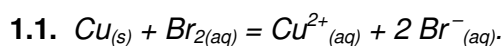


Amérique du Sud 2007 EXERCICE III : Transformations spontanées ou forcées ? (4 points)
Correction © <http://labolycee.org>

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



Quotient de réaction initial $Q_{r,i} = \frac{[Cu^{2+}_{(aq)}]_i \cdot [Br^{-}_{(aq)}]_i^2}{[Br_{2(aq)}]_i}$

Les solides ne figurent pas dans les quotients de réaction.

Initialement $[Cu^{2+}_{(aq)}]_i = [Br^{-}_{(aq)}]_i = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Br_{2(aq)}]_i$ est non nul donc $Q_{r,i} = 0$.

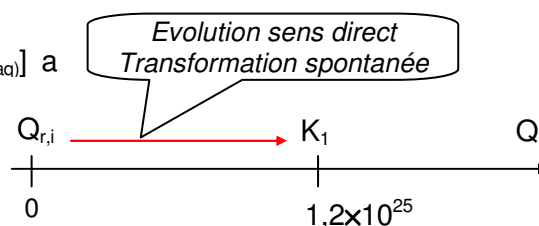
1.2. Comme $Q_{r,i} < K_1$ le système va évoluer dans le **sens direct** de l'équation associée à la transformation d'après le **critère d'évolution spontané**. (On n'utilise pas les observations expérimentales pour le moment)

1.3. On observe la disparition de la coloration jaune donc $[Br_{2(aq)}]$ a fortement diminué.

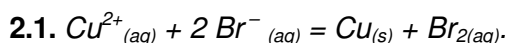
L'apparition d'une coloration bleue de la solution indique que $[Cu^{2+}_{(aq)}]$ a augmenté. Par conséquent $[Br^{-}_{(aq)}]$ augmente aussi.

Ainsi le quotient de réaction $Q_r = \frac{[Cu^{2+}_{(aq)}] \cdot [Br^{-}_{(aq)}]^2}{[Br_{2(aq)}]}$ augmente au

cours du temps et se rapproche de K_1 et **ceci sans apport extérieur d'énergie** électrique. La transformation est **spontanée**.



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



Quotient de réaction initial $Q_{r,i} = \frac{[Br_{2(aq)}]_i}{[Cu^{2+}_{(aq)}]_i \cdot [Br^{-}_{(aq)}]_i^2} = 0$ car initialement le système chimique ne contient pas de

dibrome en solution et les concentrations en ion cuivre et bromure sont non nulles.

2.2. À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre : $Q_{r,eq} = K_2 = 8,3 \times 10^{-26}$.

Remarque: dans cette partie l'équation étudiée est l'équation inverse de celle étudiée dans la partie 1. On peut vérifier alors que $K_2 = \frac{1}{K_1}$.

2.3. On a $K_2 = 8,3 \times 10^{-26} \approx 0$ (voir les données en début d'énoncé). Donc $K_2 \approx Q_{r,i}$. **Initialement** le système chimique est dans **son état d'équilibre, il n'évolue donc pas**. La solution aqueuse de bromure de cuivre (II) est **stable**.

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

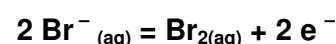
3.1. Étude qualitative.

3.1.1. **Les électrons** circulent dans le **sens opposé du courant**.

Les électrons sont libérés par la borne – du générateur, ils seront consommés lors d'une réaction de réduction qui a lieu au niveau de l'électrode appelée cathode. **La borne – est reliée à la cathode**.

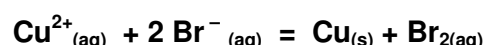
Les électrons sont « pompés » par la borne + du générateur, une réaction d'oxydation fournit les électrons au générateur. **La borne + est reliée à l'anode**.

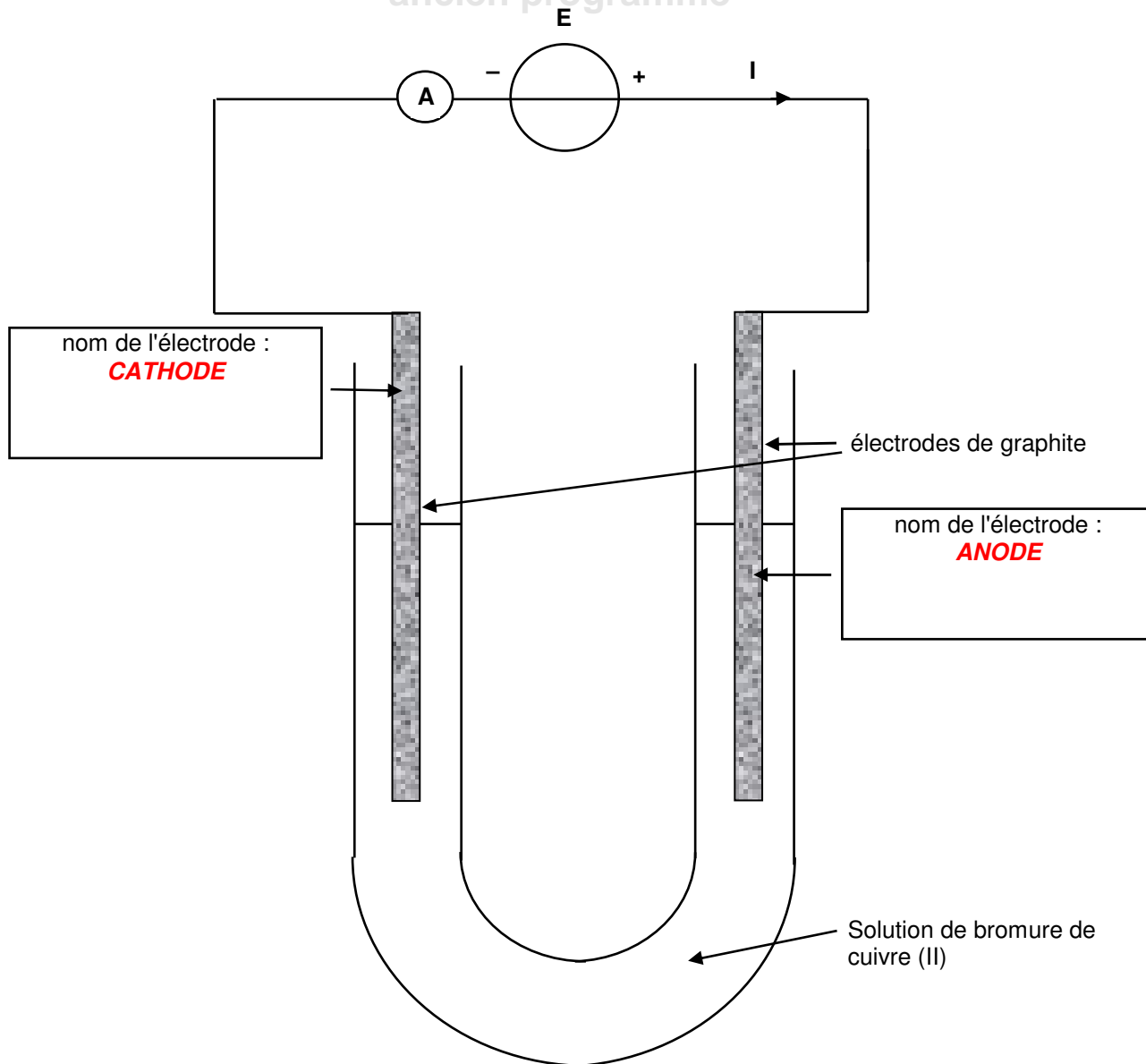
3.1.2. À l'**anode** se produit l'**oxydation** des ions bromure en dibrome :



3.1.3. À la **cathode** se produit la **réduction** des ions cuivre (II) en métal cuivre: $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-} = Cu_{(s)}$

3.1.4. Équation de la réaction d'électrolyse :





3.1.5. La transformation associée à la réaction d'électrolyse est **forcée**. (Car elle nécessite un apport extérieur d'énergie électrique pour avoir lieu. La réaction d'électrolyse est la réaction inverse de celle étudiée au 1.)

3.2. Étude quantitative.

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

$$Q = I \cdot \Delta t$$

$$Q = 1,00 \times 3600 = 3,60 \times 10^3 \text{ C}$$

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

$$Q = n(e^-) \cdot F \quad \text{donc} \quad n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$$

$$n(e^-) = \frac{3,60 \times 10^3}{96500} = 3,73 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

3.2.3. Au cours de la transformation lorsque x mol d'ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ réagissent il se forme x mol d'atomes de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ avec échange de $2x$ mol d'électrons ($\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$).

Donc la quantité d'électron échangée est

$$n(e^-) = 2x$$

La quantité de cuivre formée est alors

$$n(\text{Cu}) = x = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{I \cdot \Delta t}{2F}$$

$n(\text{Cu}) = 1,87 \times 10^{-2} \text{ mol}$ valeur non arrondie stockée en mémoire

3.2.4. Masse de cuivre obtenue : $m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = \frac{I \cdot \Delta t}{2F} \cdot M(\text{Cu})$

$$m(\text{Cu}) = 1,87 \times 10^{-2} \times 63,5 = 1,18 \text{ g} \quad \text{Calcul effectué avec la valeur non arrondie de } n(\text{Cu})$$