

# Révisions piles - corrigé

## A3. Réactions de transfert d'électrons : l'exemple des piles à combustible

**A3.1** Si  $dq$  est la charge infinitésimale transportée pour un avancement  $d\xi$  et en notant  $\mathcal{F}$  le faraday, le travail élémentaire reçu est :  $\delta W_e = -e \times dq = -e \times \mathcal{F} \times nd\xi$ .

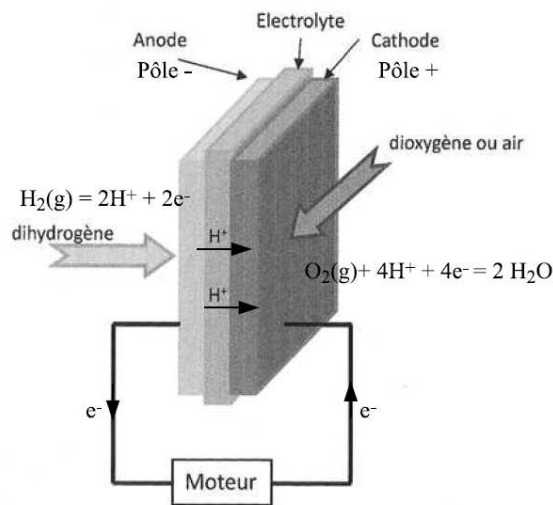
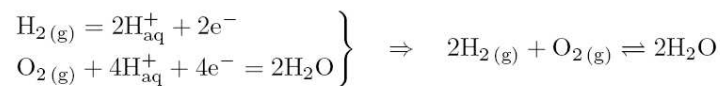
**A3.2** D'après le second principe,  $TdS = \delta Q_{\text{reçue}}$  pour une transformation réversible. D'après le premier principe,  $dH = \delta Q_{\text{reçue}} + \delta W_e$  pour une transformation à pression constante. À  $T$  constante, on a donc :

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS = \delta W_e \Rightarrow \Delta G = W_e = -e \times \mathcal{F} \times n\xi \Rightarrow \Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -n\mathcal{F}e$$

$$\mathbf{A3.3} \quad \Delta_r S = - \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{P,\xi} = n\mathcal{F} \left( \frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi} \quad \text{et} \quad \Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = -n\mathcal{F}e + nT\mathcal{F} \left( \frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi}$$

**A3.4** Les espèces oxydées et réduites étant apportées en continu, une pile à combustible n'a pas besoin d'être immobilisée le temps de la recharge et la tension à vide est constante.

**A3.5** La réaction est :



calcul rendement à faire....

**A3.6** Pour un fonctionnement réversible isotherme, on sait que le travail utile reçu par le système est :  $W_e = \Delta G = \xi \times \Delta_r G$ . En outre, la chaleur reçue pour un fonctionnement isobare est :  $Q = \Delta H = \xi \times \Delta_r H$ . On en déduit :  $\eta = \Delta_r G / \Delta_r H$ .

**A3.7**

$$\Delta_r H = \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -571,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = \Delta_r G^\circ \quad \text{car} \quad Q = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 P^{\circ 3}}{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = 1$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -474,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{avec} \quad \Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ = -327 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{Ainsi : } \eta = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} = 0,83$$

Le rendement de la pile à combustible est de 83 % ce qui est important par rapport au rendement d'un moteur thermique.

**A3.8** Si  $e$  est la force électromotrice de la pile et  $n$  le nombre d'électrons échangés, alors

$$e = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{n\mathcal{F}} = \frac{-474,1 \cdot 10^3}{4 \times 96485} = 1,23 \text{ V}$$

**A3.9** L'évolution de la force électromotrice  $e$  en fonction de la température est donnée par la relation :

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

**A3.10** La tension fournie par la pile de seulement 0,7 V peut s'expliquer par :

- la lenteur des couples  $\text{H}_{\text{aq}}^+ / \text{H}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- la chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte.

**A3.11** Si  $n_e$  représente la quantité d'électrons qui circule dans la série de piles, alors l'intensité du courant vaut :

$$i = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{n_e \mathcal{F}}{\Delta t} = \frac{2 \times n_{\text{H}_2} \times \mathcal{F}}{\Delta t} \quad \text{ainsi} \quad n_{\text{H}_2} = \frac{i \Delta t}{2\mathcal{F}} = \frac{200 \times 3,6 \cdot 10^5}{2 \times 96485} = 373,1 \text{ mol}$$

La masse de dihydrogène consommée sera :  $m_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \times M_{\text{H}_2} = 746,2 \text{ g}$ .