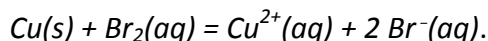


Exercice n°1.

Données : masse molaire atomique du cuivre : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$; 1 Faraday = 96500 C.mol^{-1}

1. Réaction entre le cuivre métal et le dibrome en solution aqueuse.

Dans un bécher, on verse 100 mL de solution aqueuse jaune de dibrome ($\text{Br}_2(\text{aq})$) telle que $[\text{Br}_2] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et on y ajoute, sans variation de volume, de la poudre de cuivre en excès. On place sous agitation. Après filtration, on observe la disparition de la coloration jaune et on obtient un filtrat de couleur bleue. L'équation de l'équation associée à la transformation est :



La constante d'équilibre associée à cette réaction est $K_1 = 1,2 \times 10^{25}$.

1.1. Donner l'expression du quotient de réaction initial. Calculer sa valeur.



$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i \times [\text{Br}^{-}]_i^2}{[\text{Br}_2]_i} = 0 \text{ car il n'y a pas de produit formé à l'état initial}$$

1.2. Dans quel sens le système va-t-il évoluer ? Justifier la réponse.

$Q_{r,i} < K_1$ le système va évoluer spontanément dans le sens direct de l'équation de réaction

1.3. La transformation est-elle forcée ou spontanée ?

La transformation est donc spontanée

2. La solution aqueuse de bromure de cuivre (II).

Dans un bécher, on verse 100 mL d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II). Les concentrations des ions en solution sont : $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Br}^{-}(\text{aq})] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Au sein de cette solution, on pourrait envisager une réaction entre les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Br}^{-}(\text{aq})$. L'équation de cette réaction serait : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Br}^{-}(\text{aq}) = \text{Cu(s)} + \text{Br}_2(\text{aq})$

La constante d'équilibre associée à cette réaction est $K_2 = 8,3 \times 10^{-26}$.

2.1. Calculer la valeur du quotient de réaction initial.

$Q_{r,i} = 0$ car il n'y a pas de produit formé à l'état initial.

2.2. Quelle sera la valeur de ce quotient à l'équilibre ?

$$Q_{r,\text{eq}} = K_2$$

2.3. Justifier l'affirmation "la solution aqueuse de bromure de cuivre (II) est stable".

$K_2 \ll 10^{-4}$ donc le taux d'avancement final est quasi nul donc pas d'évolution observable. La solution aqueuse de bromure de cuivre (II) est stable.

3. Électrolyse de la solution aqueuse de bromure de cuivre (II).

Pour conduire cette électrolyse, on réalise le montage représenté sur l'ANNEXE.

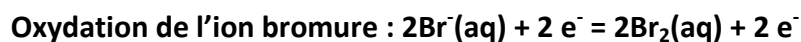
3.1. Étude qualitative.

Sur le schéma du montage représenté sur **L'ANNEXE**, est indiqué le sens conventionnel du courant électrique imposé par le générateur.

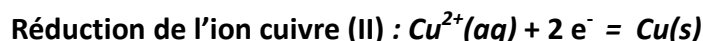
3.1.1. Indiquer le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur à l'électrolyseur.

3.1.2. Identifier l'anode et la cathode sur **L'ANNEXE**.

3.1.3. Écrire la demi-équation de la réaction qui a lieu à l'anode.



3.1.4. Écrire la demi-équation de la réaction qui a lieu à la cathode.



3.1.5. Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse.



3.1.6. La transformation associée à la réaction d'électrolyse est-elle spontanée ou forcée? Aucune justification n'est demandée. **Forcée.**

3.2. Étude quantitative.

L'électrolyse est effectuée pendant 1 heure avec une intensité constante $I = 1,00\text{ A}$. Calculer :

3.2.1. La quantité d'électricité Q qui a traversé la solution de bromure de cuivre (II).

$Q = I\Delta t \rightarrow Q = 1,00 \times 3600 = 3,60\text{ kC}$

3.2.2. La quantité de matière (en mol) d'électrons qui a été mise en jeu.

$n(\text{e}^-) = \frac{Q}{F} \rightarrow n(\text{e}^-) = \frac{3600}{96500} = 3,73 \times 10^{-2}\text{ mol.}$

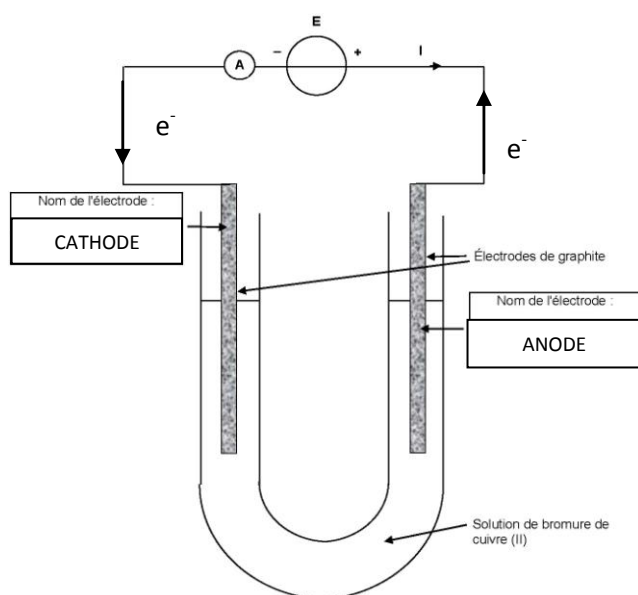
3.2.3. La quantité de matière (en mol) de cuivre qui s'est formée. On pourra s'aider d'un tableau d'évolution du système.

$n(\text{e}^-) = 2x \text{ et } x = n(\text{Cu})_{\text{formée}} \rightarrow n(\text{Cu})_{\text{formée}} = \frac{n(\text{e}^-)}{2} \rightarrow n(\text{Cu})_{\text{formée}} = \frac{3,73 \times 10^{-2}}{2} = 1,87 \times 10^{-2}\text{ mol}$

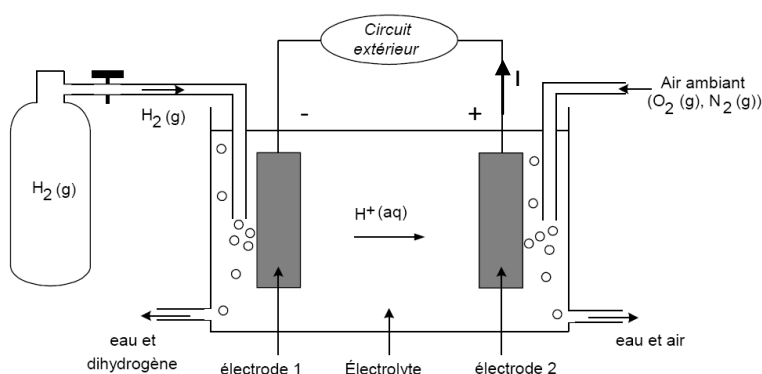
3.2.4. La masse de cuivre obtenue.

$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu})_{\text{formée}} \times M(\text{Cu}) \rightarrow m(\text{Cu}) = 1,87 \times 10^{-2} \times 63,5 = 1,18\text{ g}$

ANNEXE



Exercice n°2 : Principe d'une pile à hydrogène

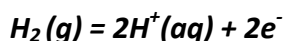


La pile à hydrogène présente des avantages importants en termes d'environnement (rejets non polluants au cours de son utilisation et absence de nuisance sonore). Elle est constituée de deux électrodes à la surface desquelles ont lieu les réactions chimiques d'oxydoréduction et d'un électrolyte dans lequel se déplacent les ions (voir figure).

Au niveau de l'électrode 1, les molécules de dihydrogène H_2 , provenant d'un réservoir, sont oxydées en ions H^+ , qui se déplacent dans la solution électrolytique. Au niveau de l'électrode 2, des électrons, des ions hydrogène H^+ de l'électrolyte et des molécules de dioxygène O_2 , provenant de l'air ambiant, se combinent pour donner de l'eau. Données :

- couples oxydant/réducteur : $H^+(aq)/H_2(g)$ et $O_2(g)/H_2O(l)$
- Volume molaire d'un gaz V_m dans les conditions d'utilisation de cette pile : $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. Écrire la demi-équation électronique qui correspond à l'oxydation du dihydrogène.



2. Préciser le sens de circulation du courant électrique dans le circuit extérieur.

Les électrons sortent par l'électrode 1 qui constitue la borne négative de la pile. Le courant sort donc par l'électrode 2.

3. Dans la suite de la partie 1, on écrira l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique qui a lieu au sein de la pile lors de son fonctionnement : $O_2(g) + 2H_2(g) = 2H_2O(l)$. Expliquer pourquoi le dihydrogène est le réactif limitant.

Les molécules de dioxygène proviennent de l'air ambiant et sont donc en grand excès.

4. On note $n(H_2)$ la quantité initiale de dihydrogène restant en cours d'électrolyse et $n_i(H_2)$ la quantité initiale. En exploitant la demi-équation de la question 1, donner l'expression de la quantité d'électrons échangés $n(e^-)$ en fonction de $n(H_2)$ et de $n_i(H_2)$.

En cours d'électrolyse : $n(H_2) = n_i(H_2) - x \rightarrow x = n_i(H_2) - n(H_2)$ et $n(e^-) = 2x$

donc $n(e^-) = 2(n_i(H_2) - n(H_2))$

5. On note I l'intensité moyenne du courant électrique au cours du fonctionnement de la pile. On suppose que la pile s'arrête de fonctionner lorsque le réactif limitant est épuisé au bout d'une durée notée Δt . Déterminer l'expression littérale de la quantité de matière $n_i(H_2)$ du réactif limitant en fonction de l'intensité I , de la durée Δt , de la constante d'Avogadro N_A et de la charge élémentaire e .

Lorsque le réactif limitant est épuisé : $n_i(H_2) = 0$ donc $n(e^-)_{\max} = 2n_i(H_2) = \frac{Q}{N_A \times e} = \frac{I \Delta t}{N_A \times e}$ donc

$$n_i(H_2) = \frac{I \Delta t}{2N_A \times e}$$

6. Réservoir de stockage

Pour une durée de fonctionnement de 200 h et pour une intensité moyenne du courant électrique débité par la pile égale à 200 A, la quantité de matière du réactif limitant est $n_i(\text{H}_2) = 7,5 \times 10^2 \text{ mol}$.

6.1. Calculer le volume $V(\text{H}_2)$ du réservoir de stockage nécessaire dans les conditions usuelles de température et de pression.

$$V(\text{H}_2) = n_i(\text{H}_2) \times V_m = \frac{I \Delta t}{2N_A e} \times V_m \rightarrow V(\text{H}_2) = \frac{200 \times 200 \times 3600}{2 \times 96500} \times 24 = 1,79 \times 10^4 \text{ L} = 17,9 \text{ m}^3$$

6.2. Au regard de ce résultat, quel inconvénient peut présenter l'utilisation de la pile à hydrogène dans les conditions usuelles de pression et de température ?

Le trop gros encombrement du réservoir de dihydrogène.