

TD 12 : Thermodynamique des transformations modélisées par une réaction redox

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

Q1. Lors de l'étude de la corrosion du plomb , les espèces suivantes doivent être considérées :

Pb, Pb²⁺, Pb⁴⁺, Pb₃O_{4(s)}, PbO_{2(s)}, PbO_(s), PbO₃²⁻ et HPbO₂⁻

a-Pour chacune de ces espèces déterminer le degré d'oxydation du plomb.

b-L'oxyde de plomb Pb₃O_{4(s)} est qualifié d'oxyde double ; proposer une interprétation.

c-Déterminer les demi-réactions électroniques pour les couples HPbO₂⁻ / Pb_(s) et Pb₃O_{4(s)} / PbO_(s) et exprimer pour chacun d'eux le potentiel redox selon la relation de Nernst .

d- Déterminer l'équation bilan de la réaction d'oxydation du plomb en HPbO₂⁻ par le dioxygène dissous O_{2(aq)} ; cette réaction ne peut avoir lieu qu'en milieu basique (pH > 10)

e- En milieu acide , l'oxyde de plomb Pb₃O_{4(s)} se dismute en Pb²⁺ et PbO_{2(s)} ; déterminer l'équation bilan de cette réaction .

Extrait Mines –Ponts , PSI , 2012

a En affectant à l'élément oxygène un degré d'oxydation –II , à l'élément hydrogène un degré d'oxydation + I et en appliquant la règle $\sum do = \text{charge algébrique de l'espèce}$, on obtient

espèce	Pb _(s)	Pb ²⁺	Pb ⁴⁺	PbO _(s)	PbO _{2(s)}	Pb ₃ O _{4(s)}	HPbO ₂ ⁻	PbO ₃ ²⁻
do(Pb)	0	+II	+ IV	+II	+ IV	8 / 3	+II	+IV

Les deux espèces définissant un couple redox doivent correspondre à des degrés d'oxydation différents pour le plomb . On peut donc envisager les couples successifs :

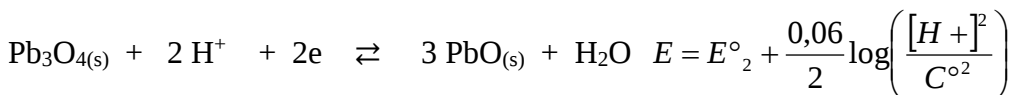
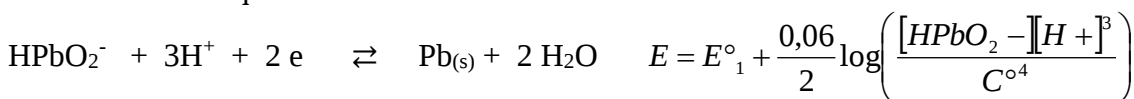
Pb (+II) / Pb(0)

Pb(8/3) / Pb(+II)

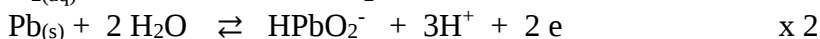
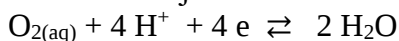
Pb (+IV) / Pb(8/3)

b-La valeur fractionnaire obtenue pour le degré d'oxydation moyen du plomb dans Pb₃O₄ indique que le plomb est présent sous deux degrés d'oxydation (1 Pb au degré +IV et 2 Pb au degré +II) dans cette espèce ; d'où l'expression d'oxyde double .

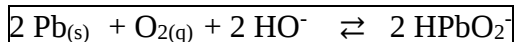
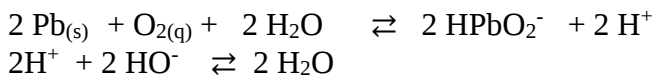
c-Pour les demi-équations redox on obtient



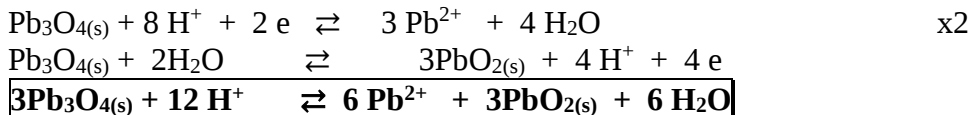
d-Pour écrire le bilan d'une réaction redox , on revient aux demi équations électroniques des deux couples redox mis en jeu....



Enfin la réaction se produisant en milieu basique , H⁺ n'est pas une espèce majoritaire ; on utilise l'autoprotolyse de l'eau



Une réaction de dismutation est une réaction redox au cours de laquelle la même espèce est oxydée et réduite. Ici, les deux couples redox à considérer $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)} / \text{Pb}^{2+}$ et $\text{PbO}_{2(s)} / \text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$



Exercice 2 (CCP, PC, 2011)

Q2. Etude de la synthèse et de la formation de nanostructures d'argent

Données

Numéros atomiques H : 1 B : 5 O : 8

À 298 K, on prendra $\frac{RT}{F} \ln x = \log x$

On donne les potentiels standard suivants

$E_1^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ $E_2^\circ (\text{B(OH)}_3 / \text{BH}_4^-) = -0,48 \text{ V}$

$E_3^\circ (\text{H}_2\text{BO}_3^- / \text{BH}_4^-) = -1,24 \text{ V}$

Constante globale β_2 de formation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$: $\beta_2 = 10^{7,2}$.

On donne le produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Les nanoparticules métalliques sont actuellement très étudiées car elles sont employées pour leurs remarquables propriétés optiques, électriques, catalytiques ou encore biologiques. Les nanoparticules d'argent sont produites à l'échelle industrielle pour diverses applications : plastiques vernis, peintures, propriétés antimicrobiennes....

Nous allons d'abord nous intéresser à la première étape de réduction lors de la synthèse de nanostructures d'argent.

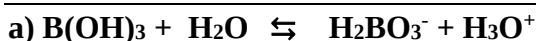
a- Les espèces B(OH)_3 et H_2BO_3^- constituent un couple acido-basique ; justifier. Proposer une structure de Lewis pour les deux espèces

b- Une première possibilité consiste à réduire AgNO_3 par le borohydrure de sodium NaBH_4 (Na^+ , BH_4^-) en milieu acide (pour un pH compris entre 3 et 5).

Écrire l'équation de la réaction de réduction de Ag^+ par BH_4^- . Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur à 298 K.

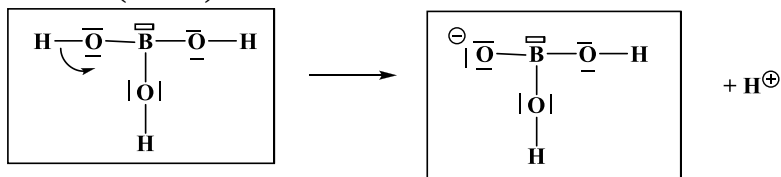
c- Exprimer le potentiel standard E_4° du couple $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}$ en fonction du E_1° .

d- Une autre possibilité consiste à réduire le complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ par NaBH_4 , mais en milieu basique (pour un pH compris entre 9 et 11). Écrire l'équation de cette réaction de réduction. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur à 298 K.



On voit ainsi que B(OH)_3 est une espèce susceptible de libérer un H^+ : c'est un acide et H_2BO_3^- est la base associée

Le bore ($Z = 5$) a trois électrons de valence



b. ... Pour écrire le bilan d'une réaction redox on commence par écrire les deux demi-équations redox : D'autre part, on se place en milieu acide : on considère l'espèce la plus acide entre B(OH)_3 et H_2BO_3^- . En milieu acide, on considère le couple redox $\text{B(OH)}_3 / \text{BH}_4^-$



D'où $\boxed{\text{BH}_4^- + 8 \text{Ag}^+ + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}(\text{HO})_3 + 8 \text{Ag} + 7\text{H}^+} \quad - \text{RT} \ln K^\circ$

A partir de l'unicité des potentiels ou en utilisant les « ΔrG° » on obtient

$-\text{RT} \ln K^\circ = -8 \text{FE}^\circ_{\text{Ag}} + 8 \text{FE}^\circ_{\text{B}} \quad \text{ou à } 25^\circ\text{C}$

$\boxed{0,06 \log K^\circ = 8 (\text{E}^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - \text{E}^\circ (\text{B}(\text{HO})_3 / \text{BH}_4^-)) \quad \log K^\circ = 171}$

c. Pour une solution de complexe amminé en présence d'argent, à l'équilibre, on a

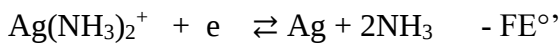
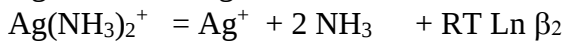
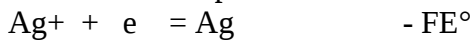
$\text{E} (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}) = \text{E} (\text{Ag}^+ / \text{Ag})$



Soit $\text{E}^\circ (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{C}^\circ]}{[\text{NH}_3]^2} \right) = \text{E}^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{\text{C}^\circ} \right)$

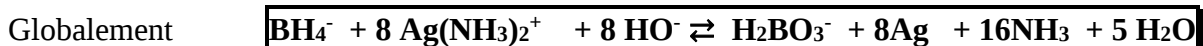
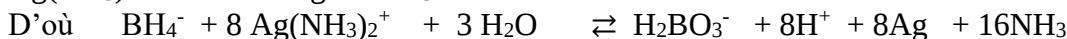
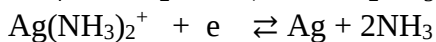
D'où $\boxed{\text{E}^\circ (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}) = \text{E}^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 \log \beta_2 = 0,37 \text{ V}}$

Dans ce cas on peut aussi utiliser les « ΔrG° » :



$-\text{FE}^\circ_0' = -\text{FE}^\circ + \text{RT} \ln \beta_2$

d. En milieu basique, on utilise le couple redox $\text{H}_2\text{BO}_3^- / \text{BH}_4^-$



Pour cette réaction, la constante d'équilibre vérifie $K^\circ = K_{\text{redox}}^\circ * (1/K_e^\circ)^8$

Avec $0,06 \log K_{\text{redox}}^\circ = 8 (\text{E}^\circ (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}) - \text{E}^\circ (\text{H}_2\text{BO}_3^- / \text{BH}_4^-))$

Soit $\boxed{\log K^\circ = \frac{8}{0,06} (E_4^\circ - E_3^\circ) + 8 pK_e} \quad \log K^\circ = 327$

Q3. On cherche à déterminer la valeur du pK_e , de l'eau pure, supposée inconnue. On construit pour cela deux piles :



La pression en dihydrogène est de 1 bar et la concentration en acide chlorhydrique vaut $C = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$



La pression en dihydrogène est de 1 bar, les concentrations en hydroxyde de potassium et en chlorure de potassium valent $C = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Le chlorure d'argent est très peu soluble dans la solution avec laquelle il est en contact.

$\text{AgCl}(\text{s}) \quad pK_s = 9,8 \quad \text{E}^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V} \quad \text{E}^\circ (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$

a- Quelles sont les demi-équations redox envisageables à chacune des électrodes de la pile 1 ? Donner l'expression du potentiel de chaque électrode en fonction de C et de constantes thermodynamiques connues.

b-. Indiquer le pôle positif de la pile 1 et donner l'expression de la force électromotrice (f.e.m.) E_i de la pile 1 en fonction de C et de constantes thermodynamiques connues.

c- Quelles sont les demi-équations redox envisageables à chacune des électrodes de la pile 2 ? Donner l'expression du potentiel de chaque électrode en fonction de C, de constantes thermodynamiques connues et de pK_e .

d- Indiquer le pôle positif de la pile 2 et donner l'expression de la force électromotrice (f.e.m.) E_2 de la pile 2 en fonction de C, de constantes thermodynamiques connues et de pK_e .

e- Les piles sont reliées par leurs électrodes d'argent. La mesure de la force électromotrice de la pile double donne $E = 0,472 \text{ V}$ à 25°C ; en déduire la valeur du pK_e de l'eau à cette température et comparer à la valeur connue à 25°C .

Q8. Pour la pile 1

Compartiment 1	Compartiment 2
H^+ / H_2	$\text{Ag(l)} / \text{Ag avec Ag(l)} = \text{AgCl(s)}$
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2$	$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$ $\text{AgCl(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{AgCl(s)} + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$
$V_1 = E(\text{H}^+ / \text{H}_2)$ $V_1 = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{h^2}{P_{\text{H}_2} / P^\circ} \right)$ $V_1 = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) + 0,06 \log \left(\frac{C}{C^\circ} \right) - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \right)$ $V_1 = 0,06 \log(10^{-3}) - 0,06 \log(1/1)$ $V_1 = -0,18 \text{ V}$	$V_2 = E(\text{AgCl} / \text{Ag})$ ou $V_2 = E(\text{Ag}^+ / \text{Ag})^{**}$ $V_2 = E^\circ(\text{AgCl} / \text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-] / C^\circ} \right)$ Or $E^\circ(\text{AgCl} / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 pK_s$ $V_2 = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 pK_s - \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{C^\circ} \right)$ **ou $V_2 = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$ Or $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s$; on retrouve : $V_2 = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{K_s}{[\text{Cl}^-] / C^\circ} \right)$ $V_2 = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 pK_s - \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{C}{C^\circ} \right)$ $V_2 = 0,80 - 0,06 * 9,8 - 0,06 \log(10^{-3})$ $V_2 = 0,392 \text{ V}$

On a $V_1 < V_2$: le compartiment 2 est le pôle positif et la fem vérifie $e_1 = V_2 - V_1$

Soit $e_1 = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 pK_s - \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{C}{C^\circ} \right) - E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) - \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{C}{C^\circ} \right) - 0,03 \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \right)$ Ou plus simplement $e_1 = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 pK_s - 0,12 \log \left(\frac{C}{C^\circ} \right) - 0,03 \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \right)$

3-Pour la pile 2 :

Compartiment 1	Compartiment 2
AgCl / Ag	$\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ En milieu basique
$\text{AgCl(s)} + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2$ $2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}^+ + 2 \text{HO}^-$ $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$
$V'_1 = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 pK_s - \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{C}{C^\circ} \right)$	$V'_2 = E(\text{H}^+ / \text{H}_2)$ $V'_2 = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{h^2}{P_{\text{H}_2} / P^\circ} \right)$ $V'_2 = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) - 0,06 \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \right) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} \right)$ $[\text{H}^+] = K_e / [\text{HO}^-] = K_e / C$ $V'_2 = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) - 0,06 \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \right) - 0,06 pK_e - 0,06 \log \left(\frac{C}{C^\circ} \right)$ $V'_2 = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) - 0,06 pK_e - 0,06 \log \left(\frac{C}{C^\circ} \right)$

On a $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 \text{ pKs} = 0,212 \text{ V} > 0$, on en déduit $V'_1 > V'_2$: l'électrode d'argent constitue le pôle positif.

D'où $e_2 = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 \text{ pKs} + 0,06 \text{ pKe}$

III4 Pour la pile double $E = e_2 - e_1 = 0,06 \text{ pKe} + 0,12 \log(C/C^\circ)$ d'où $\text{pKe} = \frac{1}{0,06} \left(E - 0,12 \log\left(\frac{C}{C^\circ}\right) \right)$

A.N. $\text{pKe} = 13,87$ Valeur compatible avec la valeur tabulée.

Q4. Certaines céramiques, comme celles constituées d'oxyde de zirconium ZrO_2 , ont la propriété d'être conductrices d'électricité à haute température grâce au déplacement d'ions oxygène, de formule O^{2-} . Un disque d'oxyde de zirconium est monté entre le gaz à mesurer et un gaz de référence (l'air en général). Des électrodes sont reliées à chaque face du disque (figure 2).

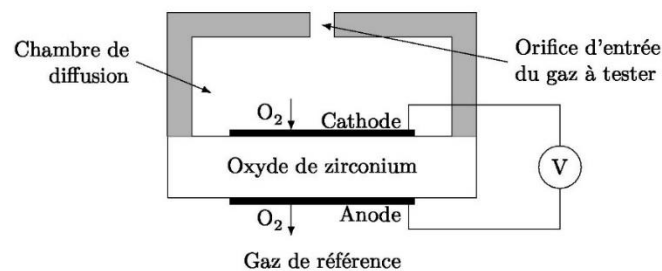


Figure 2

On admet que l'activité de l'ion O^{2-} est la même à l'anode et à la cathode.

- Écrire les demi-équations électroniques à l'anode et à la cathode.
- Exprimer les deux potentiels d'électrodes en fonction des activités. En déduire la tension e entre la cathode et l'anode de la pile ainsi constituée.
- Montrer que la fonction $e = f(\ln P_{\text{O}_2})$ est une droite. Quel est l'intérêt d'avoir une réponse proportionnelle à un logarithme ?
- On considère que la cellule est chauffée à 650°C . Que vaut e pour un mélange gazeux issu d'une combustion contenant 12 ppm (parties par millions: 1 ppm correspond à une fraction molaire égale à 10^{-6}) de dioxygène ? On considère que les pressions sont égales à 1 bar de part et d'autre du disque de zirconium. Commenter le résultat.

- a. A la cathode (réduction) $\text{O}_2 + 4 e \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$
 A l'anode (oxydation) : $2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 e$

- b. Il suffit d'appliquer la relation de Nernst : $E(\text{O}_2 / \text{O}^{2-}) = E^\circ(\text{O}_2 / \text{O}^{2-}) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P(\text{O}_2)_o}{a(\text{O}^{2-})^2} \right)$

Pour la force électromotrice, on a $e = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$, l'activité de O^{2-} étant la même dans les deux compartiments, $e = \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P(\text{O}_2)}{P(\text{O}_2 \text{ ref})} \right)$ ou à une température quelconque $e = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P(\text{O}_2)}{P(\text{O}_2 \text{ ref})} \right)$

On a bien une relation affine.

La fonction $\ln$ permet de détecter des valeurs très faibles de $P(\text{O}_2)$

- c. On a $T = 650 + 273 = 923 \text{ K}$, $P(\text{O}_2, \text{ref}) = P(\text{O}_2, \text{air}) = 0,2 \text{ bar}$
 et $P(\text{O}_2 \text{ à tester}) = 12 \cdot 10^{-6} \cdot 1 = 12 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$

$e = -0,193 \text{ V}$

Le signe moins n'est pas compatible avec un dipôle générateur ...ou alors il y a inversion entre anode et cathode.

Q5. Réactions de transfert d'électrons : l'exemple des piles à combustible

On considère ici une cellule galvanique de force électromotrice (tension à vide) e . La température est notée T . On envisage une transformation élémentaire, supposée réversible, lors du fonctionnement de la pile.

a. Exprimer le travail électrique élémentaire δW_e transféré par la pile au milieu extérieur en fonction de la force électromotrice e , du nombre n $d\xi$ d'électrons transférés pour l'avancement élémentaire $d\xi$ associé à la réaction modélisant le fonctionnement de la pile.

b. En utilisant le premier et le second principe de la thermodynamique, exprimer la variation élémentaire dG de l'enthalpie libre en fonction, entre autre, du travail électrique élémentaire δW_e transféré par la pile au milieu extérieur. Montrer alors que $\Delta_r G = -nFe$, où $\Delta_r G$ est l'enthalpie libre de la réaction.

c. Exprimer l'entropie et l'enthalpie de la réaction (respectivement $\Delta_r S$ et $\Delta_r H$) en fonction de n , e , T et $\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{p,\xi}$.

On s'intéresse dans ce qui suit aux piles à combustible. La pile à combustible est une cellule galvanique alimentée en continu en réducteur et en oxydant. Un exemple de pile à combustible est la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air. Comme dans une pile électrochimique ou dans une batterie, la pile à combustible est constituée de deux électrodes et d'un électrolyte (membrane polymère).

d. Quel(s) est (sont) l'(les) avantage(s) d'une pile à combustible par rapport à une batterie ?

e. On considère les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air : $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation du système quand la pile débite.

Le schéma (ci-dessous) de la pile est donné dans le document-réponse. Compléter le schéma de la pile sur le document-réponse en indiquant notamment la polarité des électrodes, les équations des réactions aux électrodes et le sens de circulation des porteurs de charge dont on précisera la nature. Seuls les ions H^+ seront considérés dans l'électrolyte.

f. Le rendement énergétique η d'une pile est défini comme le rapport entre l'énergie électrique fournie et l'énergie thermique transférée par le système pendant la réaction. Pour un fonctionnement réversible, supposé isotherme et isobare, exprimer ce rendement en fonction des grandeurs thermodynamiques $\Delta_r G$ et $\Delta_r H$ caractéristiques de la réaction de fonctionnement de la pile.

Dans tout ce qui suit, le dihydrogène et le dioxygène alimentant la pile à combustible sont supposés purs, leur pression étant égale à $P^\circ = 1$ bar.

g. Déterminer la valeur du rendement de la pile en fonctionnement à 298 K. Commenter sa valeur.

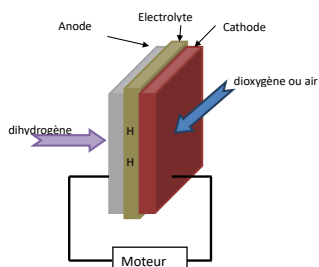
h. Déterminer la valeur de la force électromotrice de la pile à 298 K.

i. Donner l'expression de l'évolution de la force électromotrice e en fonction de la température T . On supposera que les enthalpies et entropies molaires standards ne varient pas avec la température, dans la gamme de températures considérées.

j. La tension fournie par la pile est de 0,7 V à 298 K. Comment expliquer la différence entre cette valeur et la valeur calculée ?

k. Dans ces conditions, pour une intensité de 200 A, les piles sont groupées en série de 32, afin d'obtenir une puissance suffisante pour faire fonctionner un moteur électrique. Quelle masse de dihydrogène sera consommée par ces 32 piles après 100 h de fonctionnement ?

Schéma de la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air



A3.1 . le travail électrique transféré $\delta W_e = e dQ = e(nFd\xi)$

A3.2 On considère comme système thermodynamique la cellule électrochimique . On envisage pour ce système une transformation élémentaire .

En revenant aux relations de définition des fonctions d'état : $G = H - TS = U + PV - TS$

Pour la transformation élémentaire $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

D'après le premier principe $dU = \delta W + \delta Q = -P_{\text{ext}}dV + \delta W' + \delta Q$ et $\delta W' = -\delta W_e$ (travail perdu par le système)

La transformation est supposée réversible : $P = P_{\text{ext}}$ et $dQ = T \delta S_{\text{échangée}}$, $\delta S_{\text{créée}} = 0$

Soit $dG = -S dT - \delta W_e = -S dT - nFed\xi$

Enfin $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ et la différentielle de G –fonction d'état- est exacte : $\Delta_r G = -nFe$

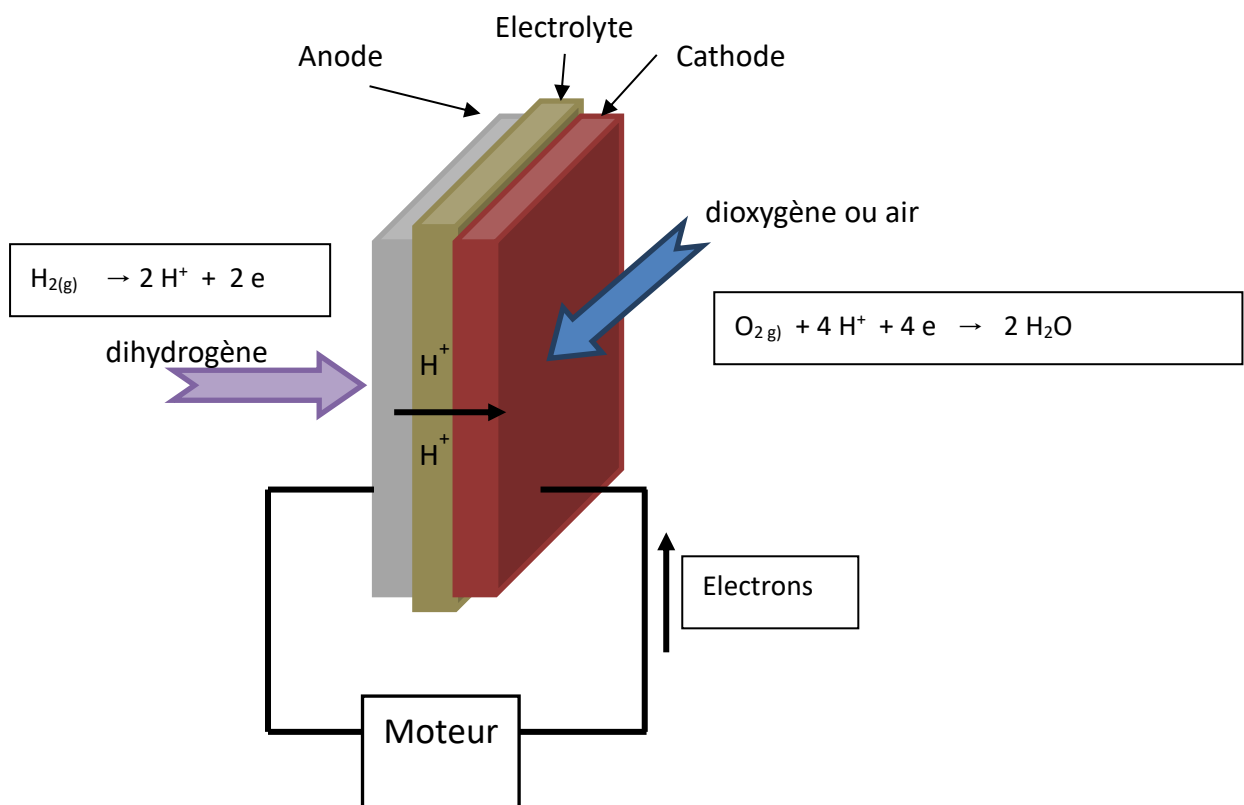
D'autre part $\Delta_r S = -\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{P,\xi}$ $\Delta_r S = nF \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi}$

Et $\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S$ $\Delta_r H = -nFe + nFT \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi}$

A3.4 . La pile est alimentée EN CONTINU , il n'est pas nécessaire de la recharger comme une batterie.

A3.5 La cathode est le siège de la réduction et s'identifie au pôle positif , l'anode est le siège de l'oxydation et s'identifie au pôle négatif

La réaction de fonctionnement admet pour équation-bilan : $O_{2(g)} + 2 H_{2(g)} \rightarrow 2 H_2O$



A3.6 D'après les indications de l'énoncé , le rendement s'exprime selon

$$\eta = \frac{\delta W_e}{-\delta Q}$$

(on considère l'énergie thermique transférée au milieu extérieur , c'est-à-dire celle perdue par la pile)

Par ailleurs $dH = dU + PdV + VdP = -P_{\text{ext}}dV - \delta W_e + \delta Q + PdV + VdP$

La transformation étant isobare et isotherme : $dH = -\delta W_e + \delta Q$ et $dH = \Delta_r H d\xi$

D'où $\delta Q = \Delta_r H d\xi + \delta W_e = (\Delta_r H + nFe)d\xi = (\Delta_r H - \Delta_r G) d\xi$

Conclusion
$$\eta = \frac{\delta W_e}{-\delta Q} = \frac{-\Delta_r G}{\Delta_r G - \Delta_r H} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H - \Delta_r G}$$

On a $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$, et $Q_r = 1$ (pressions des gaz prises gales à 1 et activité de l'eau =1) , soit $\Delta_r G^\circ$

A partir des valeurs fournies $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ (H_2O_l) = -571,6 \text{ kJmol}^{-1}$

$$\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ (H_2O_l) - S^\circ (O_2) - 2 S^\circ (H_2) = -327 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

D'où $\Delta_r G^\circ (298K) = -474,1 \text{ kJmol}^{-1}$

On en déduit
$$\eta = \frac{-474,1}{474,1 - 571,6} = 4,86 \dots \dots \dots !!!$$

En fait la définition du rendement donnée par l'énoncé est erronée .

Conformément au cours

Le rendement thermodynamique ρ de la pile est défini comme le rapport de l'énergie électrique δW_e échangée par le système sur l'énergie totale échangée avec le milieu extérieur :

$$\rho = \frac{\delta W_e}{\delta W_e + \delta Q}$$

Avec cette définition , on obtient
$$\rho = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} = 0,83$$

A3.8 On a $\Delta_r G = -4 F e$ d'où $e = 1,23 \text{ V}$ (valeur compatible avec les valeurs des E° connus)

A3.9 On a
$$e = -\frac{\Delta_r G}{4F} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{4F} = -\frac{1}{4F} (\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ)$$

$\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont supposées indépendantes de T , soit $e = 148 - 8,47 \cdot 10^{-4} T \text{ V}$ T en kelvins

A3.10 . La valeur calculée suppose un fonctionnement réversible , ce qui n'est pas réellement le cas .

Par ailleurs , on a des systèmes électrochimiques lents

A3.11 A partir de la stoechiométrie de la demi -réaction électronique

Pour une pile : $n (H_2) = 0,5$ $n (e) = 0,5$ $i \Delta t / F$,soit $n (H_2) = 373 \text{ mole}$ ou **746 g**