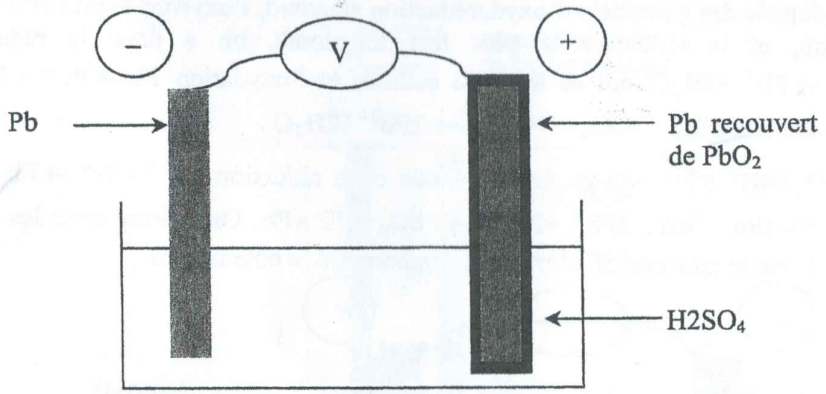
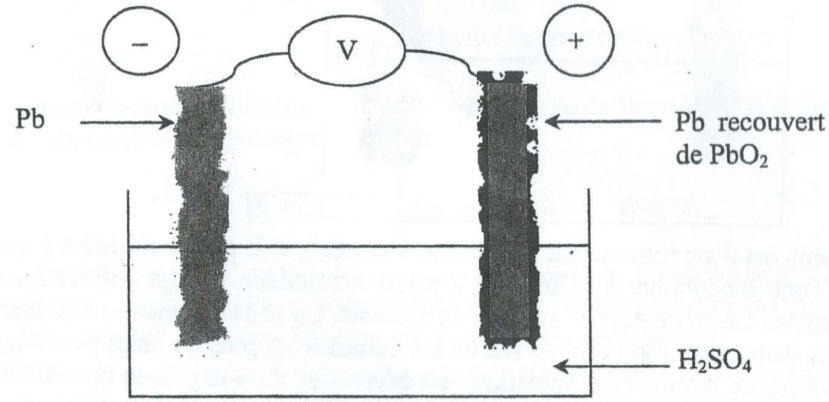
c) Batterie avant fonctionnement.



Batterie après fonctionnement



L'oxyde de plomb est attaqué à la cathode tandis que le plomb est attaqué à l'anode.

2. Dans le cas du système en électrolyseur, il faut cette fois ci imposer au système une tension minimale de 1,92 V pour faire forcer la réaction en sens inverse. La réaction d'oxydation

$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$ qui se fait à l'anode et la réduction $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$ à la cathode. Pour une réaction bilan : $2Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + Pb$. On inverse donc les deux électrodes, et l'anode est le pôle positif, alors que la cathode est le pôle négatif.

Le dioxyde de plomb est donc reformé sur l'électrode en plomb, et le plomb régénéré à gauche. Ce système peut donc fonctionner indéfiniment a priori à condition que les solides formés se redéposent bien sur les électrodes et pas au fond du système. La structure interne des électrodes permet d'optimiser cette déposition afin de rendre les batteries les plus durables possible. Mais lorsqu'elles sont usées un retraitement spécifique est nécessaire du à la grande quantité d'acide et de plomb contenue dans chaque élément.

Problème 3

1. Une anode est une électrode siège d'une oxydation tandis qu'une cathode est une électrode siège d'une réduction. Dans le cas de la pile étudiée :

$$\frac{1}{2}\,O_2\,(g) + 2\,H^+ + 2\,e^- = H_2O \quad (\text{pôle } \oplus)$$
$$H_2\,(g) + 2\,H^+ = 2\,e^- \quad (\text{pôle } \ominus)$$

2. Le pôle (⊕) constitue la cathode et le pôle (⊖) constitue l'anode. Les électrons circulent dans le circuit extérieur depuis le pôle (⊖) vers le pôle (⊕). Le sens conventionnel du courant est le sens inverse. Au sein de l'électrolyte, il y a une circulation de protons depuis le compartiment contenant le dihydrogène vers le compartiment contenant le dioxygène.

3. L'enthalpie standard $\Delta_r H°$ à 298 K de la réaction de combustion du dihydrogène est calculée par $\Delta_r H° = \Delta_f H°(H_2O, \ell) = -286\ \text{kJ·mol}^{-1}$. Dans le cas d'une évolution isobare, en l'absence de travail utile, on observe :

$$\Delta_r H° \times \dot{\xi} = Q_p$$

avec Q_p le transfert thermique à pression constante.

4. Pour une électrode, la relation entre le potentiel standard d'électrode et l'enthalpie libre standard de la réaction associée à la demi-équation redox correspondante s'écrit :

$$\Delta_r G°* = -n\mathscr{F}E°$$

avec n le nombre d'électrons présent dans la demi-équation (électrons à gauche de la demi-équation) et $\mathscr{F}$ la constante de FARADAY. Dans le cas de la force électromotrice (f.é.m. ou tension à vide) standard de la pile à hydrogène $e°$, on observe :

$$\Delta_r G° = \cancel{\Delta_r G°(O_2/H_2O) - \Delta_r G°(H^+/H_2)} = 2\mathscr{F}E°(H^+/H_2) - E°(O_2/H_2O) = -2\mathscr{F}e°$$

avec $e° = E°(O_2/H_2O) - E°(H^+/H_2)$.

5. La relation liant l'enthalpie libre standard de réaction aux enthalpie et entropie standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G° = \Delta_r H° - T\Delta_r S°.$$

L'entropie standard de réaction est calculée par :

$$\Delta_r S° = S°_m(H_2O) - S°_m(H_2) - \frac{1}{2}S°_m(O_2).$$

Application numérique : $\Delta_r S° = -164\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ et $\Delta_r G° = -237\ \text{kJ·mol}^{-1}$ à 298 K.

6. La valeur de la force électromotrice standard de la pile à hydrogène à 298 K s'écrit :

$$e° = E°(O_2/H_2O) - E°(H^+/H_2).$$

Application numérique : $e° = 1{,}23$ V.

7. L'application du premier principe de la thermodynamique conduit à la relation :

$$dU = \delta W_p + \delta Q - \delta W_{\text{él}} = -p_{\text{ext}}dV + \delta Q - \delta W_{\text{él}}.$$

Le terme de travail électrique reçu par le milieu extérieur est l'opposé de celui reçu par la pile (d'où le terme $-\delta W_{\text{él}}$). En introduisant l'enthalpie libre $G = U + pV - TS$:

$$dG = V\,dp + (p - p_{\text{ext}})dV - S\,dT - T\,dS + \delta Q - \delta W_{\text{él}}.$$