

Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Sommaire

5.1	Cellule électrochimique	2
5.1.1	Demi-pile	2
5.1.2	Cellule électrochimique	2
5.2	Thermodynamique de l'oxydo-réduction en solution aqueuse	4
5.2.1	Travail électrique maximal récupérable	4
5.2.2	Lien entre la fém et $\Delta_r G$	5
5.2.3	Formule de Nernst	5
5.2.4	Constante d'équilibre et prévision de réaction	6
5.2.5	Calculs de potentiels standard	6

Questions de cours :

- Expliquer le fonctionnement en pile et en électrolyse sur l'exemple de votre choix, en précisant bien le sens de déplacement des porteurs de charge.
- Démontrer le lien entre la fém et $\Delta_r G$, pour une pile. Évolution et équilibre.
- Démonstration de la constante d'équilibre d'une réaction rédox à partir des enthalpies libres standard. Prévision de la réactivité.

Capacités exigibles du BO :

- Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
- Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction.

Il s'agit ici d'un chapitre de transition entre les connaissances acquises en première année sur les réactions d'oxydo-réduction (potentiel de Nernst, prévision de fonctionnement d'une pile, constante de réaction), et celles acquises cette année sur les réactions chimiques et le lien avec l'enthalpie libre. La formule de Nernst sera démontrée, et on s'attachera également à justifier le sens d'une réaction d'oxydo-réduction spontanée. Une approche thermodynamique des réactions d'électrolyse sera abordée. Néanmoins l'étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction ne suffit pas à expliquer certains phénomènes observés, ce qui nous amènera à étudier l'aspect cinétique de ces réactions dans le dernier chapitre (C6).



Seront supposés acquis pour ce chapitre : les notions d'oxydant et de réducteur, l'équilibrage d'une réaction rédox, la notion de nombre d'oxydation (et le lien avec le nombre d'électrons échangés).

I. Cellule électrochimique

I.1 Demi-pile

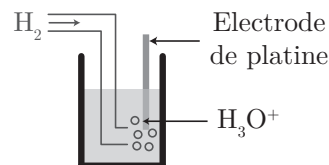
Une demi-pile consiste en :

- le regroupement des deux espèces d'un couple d'oxydo-réduction ;
- un électrolyte (=soluté conduisant le courant) pouvant contenir l'oxydant et/ou le réducteur ;
- un conducteur solide pouvant être l'oxydant ou le réducteur, ou autre chose.

On lui associe un **potentiel électrique** $E_{\text{Ox/Red}}$, qui s'exprime via la relation de Nernst que l'on démontrera à la section II.

Exemples :

- une solution de $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ avec une électrode en zinc ;
- une solution de Fe^{2+} , Fe^{3+} et SO_4^{2-} avec une électrode en carbone.
- l'**électrode standard à hydrogène** (ESH). Elle fait intervenir le couple H^+/H_2 avec les espèces prises dans leur état standard :
 - $\text{H}_2(\text{g})$ à la pression standard P° , température T , se comportant comme un gaz parfait ;
 - $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ à la concentration $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ se comportant comme une solution infiniment diluée, à la pression P° et à la température T .
 - une électrode de platine inerte servant de conducteur solide.



Cette électrode est fictive, mais sert de référence de potentiel : $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$.

Anode et cathode ♥

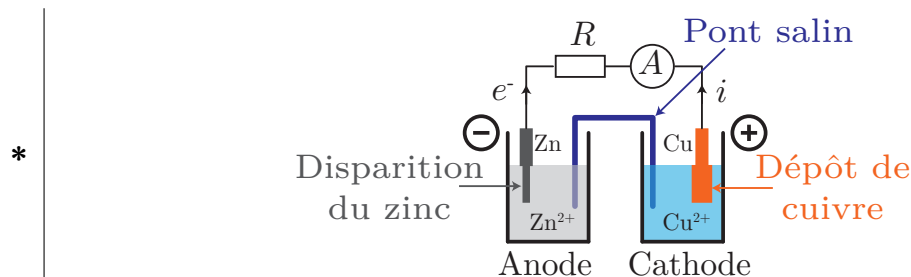
On appelle **Anode** la demi-pile où se produit une **Oxydation**. On appelle **Cathode** la demi-pile où se produit une **Réduction**.

I.2 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est alors l'association de deux demi-piles reliées par une **jonction électrolytique** pouvant prendre la forme d'un pont salin (papier imbibé d'une solution de nitrate de potassium par exemple), ou d'une paroi poreuse permettant l'échange d'ions.

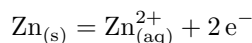
a) Fonctionnement en pile

Des réactions d'oxydo-réduction se produisent spontanément et de manière rapide. Par exemple, plonger une lame de zinc dans une solution contenant des ions cuivre (II) conduit à la dissolution progressive de la lame et apparition de cuivre solide. L'idée, dans une pile, est d'exploiter une **réaction spontanée** tout en séparant les deux réactifs : la réaction se produit toujours, mais on canalise la circulation d'électrons. Il y a une **transformation d'énergie chimique en énergie électrique**, avec apparition d'une force électromotrice e (tension) et d'un courant **si le circuit est fermé**.

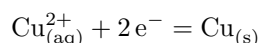


On rappelle, en lien avec le schéma ci-dessus, l'exemple classique de la pile Daniell :

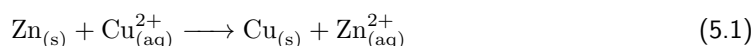
- le zinc solide est consommé (il est oxydé) : c'est donc l'anode, et la réaction s'y produisant est



- le cuivre solide est produit car l'ion cuivre (II) est réduit : c'est donc la cathode et la réaction s'y produisant est



L'équation de fonctionnement de la pile est alors :



La notation usuelle d'une pile est la suivante (on suit le trajet des électrons) :



- le symbole | correspondant à la séparation entre deux phases et || correspondant à la jonction électrolytique. La tension aux bornes de la pile est appelée **force électro-motrice** ou fém e :

$$e = V_{+} - V_{-} \quad (5.3)$$

On observe également que le courant circule de la borne + à la borne - dans le circuit, donc les électrons vont de la borne - à la borne +. Ceci est cohérent avec les réactions aux demi-piles : l'oxydation libère des électrons (à la borne -) qui sont consommés lors de la réduction (à la borne +).

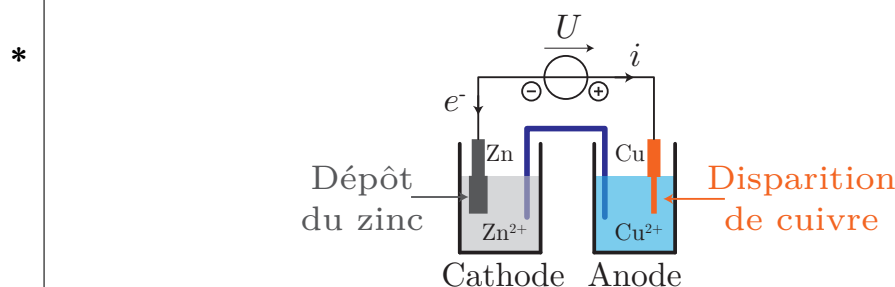
En convention générateur, on a $P = ei > 0$ (le système fournit de l'énergie à l'extérieur) et $V_{+} > V_{-}$.

Pile

L'association de deux demi-piles conduit à la formation d'une pile lors d'une **réaction chimique spontanée** : elle permet la conversion d'énergie chimique en énergie électrique. **L'anode est la borne négative, et la cathode la borne positive.**

b) Fonctionnement en électrolyse

On peut effectuer la transformation inverse lorsqu'on impose une tension à l'aide d'un générateur : on effectue alors une **électrolyse**. L'électrolyse **permet de convertir de l'énergie électrique en énergie chimique**. Expérimentalement on observe qu'il existe un seuil de tension en dessous duquel aucune réaction ne se produit (on l'expliquera au chapitre C7). Le courant circule dans le sens imposé par le générateur, le déplacement des électrons est évidemment conforme aux demi-équations électroniques qui décrivent chaque demi-pile.



Par rapport au système que l'on vient de schématiser, la réaction se produisant est alors $\text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}_{(aq)}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+}$

Électrolyse

Une électrolyse consiste à forcer une réaction en convertissant de l'énergie électrique en énergie chimique. **La cathode est reliée à la borne négative du générateur, et l'anode à la borne positive.**

Applications usuelles de l'électrolyse :

- *
 - recharge de batteries ou piles rechargeables ;
 - extraction d'ions présents en solution, issus de minerais (production de zinc, aluminium,...) ;
 - chromage de pièces : une des électrodes est une pièce que l'on souhaite recouvrir d'un métal, comme du chrome ou du zinc (protection contre la corrosion du fer, par exemple).

II. Thermodynamique de l'oxydo-réduction en solution aqueuse

II.1 Travail électrique maximal récupérable

On va étudier d'un point de vue thermodynamique une cellule électrochimique (le système n'incluant pas d'éléments branchés à la cellule : générateur, résistance, etc). Cette dernière échange avec l'extérieur un travail des forces de pression, un transfert thermique, mais également un travail sous forme électrique δW_{elec} .

Le système est en toute rigueur ouvert, car des électrons entrent et sortent de la cellule *via* les électrodes. Mais dans l'ARQS, les courants d'entrée et de sortie sont égaux, ils transportent des électrons d'énergies différentes (potentiels électriques différents). On considérera que le système est fermé, mais échange un travail électrique tenant compte de la différence d'énergie électrique des électrons dans les deux électrodes.



Démonstration

Plaçons-nous pour simplifier dans le cadre d'une transformation élémentaire isotherme et isobare, au cours de laquelle une charge élémentaire δq a été échangée. On applique les principes de la thermodynamique :

- le premier principe : $dU = \delta Q - PdV + \delta W_{\text{elec}}$;
- le second principe : $dS = \delta Q/T + \delta S_{\text{cr}}$.

* On injecte la seconde dans la première :

$$dU + PdV - TdS = d(U + PV - TS) = \boxed{dG = \delta W_{\text{elec}} - T\delta S_{\text{cr}}} \quad (5.4)$$

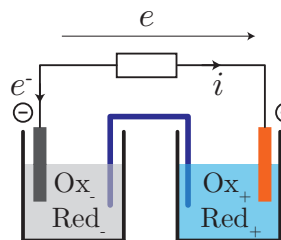
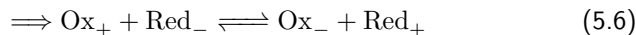
\uparrow
 $P, T = \text{cste}$

On a donc, comme $\delta S_{\text{cr}} \geq 0$, $\Delta G \leq W_{\text{elec, reçu}} \iff W_{\text{elec, fourni}} \leq -\Delta G$.

En fonctionnement pile, $W_{\text{elec, fourni}} > 0$, le travail électrique récupérable est donc majoré par $-\Delta G$; en fonctionnement récepteur (électrolyse ou accumulateur en recharge), la cellule reçoit de l'énergie électrique $W_{\text{elec, reçu}} > 0$, ce travail reçu est toujours supérieur à l'augmentation d'enthalpie libre : il faut donc fournir un travail minimum pour réaliser une transformation : $W_{\text{elec, min}} = \Delta G \leq W_{\text{elec, reçu}}$ et $\Delta G > 0$. C'est normal qu'on ne trouve pas $\Delta G \leq 0$ car la transformation thermodynamique n'est pas spontanée !

II.2 Lien entre la fém et $\Delta_r G$

Considérons une cellule électrochimique en fonctionnement pile, faisant intervenir deux couples rédox. On attribue *a priori* la cathode et l'anode pour chaque demi-pile, de sorte à écrire la réaction chimique de manière théorique :



Dans les faits c'est un peu plus compliqué car l'échange d'électrons se produit pour deux métaux différents, ce qui induit une variation de potentiel chimique de l'électron qu'il faudrait prendre en compte.

sans préjuger du sens réel.

* Cela correspond à un transfert d'électrons à l'extérieur du \ominus vers le \oplus . On peut estimer le travail électrique échangé avec l'extérieur pendant un temps infinitésimal dt :

- en notant $d\xi$ l'avancement infinitésimal de la réaction globale de fonctionnement de la cellule, la charge infinitésimale associée à l'échange d'électrons vaut :

$$\delta q = nd\xi \times \mathcal{N}_A \times (-e) = -n\mathcal{F}d\xi \quad (5.7)$$

car il y a $nd\xi$ moles d'électrons échangés, que l'on convertit en nombre de particules puis en charge. On introduit la constante de Faraday $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

- comme l'énergie potentielle associée à une charge s'écrit $E_p = qV + \text{cste}$, on peut calculer le travail élémentaire reçu du fait du déplacement de charge δq :

$$\delta W_{\text{elec}} = \delta q V_+ - \delta q V_- = \delta q \cdot e_{\text{pile}} = -n\mathcal{F}e_{\text{pile}}d\xi \quad (5.8)$$

- En considérant enfin un fonctionnement quasi-réversible de la pile (en limitant le courant débité par la pile) :

$$dG = -n\mathcal{F}e_{\text{pile}}d\xi \quad (5.9)$$

soit en comparaison de la différentielle de $G(T, P, \xi)$ d'expression $dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$, il vient :

Enthalpie libre de réaction d'une pile

Pour une pile de fém e_{pile} échangeant lors de son fonctionnement un nombre n d'électrons, l'enthalpie libre de réaction s'écrit

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e_{\text{pile}} \quad (5.10)$$

Ainsi le critère d'évolution spontanée de la pile est $\Delta_r G > 0$, c'est-à-dire $e_{\text{pile}} \geq 0 \iff E_+ > E_-$. À l'équilibre, $\Delta_r G = 0 \iff e = 0$.

II.3 Formule de Nernst

On peut justifier la formule de Nernst grâce à l'expression que l'on vient de trouver :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \iff -n\mathcal{F}e_{\text{pile}} = -n\mathcal{F}e_{\text{pile}}^\circ + RT \ln \left(\frac{\tilde{Q}_{\text{Ox}_-/\text{Red}_-}}{\tilde{Q}_{\text{Ox}_+/\text{Red}_+}} \right) \quad (5.11)$$

en introduisant des quotients réactionnels fictifs \tilde{Q} associés aux demi-équations d'oxydo-réduction (qui ne tiennent pas compte de l'activité des électrons, par ailleurs). Par exemple :

- pour le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$, $\tilde{Q} = \frac{a(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))}{a(\text{Cu(s)})}$ associé à $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu(s)}$;
- pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\tilde{Q} = \frac{a(\text{MnO}_4^-(\text{aq}))a(\text{H}^+(\text{aq}))^8}{a(\text{Mn}^{2+}(\text{aq}))a(\text{H}_2\text{O}(\ell))^4}$ car la demi-équation électronique est



Ainsi, en exprimant la fém de la pile :

$$e_{\text{pile}} = e_{\text{pile}}^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{\tilde{Q}_{\text{Ox}_+/\text{Red}_+}}{\tilde{Q}_{\text{Ox}_-/\text{Red}_-}} \right) \quad (5.13)$$

soit en écrivant $e_{\text{pile}} = E_{\text{Ox}_+/ \text{Red}_+} - E_{\text{Ox}_- / \text{Red}_-}$ (et de même pour la fém standard en introduisant des potentiels électriques standard E°), il vient par identification :

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(\tilde{Q}_{\text{Ox}/\text{Red}}) \quad (5.14)$$

* Le potentiel électrique de l'électrode $E_{\text{Ox}/\text{Red}}$ se réécrit à 298 K et schématiquement avec les activités de l'oxydant et du réducteur :

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}\right) \text{ en V} \quad (5.15)$$

comme $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,059 \text{ V} \simeq 0,06 \text{ V}$ pour $T = 298 \text{ K}$

II.4 Constante d'équilibre et prévision de réaction

Pour chaque couple d'oxydo-réduction on peut donc associer une énergie libre standard

$$\Delta_r G_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ = -n\mathcal{F}E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ \quad (5.16)$$

avec n le nombre d'électrons échangés.

Dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction qui combine deux couples rédox, on a alors

$$\text{Ox}_1 + n\text{e}^- = \text{Red}_1 \quad \Delta_r G_1^\circ = -n\mathcal{F}E_1^\circ \quad (5.17)$$

$$\text{Red}_2 = \text{Ox}_2 + n\text{e}^- \quad \Delta_r G_2^\circ = +n\mathcal{F}E_2^\circ \quad (5.18)$$

$$\Rightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \quad \Delta_r G^\circ = n\mathcal{F}(E_2^\circ - E_1^\circ) \quad (5.19)$$

Notons que les énergies libres standard peuvent s'exprimer en fonction des potentiels chimiques standard des différentes espèces intervenant dans la demi-équation électronique, qui ne dépendent que de la température : il en est donc de même des potentiels standard : $E^\circ(T)$.

Comme $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$, on peut donc exprimer de deux manières la constante d'équilibre d'une réaction rédox :

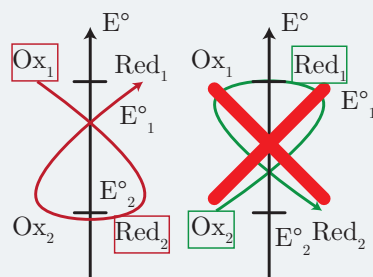
$$K^\circ(T) = e^{\frac{n\mathcal{F}(E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT}} \text{ et à } 298 \text{ K } K^\circ(T) = 10^{\frac{n(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} \quad (5.20)$$

La réaction peut généralement être considérée totale à 298 K si $E_1^\circ - E_2^\circ > 0,25 \text{ V}$, car alors $(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,06 > 4$ et donc $K^\circ > 10^4$.

Si on étudie une telle réaction rédox, on a vu que le critère d'évolution spontanée était $\Delta_r G < 0 \iff E_1 > E_2$, mais en général $E_1 - E_2$ est du même signe que $E_1^\circ - E_2^\circ$, la réaction spontanée est donc souvent telle que $E_1^\circ > E_2^\circ$.

Règle du gamma

On représente sur un axe vertical les potentiels standard de chaque couple présent en solution, **la réaction est favorisée si l'on peut tracer un gamma à partir de l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort**. La réaction sera d'autant plus quantitative que l'écart de potentiels standard sera grand.



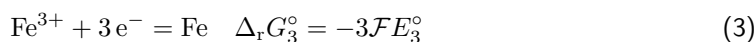
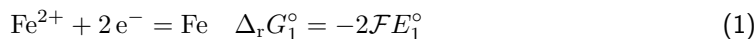
II.5 Calculs de potentiels standard

Il est souvent nécessaire de savoir jongler entre les différents potentiels standard selon les données obtenues. Rappelons néanmoins que, dans le cas particulier des diagrammes potentiel-pH, on n'a pas toujours besoin de connaître l'ensemble des potentiels standard, en utilisant la continuité du potentiel de Nernst. Suivent plusieurs exemples courants.

i) Cas d'espèces amphotères

Connaissant $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} = E_1^\circ$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} = E_2^\circ$, que vaut $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = E_3^\circ$? Le principe consiste à effectuer des combinaisons linéaires d'équations :

*



Ainsi comme $(3) = (1) + (2)$, les enthalpies libres standard vérifient :

$$\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ \iff -3\mathcal{F}E_3^\circ = -\mathcal{F}E_2^\circ - 2\mathcal{F}E_1^\circ \iff E_3^\circ = \frac{2E_1^\circ + E_2^\circ}{3} = -0,04 \text{ V} \quad (5.21)$$

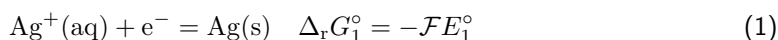
ii) Couplage avec une réaction de précipitation

Le couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})$ possède un potentiel standard de $0,80 \text{ V}$ à 298 K . En présence d'ions chlorure, les ions argent précipitent sous forme de chlorure d'argent AgCl de $\text{p}K_s = 10$.

Exercice

Calculer le potentiel standard associé au couple $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$.

On écrit les différentes équations associées :



Étant donné que $(2) = (1) + (D)$, il vient

$$-\mathcal{F}E_2^\circ = -\mathcal{F}E_1^\circ - RT \ln(K_s) \iff E_2^\circ = E_1^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(K_s) = E_1^\circ - 0,06\text{p}K_s = 0,20 \text{ V} \quad (5.22)$$

iii) Couple avec une réaction acido-basique

Considérons le couple HClO/Cl^- , de potentiel standard $E_1^\circ = 1,48 \text{ V}$.

Exercice

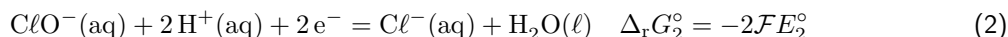
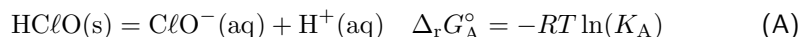
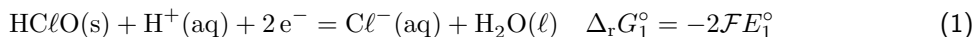
Montrer que le potentiel de Nernst de ce couple s'exprime en fonction du pH.

La demi-équation rédox s'écrit $\text{HClO}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$. Donc en appliquant la formule de Nernst :

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]} \right) = 1,48 - 0,03 \log([\text{Cl}^-]) - 0,03\text{pH} \quad (5.23)$$

Exercice

Calculer le potentiel standard du couple ClO^-/Cl^- sachant que $\text{p}K_A(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$.



Étant donné que $(2) = (1) - (A)$, il vient

$$-\mathcal{F}E_2^\circ = -\mathcal{F}E_1^\circ + RT \ln(K_A) \iff E_2^\circ = E_1^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(K_A) = E_1^\circ + 0,06\text{p}K_A = 1,93 \text{ V} \quad (5.24)$$

5.1 Prédiction d'équilibre

À une solution de chlorure de cadmium à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute du fer en poudre en excès.

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit. Déterminer sa constante d'équilibre.
2. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre et le potentiel des couples redox à l'équilibre.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$

1. D'après les potentiels standard des couples, la réaction qui se produit est :



2. Calculons la constante d'équilibre $K^\circ(T) = 10^{\frac{2}{0,06}(E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}))} = 21,5$. La réaction n'est donc pas totale. En notant x l'avancement volumique, il doit vérifier :

$$K^\circ(T) = \frac{x}{c_0 - x} \quad (5.26)$$

avec $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On trouve $x = \frac{c_0 K^\circ(T)}{1 + K^\circ(T)} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: le rendement est bon, bien que la constante d'équilibre soit petite ! Le potentiel à l'équilibre est le même pour les deux couples et vaut :

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log([\text{Fe}^{2+}]) = -0,50 \text{ V} \quad (5.27)$$

5.2 Électrode au calomel saturé (ECS)

On donne les enthalpies libres standard de formation à 298 K :

Espèce	$\text{Hg}(\ell)$	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0,0	153,5	164,4

1. Écrire les demi-équations des couples $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}(\ell)$, $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\ell)$ et déterminer leurs potentiels standard E_1° , E_2° , E_3° .
2. Une **électrode au calomel saturé** (E.C.S) est une demi-pile constituée par une électrode dont une partie est en calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}$, plongée dans une solution de chlorure de potassium ($\text{K}^+ + \text{Cl}^-$) saturé.

On donne le produit de solubilité du calomel : $pK_s = 17,9$.

- (a) Écrire la réaction de dissolution du calomel.
- (b) Écrire la demi-équation du couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}(\ell)$ et montrer qu'on peut l'écrire comme une combinaison linéaire de deux équations précédemment écrites.
- (c) En déduire le potentiel standard E_4° du couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}(\ell)$ en fonction E_1° et de pK_s .
- (d) Écrire la formule de Nernst pour ce couple et en déduire le potentiel de l'électrode, sachant que l'activité de Cl^- est quasiment égale à 1.

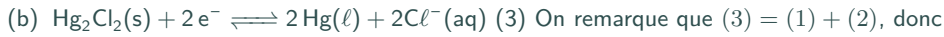
1.



Puis on utilise la loi de Hess et le lien entre potentiel standard et enthalpie libre standard :

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ = \sum_i \Delta_f G_i^\circ \quad (5.31)$$

d'où $E(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,79 \text{ V}$, $E(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$ et $E(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ V}$.



$$-2\mathcal{F}E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = -2\mathcal{F}E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) - RT \ln(K_s) \quad (5.32)$$

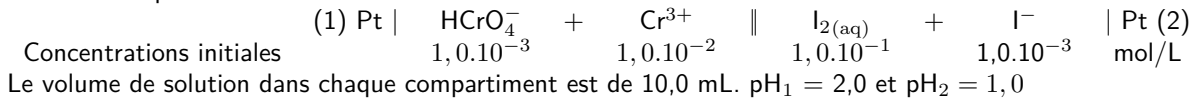
soit encore :

$$E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) - \frac{0,06pK_s}{2\mathcal{F}} = 0,259 \text{ V} \quad (5.33)$$

(c) À partir du moment où l'activité du chlore est proche de 1, et celle des autres espèces est nulle (liquide ou solide) $E \simeq E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})$.

5.3 Dosage du diiode

On réalise la pile suivante :



- Déterminer la polarité et la f.é.m. de cette pile.
- En déduire l'équation-bilan de sa réaction de fonctionnement.
- Au compartiment de droite, on ajoute un volume V d'une solution de thiosulfate de sodium à 0,10 mol·L⁻¹ tout en agitant.

(a) Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit alors ; est-elle quantitative ?

(b) Déterminer la f.é.m. E de la pile pour $V = 5 \text{ mL}$, 20 mL ; 30 mL ; Tracer l'allure de la courbe $E = f(V)$.

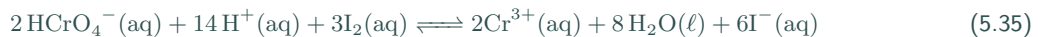
Données : $E^\circ(\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}) = 1,38 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$, $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$

- D'après les potentiels de Nernst, sans tenir compte des concentrations, la cathode correspond au couple du chrome et l'anode au couple de l'iode. La fém vaut :

$$e = E^\circ(\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{3} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^7 [\text{HCrO}_4^-]}{[\text{Cr}^{3+}]} \right) - E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]} \right) = 0,31 \text{ V} \quad (5.34)$$

ce qui confirme bien l'intuition précédente, comme $e > 0$ (mais le potentiel du couple du chrome vaut 1,08 V, du fait du pH!).

- L'équation-bilan s'écrit après passage par les demi-équations :



- (a) Équation : $\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$.

(b) On considère que le potentiel de la cathode est inchangé. Pour le potentiel de l'anode, exprimons les concentrations en diiode et en ions iodures, sachant que la réaction rédox est totale et que l'on doit prendre en compte la dilution :

$$[\text{I}_2](V) = \frac{c_0 V_0 - cV/2}{V_0 + V} \quad (5.36)$$

en notant $c_0 = c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_0 = 10 \text{ mL}$. De même

$$[\text{I}^-](V) = \frac{c_1 V_0 + cV}{V_0 + V}. \quad (5.37)$$

donc le potentiel associé au diiode, pour $V < 2V_0$ ($V_{\text{eq}} = 2V_0$), est :

$$E(\text{I}_2/\text{I}^-) = E^\circ + 0,03 \log \left(\frac{c_0(V_0 - V/2)(V_0 + V)c^\circ}{(c_1 V_0 + cV)^2} \right) \quad (5.38)$$

(on ajoute ici le terme c° pour que l'homogénéité de la relation apparaisse bien). En particulier pour $V = 5 \text{ mL}$, $E(5 \text{ mL}) = 0,67 \text{ V}$.

Pour $V > V_{\text{eq}} = 2V_0$, le potentiel de la solution ne peut plus être calculé avec le couple de l'iode, comme l'un des réactifs a disparu (càd que sa concentration est très faible devant les autres). On se sert donc du potentiel du thiosulfate :

$$E = E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) + 0,03 \log \left(\frac{V_0(V_0 + V)}{c_0(V - 2V_0)^2} \right) \quad (5.39)$$

En particulier pour $V = 30 \text{ mL}$, $E(30 \text{ mL}) = 0,14 \text{ V}$.

Enfin se pose le problème du calcul du potentiel pour exactement $V = 2V_0$, comme les deux expressions précédentes divergent. Il faut calculer explicitement la concentration restant en diiode *via* la constante d'équilibre, lorsqu'on se place dans les proportions stoechiométriques :

$$K^\circ = 10^{\frac{1}{0,03}(\Delta E^\circ)} = 4,6 \cdot 10^{17} = \frac{4\xi^3}{(c_0V_0 - \xi)(2c_0V_0 - 2\xi)^2} = \left(\frac{\xi}{(c_0V_0 - \xi)}\right)^3 \quad (5.40)$$

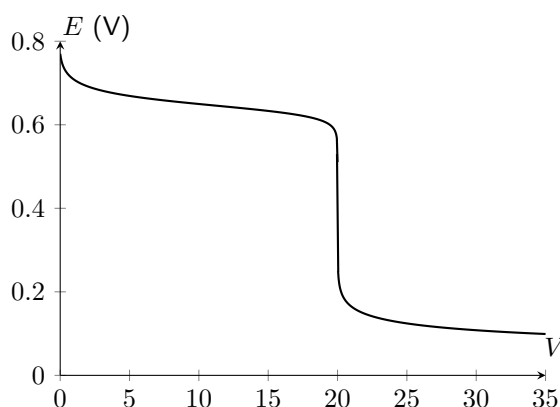
conduisant à $c_0V_0 - \xi = \sqrt[3]{\frac{c_0V_0}{K^\circ}} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$ et donc

$$[I_2]_{\text{equiv}} = \frac{c_0V_0 - \xi}{3V_0} = 4,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (5.41)$$

Avec $[I^-]_{\text{equiv}} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $E_{\text{equiv}}(I_2/I^-) = 0,47 \text{ V}$.

On peut aussi faire une combinaison linéaire du potentiel à l'équilibre *via* les potentiels des deux couples, en se servant du fait que $[I_2]_{\text{eq}} = \frac{1}{2}[S_2O_3^{2-}]_{\text{eq}}$:

$$E_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (2E^\circ(I_2/I^-) + E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})) + 0,01 \log \left(\frac{\frac{1}{4}[S_4O_6^{2-}]_{\text{eq}}}{[I^-]_{\text{eq}}^4} \right) = 0,47 \text{ V} \quad (5.42)$$

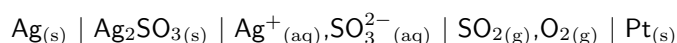


5. 4 Étude d'une pile à électrolyte solide

Données :	Potentiels standard (à pH = 0 et 25°C) :	couple Ag^+/Ag :	$E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$;
		couple O_2/H_2O :	$E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$.
	Produit de solubilité :	$Ag_2SO_{3(s)} = 2 Ag^+_{(aq)} + SO_3^{2-}$	$pK_s = 13,5$
	Constantes d'acidité :	H_2SO_3/HSO_3^- :	$pK_{a1} = 2,0$
		HSO_3^-/SO_3^{2-} :	$pK_{a2} = 7,0$.
	Équilibre de dissolution :	$SO_{2(g)} + H_2O = H_2SO_{3(aq)}$	$pK = -0,20$.

À l'échelle du laboratoire, il existe des cellules potentiométriques permettant l'analyse de compositions gazeuses. La mesure de la teneur en dioxyde de soufre et trioxyde de soufre dans les gaz est intéressante puisqu'elle peut permettre l'étude des phénomènes de pollution. Les piles permettant ces mesures font intervenir des métaux de transition et sont, en général, à électrolyte solide (domaine étendu des températures expérimentales).

L'étude se fera d'abord, afin de simplifier, par une analogie avec une pile classique (les solides sont purs et pour les solutés, on confondra activité et rapport c_i/c° , c_i étant la concentration de l'espèce i et c° la concentration de référence égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) fonctionnant à température ambiante et permettant la mesure de la teneur en dioxyde de soufre :



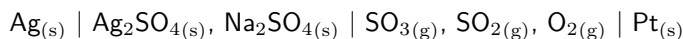
À gauche : couple Ag^+/Ag , potentiel standard E_1° .

À droite : couple O_2/H_2O , potentiel standard E_2° .

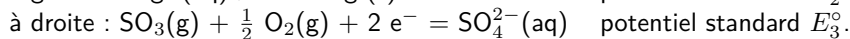
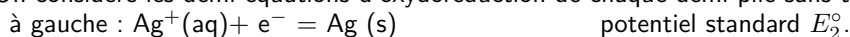
1. Déterminer la solubilité de Ag_2SO_3 en négligeant les propriétés basiques de l'ion sulfite SO_3^{2-} .
2. Déterminer la solubilité du solide Ag_2SO_3 dans un milieu tamponné à pH = 4,0 en prenant en compte les propriétés basiques de l'ion sulfite. Pouvait-on prévoir qualitativement ce résultat ?

3. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction et l'équation-bilan de la réaction globale de fonctionnement de la pile en considérant la polarité selon les conventions habituelles et en justifiant le choix des espèces majoritaires (on pourra considérer que l'on a $P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ bar}$).
4. Exprimer la force électromotrice de la pile en fonction de E_1° , E_2° , P_{O_2} , P_{SO_2} , P° (pression standard égale à 1 bar), pK , pK_s , pK_{a1} et pK_{a2} . On utilisera la donnée suivante : $\frac{\mathcal{F}}{RT} \ln(y) = 0,060 \log(y)$.
5. Calculer la force électromotrice en considérant $P_{\text{O}_2} = P_{\text{SO}_2} = 1,0 \text{ bar}$.

En réalité, la cellule galvanique utilisée comprend un électrolyte solide et fonctionne entre 700 et 800 K afin de permettre l'analyse d'un mélange gazeux des composés O_2 , SO_2 et SO_3 :

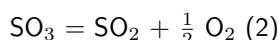


On considère les demi-équations d'oxydoréduction de chaque demi-pile sans tenir compte de la polarité :



6. Quel est le couple rédox de la demi-pile de droite ?

On considère également l'équilibre (2) suivant, de constante thermodynamique K_2 , en phase gazeuse :



7. Exprimer la force électromotrice de la pile en fonction de E_1° , E_2° , P_{SO_2} , P_{O_2} , P° , a_{Ag^+} , $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ et K_2 (la variable a_X représente l'activité de l'espèce X).

1. Si on néglige les propriétés acido-basiques, on écrit juste l'équation de dissolution :



En notant s_0 la solubilité, on doit vérifier $K_s = s_0 \times (2s_0)^2 = 4s_0^3$, soit $s_0 = \sqrt[3]{K_s/4} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Être en milieu tamponné signifie que le pH est imposé et ne variera pas malgré des réactions chimiques. En particulier, les ions SO_3^{2-} ne sont pas prédominants à pH = 4,0, c'est l'ion HSO_3^- qui prédomine. En écrivant que $s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}/2 = [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{eq}} + [\text{HSO}_3^-]_{\text{eq}}$ et sachant que les concentrations d'acide et base sont reliés *via* $K_{a,2}$ par :

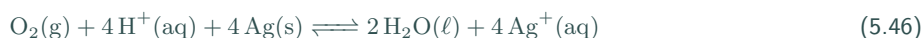
$$K_{a,2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{eq}} 10^{-\text{pH}}}{[\text{HSO}_3^-]_{\text{eq}}} \iff s = [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a,2}} \right) \quad (5.44)$$

il vient :

$$K_s = 4s^2 \times s \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a,2}} \right) \iff s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \left(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a,2}} \right)} = s_0 \left(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a,2}} \right)^{1/3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (5.45)$$

C'était prévisible, car le fait d'être à pH = 4,0 induit une réaction acido-basique qui consomme les ions SO_3^{2-} durant la dissolution, ce qui déplace l'équilibre dans le sens de la dissolution. Donc la solubilité augmente.

3. Du côté de l'anode (argent), le solide Ag_2SO_3 est placé en excès pour saturer la solution. La réaction fait intervenir l'électrode, c'est l'argent qui se fait oxyder. Du côté de l'anode, on a le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. On écrit donc l'équation de réaction globale :



Concernant les espèces majoritaires, on peut partir de $P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ bar}$, ce qui impose $[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P^\circ} K = 1,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, qui est donc l'espèce majoritaire parmi les espèces soufrées en solution. Cela induit également que sa décomposition fournit H^+ et HSO_3^- en même concentration, vérifiant

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \iff [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1} K P_{\text{SO}_2}}{P^\circ}} = 0,126 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \implies \text{pH} = 0,9 \quad (5.47)$$

cohérent avec la prédominance de H_2SO_3 .

4. Écrivons la force électromotrice en utilisant le potentiel de Nernst :

$$e = E_1^\circ + 0,015 \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} [\text{H}^+]^4 \right) - E_2^\circ - 0,06 \log [\text{Ag}^+] \quad (5.48)$$

que l'on transforme connaissant la concentration en ions H^+ , et via le produit de solubilité :

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}] = [\text{Ag}^+]^2 K_{a,2} \quad (5.49)$$

comme $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-]$. D'où en réinjectant et en réordonnant :

$$e = E_1^\circ - E_2^\circ + 0,015 \log \left(\frac{P_{\text{O}_2} P_{\text{SO}_2}^2}{(P^\circ)^3} [\text{H}^+]^4 \right) - 0,03 (\text{p}K + \text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2} - \text{p}K_s) \quad (5.50)$$

- Numériquement on trouve $e = 0,57 \text{ V}$.
- En écrivant les formules de Lewis, on constate que l'élément soufré comme l'oxygène ne changent pas de nombre d'oxydation dans SO_3 et SO_4^{2-} . Par conséquent on doit considérer le couple $\text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}$.
-

$$e = E_3^\circ + 0,015 \log \left(\frac{P_{\text{SO}_3}^2 P_{\text{O}_2}}{(P^\circ)^3 a_{\text{SO}_4^{2-}}} \right) - E_2^\circ - 0,06 \log(a_{\text{Ag}^+}) \quad (5.51)$$

puis en utilisant $K_2 = \frac{P_{\text{SO}_3}(P^\circ)^{1/2}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$, on aboutit finalement à :

$$e = E_3^\circ - E_2^\circ + 0,015 \log \left(\frac{K_2^2 P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}^2}{(P^\circ)^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}} \right) - 0,06 \log(a_{\text{Ag}^+}) \quad (5.52)$$

5. 5 Électroraffinage

(centrale MP 2012)

La chalcoppyrite est un minerai mixte de cuivre et de fer qui constitue une des principales sources de la production industrielle de cuivre. La formule brute décrivant sa stœchiométrie est CuFe_xS_y (proportions molaires 1, x et y respectivement en Cu, Fe et S).

Le passage de la chalcoppyrite au cuivre métallique peut être réalisé par plusieurs procédés. L'un d'eux débute par le grillage de la chalcoppyrite, produisant des sulfures de cuivre solides Cu_2S et de fer FeS . Le sulfure de cuivre est alors traité par l'oxygène gazeux, produisant directement du cuivre métallique et de l'oxyde de soufre SO_2 gazeux.

Le procédé de synthèse du cuivre métallique se poursuit par électroraffinage : le cuivre Cu obtenu par la réaction précédente, qui contient encore diverses impuretés métalliques (fer Fe, zinc Zn, argent Ag), est disposé dans une solution aqueuse électrolytique de sulfate de cuivre acidifiée et sert d'électrode (E_1). L'autre électrode (E_2) est constituée de cuivre déjà purifié. On impose alors une différence de potentiel $U = U_{E_1} - U_{E_2}$ (en pratique, $|U| < 0,4 \text{ V}$) et il apparaît un courant électrique volumique de densité $|j|$ de l'ordre de $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Du fait de l'existence de la tension U , le cuivre et certains autres métaux de l'électrode (E_1) sont oxydés et passent en solution. D'autres métaux tombent alors progressivement au fond de la cellule d'électrolyse sous forme métallique et forment des boues solides qui sont séchées et valorisées.

- La tension U est choisie de sorte que seul le cuivre se redépote sur l'électrode (E_2). Préciser le signe de U . L'électrode (E_1) est-elle une anode ou une cathode ?
- Quelle masse maximale de cuivre peut-on espérer récupérer par heure de fonctionnement par mètre carré de surface d'électrode ? Sur quelle électrode récupère-t-on ce cuivre ?
- A l'issue d'une telle opération, on cherche à récupérer et valoriser le fer, le zinc et l'argent qui étaient contenus dans l'électrode (E_1). Expliquer, pour chacun de ces trois métaux, si on le récupère sous forme métallique ou sous forme oxydée, et si on le récupère dans les boues solides de fond de cuve ou dans la solution électrolytique.

Données :

- Masse molaire atomique du cuivre : $M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Potentiels standard à 298 K : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = 0,34 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}) = -0,76 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}) = -0,44 \text{ V}$

- À l'électrode (E_1), les métaux sont oxydés, il se produit donc une libération d'électrons. Cette électrode est donc reliée au pôle positif du générateur. De manière analogue, (E_2) est reliée au pôle négatif. $U > 0$, avec (E_1) l'anode.
- Connaissant le courant surfacique, on en déduit l'expression du courant $i = j \times S$, puis ce courant est relié à une charge $Q = i \times \Delta t$, et donc à une quantité de matière d'électrons

$$n_{e^-} = \frac{Q}{\mathcal{N}_A e} = \frac{j S \Delta t}{\mathcal{N}_A e} = 11,2 \text{ mol} \quad (5.53)$$

Étant donné la demi-équation électronique $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Cu(s)}$, on transforme donc pendant cette durée $n_{\text{Cu}} = \frac{n_{e^-}}{2}$, correspondant à une masse de 0,36 kg. On récupère le cuivre sur l'électrode (E_2).

- Pour effectuer l'oxydation du cuivre à l'électrode (E_1), il faut placer celle-ci à un potentiel supérieur à 0,34 V (sans tenir compte du terme de concentration dans le potentiel de Nernst). À cette valeur de potentiel, le zinc comme le fer seront oxydés, tandis que l'argent non et se retrouvera dans les boues solides.

5. 6 Cellule galvanique

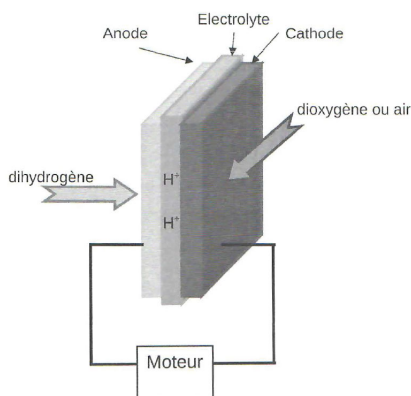
(d'après CCP PC 2013)

On considère une cellule galvanique de force électromotrice e . On envisage une transformation élémentaire, supposée réversible, lors du fonctionnement de la pile.

1. Rappeler l'expression de dG lors du fonctionnement de la pile, en fonction de e . En déduire l'entropie et l'enthalpie de réaction (respectivement $\Delta_r S$ et $\Delta_r H$) en fonction de n , e , T et $\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{P,\xi}$ (n : nombre d'électrons échangés, ξ avancement de la réaction de fonctionnement de la pile).

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).

2. Quel(s) est (sont) l' (les) avantage(s) d'une pile à combustible par rapport à une batterie ?
3. On considère les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la pile à dihydrogène / dioxygène ou à dihydrogène / air : $H^+(aq) / H_2(g)$ et $O_2(g) / H_2O(l)$. Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation du système quand la pile débite.



Compléter le schéma de la pile figure ci-dessus 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.

4. 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 $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

5. Déterminer la valeur du rendement de la pile en fonctionnement à 298 K. Commenter.
6. Déterminer la valeur de la force électromotrice de la pile à 298 K.
7. 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.
8. 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 ?
9. 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 ?

Données (à 298 K le cas échéant) :

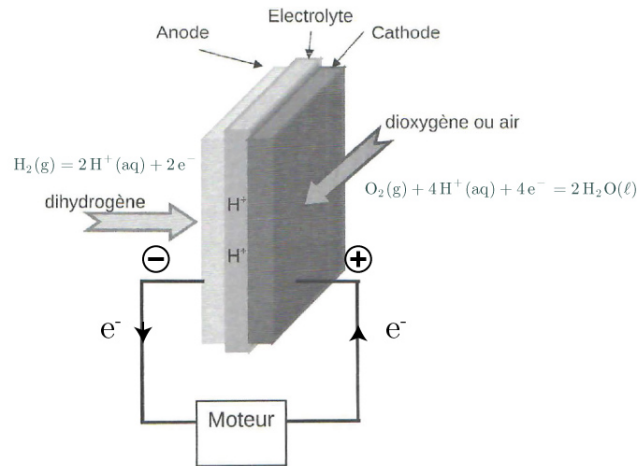
Composé	$H_2O(l)$	$O_2(g)$	$H_2(g)$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	-285,8		
$S_m^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	70	205	131

1. $dG = \Delta_r G d\xi = -n\mathcal{F}e d\xi$. On en déduit *via* des relations vues au chapitre C3 :

$$\Delta_r S = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{P,\xi} = n\mathcal{F} \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi} \quad \text{et} \quad \Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = n\mathcal{F} \left(T \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi} - e \right) \quad (5.54)$$

2. Outre l'absence de composés toxiques, les réactifs étant apportés en continu, la force électromotrice est constante. D'autre part il n'y a pas de phase de recharge, la pile à combustible peut être utilisée en permanence.

3. Les équations mises en jeu sont :



4. L'énergie électrique fournie est $W_e = \Delta_r G \xi$ et le transfert thermique pour une transformation isobare est simplement $Q = \Delta H = \Delta_r H \xi$, donc

$$\eta = \frac{W_e}{Q} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} \quad (5.55)$$

5. La pile fonctionne dans son état standard, les activités de tous les composants valant 1. On a donc

$$\begin{cases} \Delta_r H = \Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = -571,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases} \quad (5.56)$$

$$\begin{cases} \Delta_r S = \Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - S_m^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - 2S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = -327 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases} \quad (5.57)$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -474,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.58)$$

conduisant à un rendement de $\eta = 83\%$. Couplé à un moteur électrique dont le rendement peut tourner autour de 90%, l'ensemble de la voiture peut donc posséder un rendement énergétique important.

6. $\Delta_r G = -4\mathcal{F}e \iff e = 1,23 \text{ V}$.

7. On reprend la formule précédente, mais à toute température :

$$e = - \frac{\Delta_r G}{4\mathcal{F}} = - \frac{\Delta_r H - T\Delta_r S}{4\mathcal{F}} = 1,48 - 8,5 \cdot 10^{-4} T \quad (5.59)$$

8. La différence s'explique du fait de la résistance interne de la pile, mais nous verrons également au prochain chapitre que des aspects cinétiques peuvent également influencer la fem.

9. Après 100 h de fonctionnement, la charge débitée est de $Q = 200 \times 100 \times 3600 = 7,2 \cdot 10^7 \text{ C}$, soit $n_{e^-} = \frac{Q}{\mathcal{F}} = 746 \text{ mol}$ d'électrons. Cette charge provient de la réaction de $n(\text{H}_2) = \frac{n_{e^-}}{2} = 373 \text{ mol}$, c'est-à-dire une masse $m = 746 \text{ g}$!