

Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Extrait du programme de TSI2

La partie 5.2 « Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction » se fonde sur les acquis de première année relatifs à l'étude des réactions d'oxydo-réduction et des piles, ainsi que sur la partie de thermodynamique chimique de seconde année pour relier les grandeurs thermodynamiques aux potentiels et potentiels standard.

Notions et contenus	Capacités exigibles
5.2 Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction.	
Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.	Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.
Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples. Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques.
Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile électrochimique.	Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Relier la tension à vide d'une pile électrochimique et l'enthalpie libre de la réaction modélisant son fonctionnement. Décrire et expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique à partir de données sur sa constitution et de tables de potentiels standard. Déterminer une constante thermodynamique par l'étude de piles.
Stockage et conversion d'énergie chimique.	Étudier le fonctionnement d'une pile pour effectuer un bilan de matière.

Sommaire

1	ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION	3
1.1	RAPPELS DE TSI1	3
1.2	RAPPELS DE TSI2	5
1.3	LIEN AVEC L'ENTHALPIE LIBRE DE REACTION.....	5
2	APPROCHE THERMODYNAMIQUE D'UNE PILE ELECTROCHIMIQUE	6
2.1	RAPPELS DE TSI1	6
2.2	TRAVAIL ELECTRIQUE ET ENTHALPIE LIBRE	7
2.3	EXEMPLE : PILE DANIELL.....	7
3	TP : DETERMINATION D'UNE CONSTANTE THERMODYNAMIQUE PAR L'ETUDE DE PILES	8
3.1	OBJECTIF	8
3.2	MATERIEL	8
3.3	ETUDE THEORIQUE DE LA PILE ZINC-FER	8
3.4	MANIPULATIONS.....	8
3.5	DONNEES A 25 °C	9
4	QUESTIONS DE COURS	10
5	EXERCICES D'APPLICATION.....	11
5.1	DISMUTATION DE L'ACIDE METHANOÏQUE	11
5.2	CALCUL DE POTENTIEL STANDARD	11
5.3	PILE ALCALINE.....	11
5.4	PILE ALCALINE.....	11
5.5	CALCUL DE PRODUIT DE SOLUBILITE	11
6	DM A RENDRE POUR LE 06/03/2023	12
6.1	REACTIONS DE TRANSFERT D'ELECTRONS : L'EXEMPLE DES PILES A COMBUSTIBLE (CCP PC 2013)	12

1 Enthalpie libre de réaction et réactions d'oxydo-réduction

1.1 Rappels de TSI1

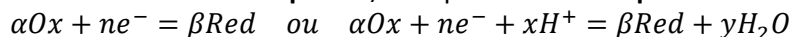
1.1.1 Couple oxydoréducteur

1.1.1.1 Définition

Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Un **réducteur** est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

On peut relier l'oxydant et le réducteur d'un **couple Ox/Red** par une **demi-équation électronique** :



Une **oxydation** correspond à une perte d'électrons. Une **réduction** correspond à un gain d'électrons.

1.1.1.2 Nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** (ou degré d'oxydation), *n. o.*, est une grandeur sans dimension qui permet de rendre compte de l'état d'oxydation d'un élément dans un composé chimique.

Dans un couple oxydant/réducteur :

- l'oxydant est l'espèce contenant l'élément au *n. o.* le plus élevé

- le réducteur l'espèce contenant l'élément au *n. o.* le plus faible.

Une oxydation correspond à une perte d'électron(s), donc à une augmentation du *n. o.*

Remarques : règles de calcul

Corps simple (CS) : *n. o.* (X dans CS) = 0

Ion monoatomique : *n. o.* (X dans X^{n+}) = n

Molécule polyatomique (ou ion) : *n. o.* (X dans XY^{n+}) + *n. o.* (Y dans XY^{n+}) = n

Cas particuliers : *n. o.* (H) = +I et *n. o.* (O) = -II

1.1.1.3 Potentiel d'un couple

Un conducteur électrique plongeant dans une solution électrolytique d'un couple d'oxydo-réduction acquiert un potentiel appelé **potentiel d'électrode**, égal au potentiel d'oxydo-réduction du couple.

Le **potentiel standard** d'oxydo-réduction d'un couple Ox/Red, noté E^0 , est la valeur prise par le potentiel d'oxydo-réduction du couple quand les constituants sont dans leur état standard.

On choisit comme référence le couple $H^+/H_{2(g)}$ dans les conditions ($pH = 0$, $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$) de l'**électrode standard à hydrogène** (ESH). Les constituants sont dans leur état standard et par convention, à toute température :

$$E_{ESH} = E_{H^+/H_2}^0 = 0,000 \text{ V}$$

Relation de Nernst :

On considère la demi-équation : $\alpha Ox + ne^- = \beta Red$

La valeur du potentiel d'oxydo-réduction $E_{Ox/Red}$ du couple Ox/Red est donnée :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Ox})^\alpha}{(a_{Red})^\beta}$$

De même pour : $\alpha Ox + ne^- + xH^+ \rightleftharpoons \beta Red + yH_2O$

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Ox})^\alpha (a_{H^+})^x}{(a_{Red})^\beta}$$

Avec : $F = 96500 \text{ C. mol}^{-1}$ la constante de Faraday, n le nombre d'électrons échangés

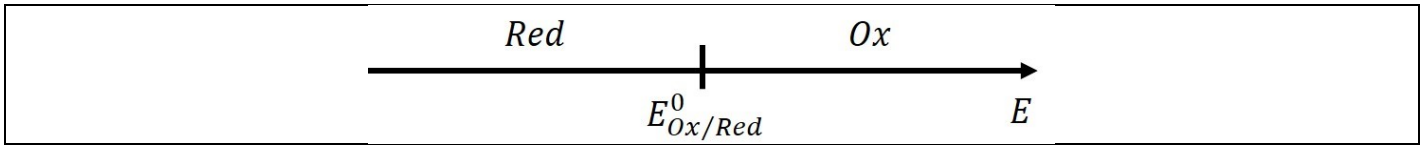
Remarque :

A 25°C, $RT \ln(10) \approx 0,06$, on peut réécrire les relations :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{(a_{Ox})^\alpha}{(a_{Red})^\beta} \quad \text{ou} \quad E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{(a_{Ox})^\alpha (a_{H^+})^x}{(a_{Red})^\beta}$$

1.1.1.4 Diagramme de prédominance

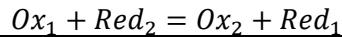
On peut retrouver la prédominance de l'espèce oxydante ou réductrice d'un couple en traçant son diagramme de prédominance :



1.1.2 Réactions d'oxydoréduction

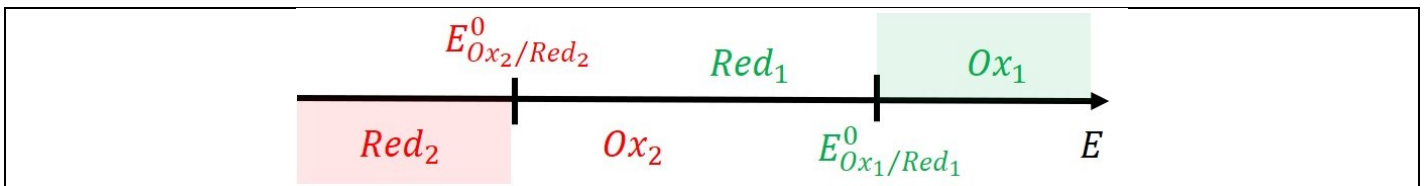
1.1.2.1 Définition

Une **réaction d'oxydoréduction** est un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple Ox_1/Red_1 et le réducteur d'un autre couple Ox_2/Red_2 , tel que :



1.1.2.2 Prédiction d'une réaction d'oxydoréduction

On peut déterminer le sens de cette réaction d'oxydoréduction en plaçant les couples sur un même diagramme.



La superposition des diagrammes de prédominance montre qu'il n'est pas possible de trouver un domaine de stabilité commun aux espèces Ox_1 et Red_2 , donc elles réagissent entre elles pour donner les deux espèces qui peuvent coexister : Ox_2 et Red_1 .

1.1.2.3 Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Propriété :

A l'équilibre, les potentiels des couples d'oxydo-réduction en solution sont égaux.

$$E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_2/Red_2}$$

Remarque :

Il est alors possible de retrouver l'expression de la constante d'équilibre K^0 à partir des potentiels standards.

$$Ox_1 + ne^- = Red_1 \Rightarrow E_{Ox_1/Red_1} = E^0_{Ox_1/Red_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}}$$

$$Ox_2 + ne^- = Red_2 \Rightarrow E_{Ox_2/Red_2} = E^0_{Ox_2/Red_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}$$

A l'équilibre : $E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_2/Red_2}$

$$E^0_{Ox_1/Red_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_1,eq}}{a_{Red_1,eq}} = E^0_{Ox_2/Red_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_2,eq}}{a_{Red_2,eq}}$$

$$E^0_{Ox_1/Red_1} - E^0_{Ox_2/Red_2} = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{a_{Ox_2,eq}}{a_{Red_2,eq}} - \ln \frac{a_{Ox_1,eq}}{a_{Red_1,eq}} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox_2} a_{Red_1}}{a_{Red_2} a_{Ox_1}} \right)_{eq} = \frac{RT}{nF} \ln K^0$$

$$K^0 = e^{\frac{nF(E^0_{Ox_1/Red_1} - E^0_{Ox_2/Red_2})}{RT}}$$

On note alors que plus $E^0_{Ox_1/Red_1} - E^0_{Ox_2/Red_2}$ est grand, plus la constante d'équilibre sera grande.

1.2 Rappels de TSI2

1.2.1 Enthalpie libre de réaction

Définition : Enthalpie libre de réaction ($J \cdot mol^{-1}$)

$$\Delta_r G(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_{i=1}^N \nu_i G_{m,i}(T, P) = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i(T, P)$$

Remarques :

Si les constituants sont pris dans leur état standard :

$$\Delta_r G^0(T) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P^0} = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0(T)$$

1.2.2 Réaction isobare et isotherme

Critère d'évolution spontanée :

$$-\Delta_r G \cdot d\xi > 0$$

Remarque :

Lorsqu'un système siège d'une réaction chimique est en **équilibre chimique** :

$$\Delta_r G = 0$$

1.2.3 Lien avec la constante d'équilibre

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^0} \right) \text{ avec } \Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$$

Remarques :

On retrouve bien à l'équilibre chimique : $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{K^0}{K^0} \right) = 0$

Si $Q_r < K^0$, $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^0} \right) < 0$, donc : $d\xi > 0$, évolution dans le sens 1 ($\rightarrow$)

Si $Q_r > K^0$, $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^0} \right) > 0$, donc : $d\xi < 0$, évolution dans le sens 2 ($\leftarrow$)

2 Approche thermodynamique d'une pile électrochimique

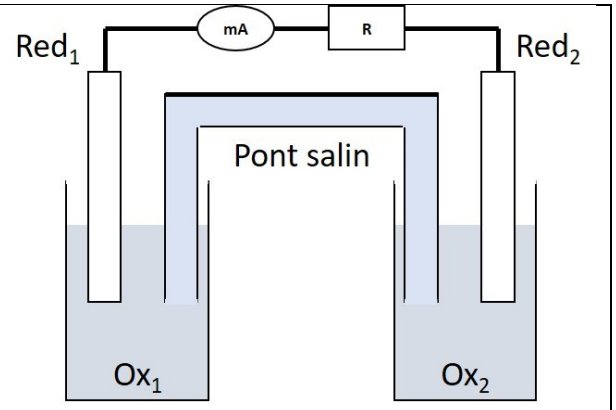
2.1 Rappels de TSI1

2.1.1 Définitions et description

Définitions :

Une **demi-pile** est constituée par les deux espèces Ox et Red d'un couple redox et un électrolyte en contact avec un conducteur.

Une **pile** est constituée par 2 demi-piles reliées par un pont salin (ou paroi poreuse) qui permet le passage du courant entre les deux demi-piles.



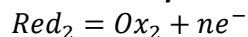
2.1.2 Electrodes

Dans une pile c'est la réaction spontanée entre les deux couples d'oxydo-réduction qui se produit.

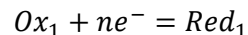
Par exemple : $Ox_1 + Red_2 = Ox_2 + Red_1$

Définitions :

L'**anode** est l'électrode à laquelle se produit la **réaction d'oxydation** (correspond au pôle $\ominus$ pour une pile).



La **cathode** est l'électrode à laquelle se produit la **réaction de réduction** (correspond au pôle $\oplus$ pour une pile).



Remarques :

La circulation du courant est assurée par les électrons dans les conducteurs électroniques du circuit (électrode, ampèremètre, fil) et les ions dans les conducteurs ioniques.

Le courant circule du pôle $\oplus$ de la pile vers le pôle $\ominus$ de la pile dans le circuit extérieur.

Définition :

La **tension à vide** (ou force électromotrice), e_{vide} , est la différence de potentiel entre les deux électrodes lorsque le courant délivrée par la pile est nulle (circuit ouvert) :

$$e_{vide} = E^{\oplus} - E^{\ominus} > 0$$

Où : $E^{\oplus}$ est le potentiel de la cathode et $E^{\ominus}$ le potentiel de l'anode

Remarque :

Dans notre exemple, on a donc : $e = E_{Ox_1/Red_1} - E_{Ox_2/Red_2}$

A l'équilibre : $E^{\oplus} - E^{\ominus} = 0$

2.1.3 Capacité d'une pile

Définition :

La capacité d'une pile correspond à la quantité d'électricité (charge en coulomb) qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début de fonctionnement de la pile et son équilibre chimique.

$$Q = I\Delta t = n\xi_f F$$

Avec : I le courant moyen et ξ_f l'avancement final de la réaction

Remarque :

Pour un avancement élémentaire, on a alors : $dq = Idt = nFd\xi$

2.3 Exemple : Pile Daniell

2.3.1 Données à 25 °C

Potentiels standards : $-E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ V}$

$-E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34 \text{ V}$

2.3.2 Description

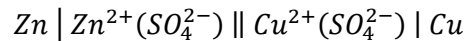
La pile Daniell est constituée de deux compartiments reliés par un point salin.

Dans le premier compartiment de volume $V = 100 \text{ mL}$, une plaque de zinc plonge dans une solution de sulfate de zinc (Zn^{2+}, SO_4^{2-}) à la concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Dans le second compartiment de volume $V = 100 \text{ mL}$, une plaque de cuivre plonge dans une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+}, SO_4^{2-}) à la concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Les deux compartiments sont reliés par un point salin au permanganate de potassium (K^+, MnO_4^-).

On a donc la représentation conventionnelle suivante :



On relie la plaque de cuivre et la plaque de zinc par un fil. On note alors les observations suivantes :

- un courant électrique, i , apparaît dans le fil reliant les deux plaques ;
- du cuivre métallique se dépose sur la plaque de cuivre ;
- la plaque de zinc est attaquée et se dissout progressivement en solution (cf *anode sacrificielle* en zinc pour protéger la coque en fer des bateaux) ;
- à l'aide d'un voltmètre, on vérifie qu'il existe une différence de potentiel entre les deux compartiments ;
- lorsque la pile débite, la différence de potentiel entre les deux compartiments diminue.

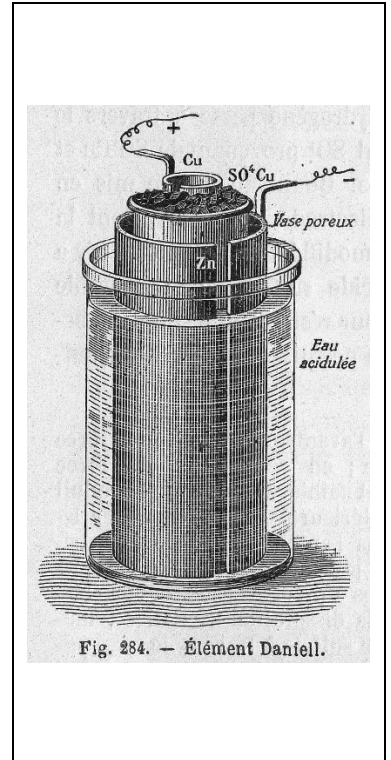


Fig. 284. — Élément Daniell.

- 1) Faire un schéma de la pile en représentant en particulier, le sens du courant, des électrons, dans le circuit et des ions dans le pont salin. Identifier l'anode et la cathode sur le schéma précédent, en ajoutant les pôles $\oplus$ ou $\ominus$. On expliquera son raisonnement.
- 2) Pour chacun des couples oxydoréducteurs, écrire la demi-équation électronique et la relation de Nernst qui correspond. On appellera : $E_{Zn^{2+}/Zn}$, le potentiel de l'électrode de zinc et $E_{Cu^{2+}/Cu}$, le potentiel de l'électrode de cuivre.
- 3) Écrire les demi-équations électroniques pour chaque demi-pile. En déduire la réaction d'oxydoréduction modélisant le fonctionnement de la pile.

2.3.3 Étude thermodynamique

- 4) Déterminer la valeur de la tension à vide de la pile, e_{vide} . La comparer à sa valeur standard, e_{vide}^0 . Commenter.
- 5) En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction, $\Delta_r G^0$, puis de la constante d'équilibre K^0 . Conclure.
- 6) Que vaut le quotient de réaction, Q_r ? Justifier alors la réaction choisie pour modéliser le fonctionnement de la pile.

2.3.4 Bilan de matière et énergie

- 7) Réaliser un tableau d'avancement de la réaction. En déduire les quantités de matières à l'équilibre.
- 8) En déduire la capacité de la pile, Q , en Coulomb, puis en mA.h. En déduire l'énergie électrique récupérée, W_{recup} .

3 TP : Détermination d'une constante thermodynamique par l'étude de piles

3.1 Objectif

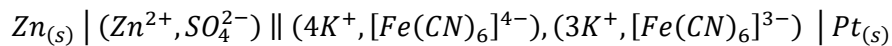
Le but de ce TP est de mesurer une constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction modélisant le fonctionnement d'une pile électrochimique.

3.2 Matériel

Solutions	Matériel
Sulfate de zinc (Zn^{2+}, SO_4^{2-}) à $c = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	Papier filtre
Hexacyanoferrate (II) de potassium ($4K^+, [Fe(CN)_6]^{4-}$) à $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	Pince à linge
Hexacyanoferrate (III) de potassium ($3K^+, [Fe(CN)_6]^{3-}$) à $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	Thermomètre électronique
Electrodes	Béchers (2) de 250 mL
Electrode de zinc	Multimètre
Electrode de platine	Bain marie
	Ordinateur portable

3.3 Etude théorique de la pile Zinc-Fer

On étudie la pile zinc-fer suivante :



- 1) Faire un schéma de la pile en représentant en particulier, le sens du courant, des électrons, dans le circuit et des ions dans le pont salin. Identifier l'anode et la cathode sur le schéma précédent, en ajoutant les pôles $\oplus$ ou $\ominus$.
- 2) Pour chacun des couples oxydoréducteurs, écrire la demi-équations électronique et la relation de Nernst qui correspond pour une température T . On appellera : E_{Zn} , le potentiel de l'électrode de zinc et E_{Pt} , le potentiel de l'électrode de platine.
- 3) Ecrire la réaction d'oxydoréduction modélisant le fonctionnement de la pile.
- 4) Exprimer la tension à vide e_{vide} de la pile en fonction des potentiels standards. Comment peut-on la relier à l'enthalpie standard de la réaction à la température T ?
- 5) Exprimer alors la constante d'équilibre $K^0(T)$ de la réaction en fonction de la tension à vide.

3.4 Manipulations

3.4.1 A une température T_0

- 6) Réaliser la pile en utilisant le matériel à votre disposition. A l'aide du voltmètre à disposition, vérifier quelles demi-piles correspondent aux pôles positif et négatif.
- 7) Relever la valeur de la température des solutions, T_0 . Déterminer alors la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T_0)$ de la réaction à T_0 et la constante d'équilibre $K^0(T_0)$.
- 8) Proposer une valeur pour l'incertitude-type sur la température $u(T)$ et sur la tension à vide $u(e_{mes})$.

3.4.2 Etude thermique de la pile

La même pile que précédemment a été réalisée dans un bain marie. On relève la valeur de la tension à vide $e_{mes}(T)$ à l'aide du voltmètre tous les $5^\circ C$ environ de la température ambiante T_0 jusqu'à $T_{fin} = 70^\circ C$.

- 9) A l'aide du programme python disponible au lien ci-dessous, déterminer l'évolution de $\Delta_r G^0(T)$.
<https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/2569-1334965>
- 10) Les incertitudes-types choisies précédemment sont-elles adaptées à cette nouvelle manipulation ? Proposer des valeurs cohérentes pour ces incertitudes-types.
- 11) Un modèle affine a été choisi pour l'ajustement de $\Delta_r G^0$ à la température T . Justifier ce choix.
- 12) Compléter le programme pour déterminer les valeurs mesurées de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$. Exprimer leurs valeurs accompagnées de leur incertitude-type.
- 13) Déterminer par un programme l'évolution de la constante d'équilibre de la réaction $K^0(T)$.

3.4.3 Etude électrique de la pile

Le comportement électrique de la pile est modélisé par la relation :

$$U = e_{vide} - rI$$

Avec U la tension aux bornes de la pile, I l'intensité du courant électrique qu'elle débite et r sa résistance interne.

- 14)** Proposer un protocole expérimental permettant d'évaluer rapidement la valeur de la résistance interne de la pile.
- 15)** Mettre en oeuvre le protocole proposé et commenter la valeur de r obtenue.
- 16)** Proposer un protocole permettant de valider le modèle électrique de la pile et si vous avez le temps le mettre en oeuvre.

3.5 Données à 25 °C

Potentiels standards : - $E_{Zn}^0 = -0,76 \text{ V}$
- $E_{Fe}^0 = 0,35 \text{ V}$

4 Questions de cours

- 1) Citer la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction. Et pour les grandeurs standard ?
- 2) Exprimer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction en fonction des potentiels standards des couples mis en jeu.
- 3) Etablir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
- 4) Relier la tension à vide d'une pile électrochimique à l'enthalpie libre de la réaction modélisant son fonctionnement.
- 5) Relier la tension à vide au travail électrique d'une pile.

5 Exercices d'application

5.1 Dismutation de l'acide méthanoïque

L'acide méthanoïque $HCOOH$ en solution aqueuse peut être réduit en méthanal $HCHO$ ou oxydé en $CO_{2(aq)}$.

On donne : $E_1^0(HCOOH/HCHO) = 0,056 V$ et $E_2^0(CO_{2(aq)}/HCOOH) = -0,156 V$

Calculer la constante d'équilibre de la dismutation de l'acide méthanoïque.

5.2 Calcul de potentiel standard

On considère le couple MnO_4^-/Mn^{2+} .

1) Calculer le potentiel standard de ce couple, sachant que $E_1^0(MnO_4^-/MnO_{2(s)}) = 1,70 V$ et $E_2^0(MnO_{2(s)}/Mn^{2+}) = 1,23 V$.

On note : $\Delta_{1/2}G_i^0 = -nFE_i^0$ l'enthalpie libre de la demi-réaction i

2) Comment varie le potentiel du couple MnO_4^-/Mn^{2+} en fonction du pH à 25 °C ?

5.3 Pile alcaline

On considère la pile suivante : $\ominus Zn_{(s)} | ZnO_{(s)} | KOH_{(aq)} | Ag_2O_{(s)} | Ag_{(s)} \oplus$

1) Faire un schéma de cette pile. Indiquer le sens du courant, des électrons, des ions et donner les équations aux électrodes.

2) Montrer que la mesure de sa tension à vide e_{vide} se ramène à sa tension à vide standard e_{vide}^0 .

3) A l'aide des tables de thermodynamique, calculer les grandeurs standard de l'équation-bilan de cette pile $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ à 298 K, puis $\Delta_r G^0$ dans le modèle d'Ellingham.

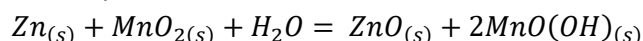
4) En déduire e_{vide}^0 et le coefficient de température de la pile $k = de_{vide}^0/dT$ dans le modèle précédent. On prendra $F = 96500 C.mol^{-1}$.

Données : à 25°C

	$Ag_{(s)}$	$Ag_2O_{(s)}$	$Zn_{(s)}$	$ZnO_{(s)}$
$\Delta_f H^0 (kJ.mol^{-1})$	0	-30,6	0	-348,1
$S^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})$	42,7	121,7	41,6	43,9

5.4 Pile alcaline

On considère une pile alcaline dont l'équation de la réaction de fonctionnement est la suivante :



La capacité de la pile est de : $Q = 2,9.10^4 C$

Calculer les masses de zinc et de dioxyde de manganèse qui sont consommées lorsque cette pile se décharge complètement.

5.5 Calcul de produit de solubilité

Calculer le potentiel standard E_2^0 du couple $AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}$ à partir du potentiel standard E_1^0 du couple $Ag_{(aq)}^+/Ag_{(s)}$ et du produit de solubilité de $AgCl_{(s)}$.

Données à 25°C : $E_1^0 = 0,80 V$ et $pK_S = 9,7$

6 DM à rendre pour le 06/03/2023

6.1 Réactions de transfert d'électrons : l'exemple des piles à combustible (CCP PC 2013)

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.

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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).

- 4) Quel(s) est (sont) l'(les) avantage(s) d'une pile à combustible par rapport à une batterie ?
- 5) 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.
Le schéma de la pile (ci-dessous) est donné. Compléter le schéma de la pile 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.
- 6) 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. On pourra utiliser les réponses à la question **A3.2**.

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.

- 7) Déterminer la valeur du rendement de la pile en fonctionnement à 298 K. Commenter sa valeur.
- 8) Déterminer la valeur de la force électromotrice de la pile à 298 K.
- 9) 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.
- 10) 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 ?
- 11) 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 :

Masse molaire atomique de l'hydrogène : $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante de Faraday : $F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante d'état des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Enthalpie molaire standard de formation de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ à 298 K : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Entropies molaires standards à 298 K :

composé	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	205	131	70

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

