda = \frac{n(H_2O)}{n(SO_3)} \qquad (1.5)$$

Avec :

$n(H_2O)$: quantité d'eau absorbée

$m(H_2O)$: masse d'eau absorbée

$M(H_2O)$: masse molaire de l'eau

$n(SO_3)$: quantité de groupes sulfonés, $n(SO_3) = \frac{m_0}{M_{eq}}$, en mol

m_0 : masse de polymère après séchage

M_{eq} : masse équivalente, M_{eq} = 1 100 g.eq^{-1}

• RH (Relative Humidity) est le taux d'hydratation, défini par la relation :

$$RH = \frac{P(H_2O)}{P_{sat}(T_0)} \qquad (1.6)$$

Avec :

$P(H_2O)$: pression partielle en eau

$P_{sat}(T_0)$: pression de vapeur saturante à la température T_0 de l'expérience

L'isotherme de sorption est réalisée en utilisant une balance de pesée placée dans une enceinte dont la température et le taux de vapeur sont contrôlés.

Pour un échantillon à un taux d'hydratation RH de masse $m(RH)$, λ est alors donné par la relation (1.7) :

$$\lambda = \frac{(m(RH) - m_0) \cdot M_{eq}}{M(H_2O) \cdot m_0} \qquad (1.7)$$

Nous avons tracé cinq isothermes de sorption d'un Nafion 1100 g.eq^{-1} à 25 °C issues de la littérature (figure 1.13). Elles sont toutes caractérisées par trois régimes :

– la prise en eau est forte en début d'hydratation (RH < 15%), λ augmente rapidement, environ de 0 à 2.

– Sur un domaine de RH de 15% à 75%, λ varie de 2-3 à 6-7. L'absorption d'eau est nettement plus faible.

– Enfin, à haute hydratation (75% à 100%), λ croît très rapidement, passant de 6 à 15.

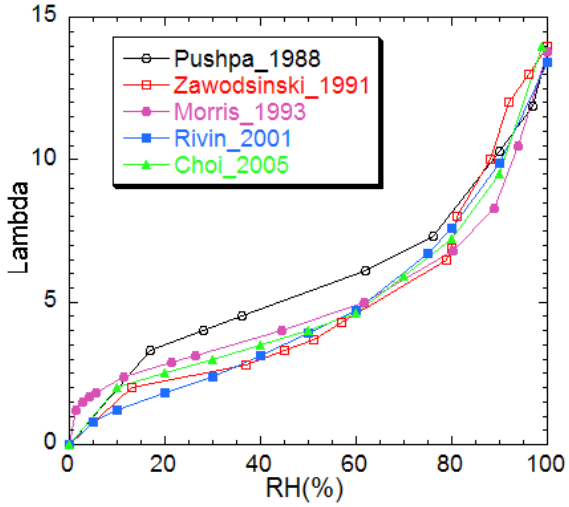


Fig. 1.13 – Isothermes de sorption d'un Nafion 1100 g.eq^{-1} à 25 °C

La forme sigmoïdale des isothermes de sorption reste toujours la même (figure 1.13). À très faible hydratation, les premières molécules d'eau viennent dissocier les groupes SO_3H, très hydrophiles. Ensuite, jusqu'à environ 60 % d'hydratation, l'eau absorbée hydrate les groupes ioniques SO_3^- et H_3O^+. Puis, de 60% à 100 %

d'hydratation, la forme de la courbe est interprétée par l'agrégation des molécules d'eau. […]

1.3.2 Conductivité de la membrane Nafion et mécanismes de conduction

Conductivité en fonction de la prise en eau

La courbe de conductivité : σ en fonction de λ d'une membrane Nafion 117 à 25 °C est présentée su r la figure 1.15.

Dès $\lambda = 0$, il existe une mesure significative de $\sigma = 10^{-9}$ S.cm^{-1}.

La conductivité vaut $\sigma = 3.10^{-6}$ S.cm^{-1} dès $\lambda = 2$. Il semble ensuite exister deux régimes sur la courbe de conductivité :

– La conductivité augmente de trois ordres de grandeur de $\lambda = 2$ à 6 : $\sigma = 3.10^{-6}$ à 3.10^{-3} S.cm^{-1}

– Cette augmentation est ensuite moins rapide mais toujours constante jusqu'à une hydratation maximale $\lambda = 17$ pour laquelle $\sigma = 7.10^{-3}$ S.cm^{-1}.

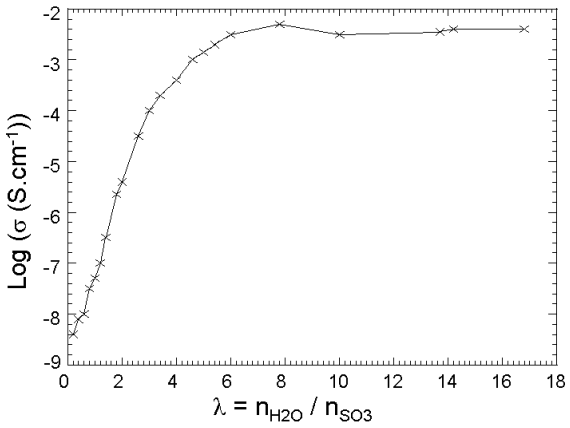


Fig. 1.15 – Conductivité du Nafion 117 en fonction de λ à 25 °C

Plusieurs auteurs ont cherché à modéliser la conduction protonique. Une revue a été rédigée à ce sujet par Kreuer *et al* en 2004. Ils ont d'abord décrit le conduction de l'ion H^+ dans l'eau pour adapter ensuite le modèle à la conduction dans la membrane Nafion.

Mécanismes de conduction protonique en solution aqueuse

Dans une solution contenant des molécules H_2O et des protons, ces derniers peuvent diffuser soit par diffusion « véhiculaire », soit par le mécanisme de Grotthuss.

L'eau est un liquide possédant un coefficient d'autodiffusion élevé (2.10^{-5} cm^2.s^{-1}). Dans le cas d'une solution acide, les ions hydronium H_3O^+ peuvent être entraînés par les molécules d'eau. Ce type de diffusion est la diffusion « véhiculaire ».

Le mécanisme de Grotthuss est défini par le saut de l'ion H^+ d'une molécule d'eau à une autre par réarrangement de liaisons hydrogène (liaisons H) (figure 1.17).

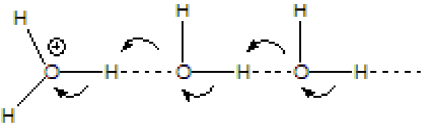


Fig. 1.17 – Mécanisme de Grotthuss

[…]

Mécanismes de conduction protonique dans la membrane Nafion

D'après Kreuer *et al*, à fort degré d'hydratation ($\lambda \geq 12$), l'eau est « bulk » au centre des canaux qui relient les domaines hydrophiles. Les mécanismes de transport sont identiques à ceux décrits en solution aqueuse.

Lorsque le nombre de molécules d'eau diminue, la densité de charges augmente, ce qui réduit les possibilités de réarrangement ionique et donc ralentit la diffusion structurale. La diffusion devient « véhiculaire ».

ANNEXE 3.4 – Données numériques

Données issues de l'*Usuel de chimie générale et minérale* (M. Bernard et F. Busnot, éd. Dunod)

Masses molaires atomiques, *M* :

H : 1,0 $g.mol^{-1}$; C : 12,0 $g.mol^{-1}$; O : 16,0 $g.mol^{-1}$; F : 19,0 $g.mol^{-1}$; S : 32,1 $g.mol^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 9{,}65 \times 10^4\ C.mol^{-1}$

pK_a de couples acide-base (à 298 K) :

CO_2 / HCO_3^- : pK_a = 6,4 ; HCO_3^- / CO_3^{2-} : pK_a = 10,3

Enthalpies standard de formation ($\Delta_f H°$) et entropies standard ($S°$) (à 298 K) :

	$\Delta_f H°$ / kJ.mol $^{-1}$	$S°$ / J.K $^{-1}$.mol^{-1}
CH_4 (g)	– 74,4	186,3
H_2O (g)	– 241,8	188,8
CO (g)	– 110,5	197,7
H_2 (g)	0	130,7
CO_2 (g)	– 393,5	213,0

Conductivités molaires ioniques d'ions à dilution infinie en solution aqueuse λ^0 (à 298 K) :

H^+ : 35,0 $mS.m^2.mol^{-1}$; Cl^- : 7,6 $mS.m^2.mol^{-1}$