Correction du DM9

Exercice 1 : Pile à combustible

Q.1 L'anode est toujours le siège d'une oxydation et elle correspond au pôle négatif en fonctionnement générateur. La demie équation s'y déroulant est l'oxydation du dihydrogène gazeux en eau liquide :

$$H_{2(g)} = 2\,H^+ + 2\,e^- \quad (1)$$

La cathode est toujours le siège d'une réduction et correspond au pôle positif. Le demie équation s'y déroulant est celle du dioxygène gazeux en eau liquide :

$$O_{2(g)} + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O_{(\ell)} \quad (2)$$

L'équation globale est obtenue par $(1) + \frac{1}{2}(2)$ soit : $\frac{1}{2}\,O_{2(g)} + H_{2(g)} = H_2O_{(\ell)}$.

Q.2 D'après les données fournies dans l'énoncé, on détermine l'enthalpie standard puis l'entropie standard de cette réation. D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(H_2O_{(\ell)}) - \Delta_f H^0(H_{2(g)}) - \frac{1}{2}\Delta_f H^0(O_{2(g)}) = -285{,}3\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

De la même manière,

$$\Delta_r S^0 = S^0_m(H_2O_{(\ell)}) - S^0_m(H_{2(g)}) - \frac{1}{2}S^0_m(O_{2(g)}) = -163{,}2\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

On obtient finalement l'expression de l'enthalpie libre standard en fonction de la température :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -285{,}3\times 10^3 + 163{,}2\;T \quad (\mathrm{J\cdot mol^{-1}})$$

Q.3 On sait que $e = E_+ - E_-$ avec E_+ et E_- les potentiels d'équilibre donnés par la loi de Nersnt. Ainsi :

$$e = E^0(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4}\log\left(\frac{[H^+]^4\,P_{O_2}}{(C^0)^4P^0}\right) - E^0(H_2O/H_2) - \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2\,P^0}{(C^0)^2P_{H_2}}\right)$$

D'après les conditions expérimentales données, on obtient $e = E^0(O_2/H_2O) - E^0(H_2O/H_2)$. Or on sait également que

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r\tilde{G}^0_1 + \frac{1}{2}\Delta_r\tilde{G}^0_2 = 2\mathcal{F}E^0(H_2O/H_2) - 2\mathcal{F}E^0(O_2/H_2O) = -2\mathcal{F}e$$

Finalement : $e = -\frac{1}{2\mathcal{F}}\Delta_r G^0 = 1{,}47 + 8{,}46\times 10^{-4}\;T \quad (\mathrm{V})$.

Q.4 D'après la valeur fournie par l'énoncé pour $E^0(H_2O/H_2)$, il vient $E^0(O_2/H_2O) = e \simeq 1{,}22\,\mathrm{V}$ à $25\,°\mathrm{C}$. C'est un résultat très proche de la valeur admise de $1{,}23\,\mathrm{V}$.

Q.5 Pour une évolution monotherme et monobare, l'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique. En particulier, l'application des deux principes de la thermodynamique assure qu'entre deux états d'équilibre :

$$\Delta G = W_{el} - TS_c \leq W_{el}$$

Par ailleurs, $\Delta G = \xi\,\Delta_r G = \xi\,\left(\Delta_r G^0 + RT\ln Q\right) = \xi\,\Delta_r G^0$ car le quotient de la réaction vaut 1. Par conséquent, on a : $\xi\,\Delta_r G^0 \leq W_{el}$ et comme toutes ces grandeurs sont négatives, on en déduit bien que :

$$|W_{el}| \leq \xi\cdot|\Delta_r G^0(T)|$$

L'égalité étant atteinte pour une transformation réversible.

Q.6 Comme la transformation est monobare (voire même isobare), $Q_P = \xi\, \Delta_r H^0$. On en déduit que :

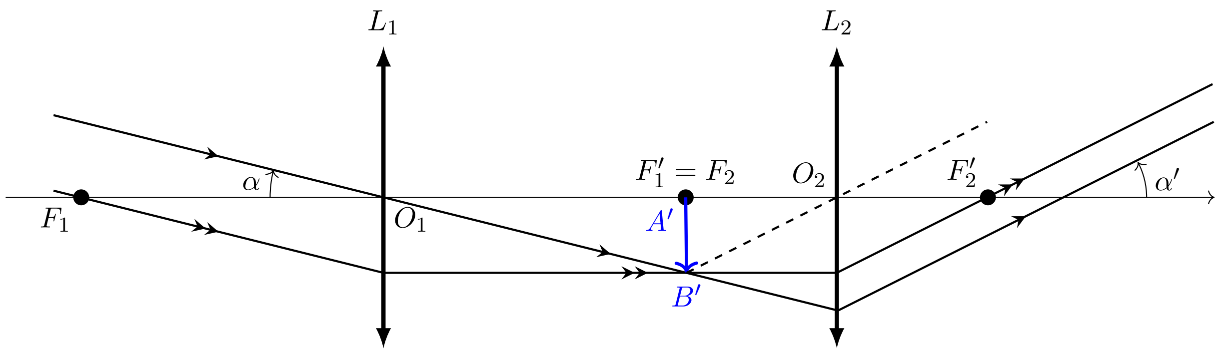
$$\eta = \frac{|\Delta_r G^0(T)|}{|\Delta_r H^0|} = 0{,}83$$

Cette pile présente donc une efficacité théorique de 83% à 25 °C.

Exercice 2 : Lunette astronomique

Q.1 Un système afocal ne possède pas de foyers, c'est à dire qu'il renvoie à l'infini une image d'un objet à l'infini. Pour réaliser cette condition, il faut que le foyer image de L_1 soit confondu avec le foyer objet de L_2. On a ainsi $\overline{O_1O_2} = f_1' + f_2'$.

Q.2 Le schéma est le suivant :



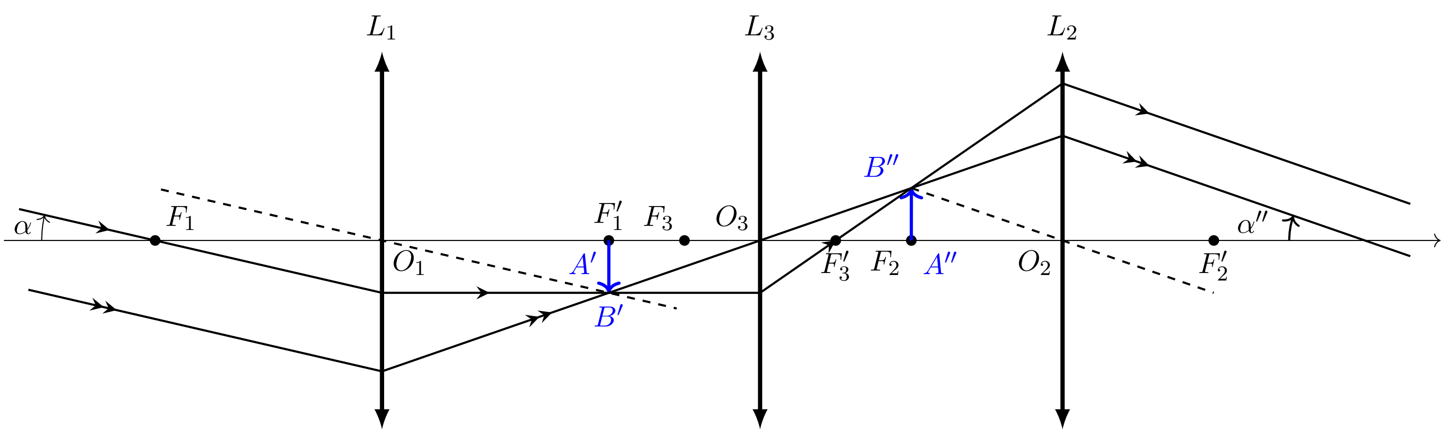
Q.3 L'image que l'on voit en sortie de la lunette est inversée.

Q.4 On voit sur le graphique que $\tan\alpha \approx \alpha = \dfrac{\overline{A'B'}}{f_1'}$ et $\tan\alpha' \approx \alpha' = \dfrac{\overline{A'B'}}{f_2} = -\dfrac{\overline{A'B'}}{f_2'}$. On en déduit que :

$$G = \frac{\alpha'}{\alpha} = -\frac{f_1'}{f_2'} = -5$$

Q.5 La seconde image intermédiaire A"B" doit se trouver dans le plan focal objet de L_2 pour que l'image soit à l'infini. Comme l'objet est à l'infini, la première image intermédiaire $A'B'$ se forme dans le plan focal image de L_1. Ainsi, F_1' et F_2 doivent être conjugués par la lentille L_3 pour que le système soit afocal.

Q.6 Le schéma est le suivant :



Q.7 Par définition du grandissement : $\gamma_3 = \dfrac{\overline{A"B"}}{\overline{A'B'}} = \dfrac{\overline{O_3F_2}}{\overline{O_3F_1'}}$.

Q.8 La relation de conjugaison de Descartes appliqué à la lentille L_3 donne $\dfrac{1}{\overline{O_3F_2}} - \dfrac{1}{\overline{O_3F_1'}} = \dfrac{1}{f_3'}$. On en déduit d'après la question précédente que :

$$\frac{1}{\overline{O_3F_1'}}\left(\frac{1}{\gamma 3} - 1\right) = \frac{1}{f_3'}$$

soit encore $\overline{O_3F_1'} = f_3'\left(\dfrac{1-\gamma_3}{\gamma_3}\right)$.

Q.9 Avec la figure, on voit que : $\tan\alpha \approx \alpha = \dfrac{\overline{A'B'}}{f_1'}$ et $\tan\alpha'' \approx \alpha'' = \dfrac{\overline{A''B''}}{f_2} = -\dfrac{\overline{A''B''}}{f_2'}$.
On en déduit donc :

$$G = \frac{\alpha''}{\alpha} = -\frac{\overline{A''B''}}{f_2'} \cdot \frac{f_1'}{\overline{A'B'}} = -\gamma_3\frac{f_1'}{f_2'} = 10$$

L'image est donc bien plus grande que dans la première partie et à l'endroit.