

*Mots-clefs « pile à combustible » et « production de dihydrogène ».*

## 1 Qu'est-ce qu'une PAC (pile à combustible) ?

### 1.1 Le contexte des piles à combustible

L'avènement des piles à combustible dans la dernière partie du XX<sup>e</sup> siècle s'inscrit dans une évolution globale de la production d'énergie au travers des siècles dictée par trois grandes contraintes :

1. la recherche d'un vecteur énergétique unique et généralisée facilement convertible en d'autres formes d'énergie plus apte à répondre aux divers besoins de l'homme (transport, chauffage, communications) ;
2. la recherche d'une diversification des énergies primaires pour limiter les dépendances énergétiques en particulier vis à vis des énergies fossiles (pétrole, gaz) ;
3. la contrainte environnementale, elle-même déclinable en deux sous contraintes :
  - la limitation des émissions polluantes à durée de vie courte (pollution locale : CO, NO<sub>x</sub>, HC, particules...);
  - la limitation des émissions de polluants à durée de vie longue et en particulier ceux à effet de serre (pollution globale).

L'électricité est le candidat retenu en réponse à ces contraintes : facile à mettre en œuvre et à transporter (avec des pertes), mais difficile à stocker.

Une des solutions combinant satisfaction des besoins en énergie électrique tout en limitant la pollution est la pile à combustible. Le stockage est le combustible dihydrogène, le convertisseur est la pile à combustible elle-même.

### 1.2 Principe de fonctionnement

Une pile à combustible est un convertisseur d'énergie. Elle transforme directement et de façon continue de l'énergie chimique en énergie électrique, à partir de la réaction chimique entre le dioxygène O<sub>2</sub> et le dihydrogène H<sub>2</sub> (réaction inverse de l'électrolyse de l'eau).

Contrairement aux piles traditionnelles ou aux « batteries », l'énergie n'est donc pas stockée dans le volume fini de la pile lui-même mais dans des réservoirs de gaz continuellement renouvelables. Le flux d'énergie délivré par la pile à combustible est contrôlé par la circulation du gaz combustible (le dihydrogène H<sub>2</sub>) et l'oxydant (le dioxygène O<sub>2</sub> qui est le comburant).

### 1.3 Cas particulier d'une PAC PEMFC (schéma)

La réaction chimique a lieu dans une cellule qui incorpore les éléments suivants :

- deux circuits d'arrivée des gaz H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>;
- deux couches de diffusion ;
- une membrane recouverte sur chaque face de zones actives, elles-même reliées aux électrodes.

La membrane permet de séparer les deux gaz et ainsi d'éviter la réaction de combustion directe, en ne laissant passer que les ions H<sup>+</sup>. Les électrons captés par l'oxydant (O<sub>2</sub>) ou cédés par le réducteur (H<sub>2</sub>) sont récupérés par les électrodes et acheminés dans le circuit électrique extérieur.

Le rendement d'une PAC est entre 40 % et 60 %.

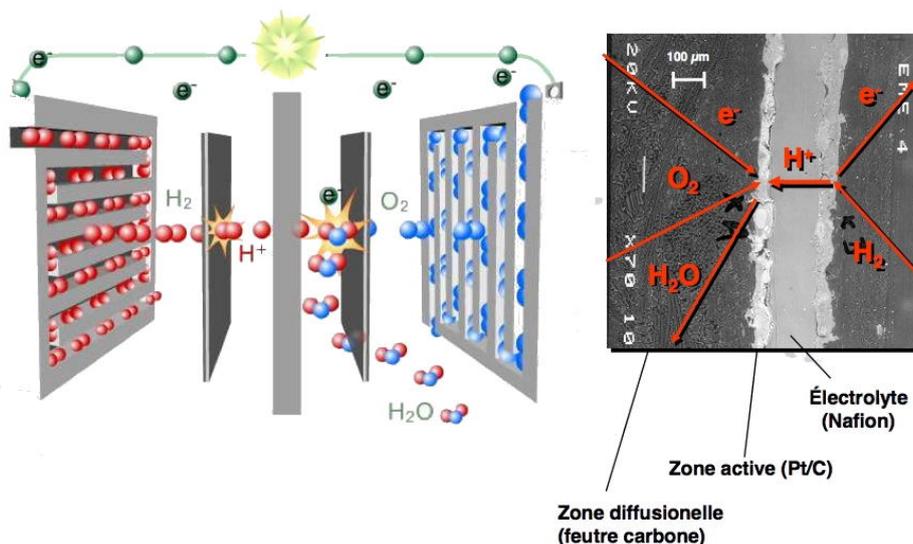


FIG. 1 – Schéma de principe d'une PAC.

## 1.4 Applications des piles à combustible

Les applications vont des appareils mobiles avec les mini-PAC pour les téléphones portables, aux modèles stationnaires visant à produire de l'énergie à zéro émission en gaz à effet de serre, en passant par le transport (quelques véhicules disponibles chez Mercedes, y inclus pour des bus).

En général une PAC est associée à une centrale photovoltaïque qui fournit l'énergie nécessaire à l'électrolyse.

## 1.5 Efficacité et coût

Les constructeurs annoncent que les piles convenablement alimentées peuvent fournir un courant de 0,8 A par  $\text{cm}^2$  de membrane avec une tension de 0,7 V; avec un rendement entre 50 % et 80 % !

Actuellement les piles restent coûteuses, la membrane est à 700 € le  $\text{m}^2$ . Il faut également du platine (catalyseur) sur la surface de l'électrode (environ 0,2 g pour  $10 \text{ cm}^2$  d'électrode).

# 2 Électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est l'une des voies de synthèse du dihydrogène. Les électrolyseurs transforment l'énergie électrique en énergie chimique (électro- pour électricité, -lyse pour coupure). La manipulation proposée permet d'étudier leur fonctionnement et de déterminer le rendement de la transformation d'énergie.

## 2.1 Réactions aux électrodes

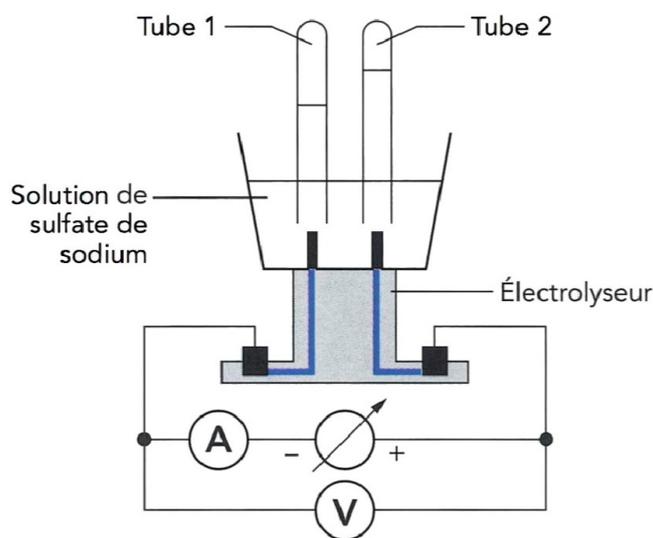


FIG. 2 – Dispositif expérimental de l'électrolyse.

- Introduire 150 mL de solution de sulfate de sodium  $2\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  à  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans l'électrolyseur.
- Remplir deux tubes à hémolyse, 1 et 2, avec la solution de sulfate de sodium à laquelle ont été ajoutées quelques gouttes de bleu de bromothymol.
- Fermer les tubes, les retourner sur l'électrolyseur, les déboucher et les fixer au-dessus des électrodes de façon à ce qu'ils n'enferment pas les électrodes. Brancher les composants tels qu'indiqué (on utilise la tension réglable pour le générateur de tension continue, bornes noire et jaune).

Appel n°1 pour vérification par (le Génial Professeur) CHAURAND avant la mise sous tension !

- Régler le générateur de tension continue sur la valeur maximale atteignable (typiquement  $U = 6,0 \text{ V}$  et  $I = 0,200 \text{ mA}$ , mais la valeur dépend beaucoup de la forme

des électrodes, de la hauteur à laquelle vous maintenez les tubes, et du générateur) tout en déclenchant le chronomètre. Maintenir cette valeur tout au long de l'électrolyse.

- Notez vos observations sur votre compte-rendu : tension maximale, intensité maximale, évolution de la teinte de la solution des tubes 1 et 2, comparaison des volumes de gaz (et comparer avec l'équation proposée à la question s).
- Que traduit le changement de couleur de la solution dans chacun des tubes ?

	Teinte acide	Teinte sensible	Teinte basique
BBT	jaune	vert	bleue
pH	< 6	6 à 7,6	> 7,6

- Sans attendre que le tube 2 soit rempli de gaz, sans toucher les électrodes qui sont sous tension, boucher le tube 1 avant de le sortir de la solution, le retourner et déboucher en présentant simultanément une allumette enflammée à son extrémité ouverte.
- Arrêter le générateur et le chronomètre lorsque le deuxième tube est plein de gaz. Pour un arrêt précis du chronomètre, il faut guetter la première bulle de gaz s'échappant du tube ! Noter le temps  $\Delta t$  chronométré.
- Boucher le tube 2 avant de le sortir de la solution, le retourner en introduisant une bûchette incandescente dans sa partie supérieure.

- Notez les résultats des tests caractéristiques et en déduire la nature des gaz produits dans chaque tube.

- Sur le schéma, indiquer le sens conventionnel du courant ainsi que le sens des électrons.

e. Déduire des observations expérimentales l'équation de la réaction qui se produit à chacune des électrodes. Nota bene : vous disposez en annexe d'une table des potentiels standards d'oxydoréduction.

f. Identifier anode et cathode sans omettre de rappeler les définitions de ces termes.

g. Déterminer l'équation de la réaction qui décrit le fonctionnement global de l'électrolyseur. Les volumes respectifs des deux gaz obtenus sont-ils cohérents avec la stoechiométrie de cette équation ?

h. Pourquoi a-t-on utilisé une solution aqueuse de sulfate de sodium et non de l'eau pure pour réaliser l'électrolyse de l'eau ?

i. Quels sont les porteurs de charge responsables du passage du courant dans la solution ? Dans les fils ? Dans quels sens se déplacent-ils ?

## 2.2 Tracé de la caractéristique

- Reprendre le montage précédent sans placer les tubes au-dessus des électrodes.
- Régler la tension  $U$  appliquée aux bornes de l'électrolyseur à une dizaine de tensions entre zéro et la tension maximale trouvée dans la première partie. Pour chaque réglage, noter l'intensité  $I$ .

j. Tracer la caractéristique  $U = f(I)$ .

k. L'équation de la caractéristique est-elle du type :

- $U = E' + r \cdot I$  ;
- $U = r \cdot I$  ;
- $U = E - r \cdot I$  ?

Justifier votre choix.

l. Déduire de la caractéristique la valeur de la force contre électromotrice  $E'$  et de la résistance interne  $r$  de l'électrolyseur.

## 2.3 Rendement

- Expliquer comment on peut trouver que le volume de gaz contenu dans les tubes à hémolyse utilisés est 16 mL, en utilisant l'éprouvette graduée de 20 mL à disposition au bureau. Faire l'essai.

m. L'électrolyseur reçoit de l'énergie électrique qu'il convertit partiellement en énergie chimique. Sur le schéma de la chaîne énergétique de l'électrolyseur ci-dessous, compléter.

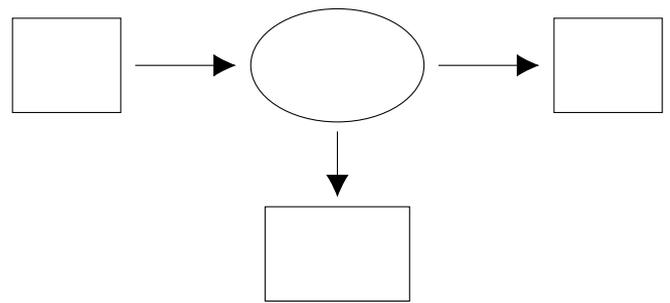


FIG. 3 – Chaîne énergétique d'un électrolyseur.

n. L'énergie reçue par l'électrolyseur est :

$$E_{\text{elec}} = U \cdot I \cdot \Delta t$$

La calculer.

o. L'énergie utile produite par l'électrolyseur est :

$$E_{\text{chim}} = E' \cdot I \cdot \Delta t$$

La calculer.

p. L'énergie perdue est notée  $E_{\text{jou}}$ . Trouver son expression en fonction de  $r$ ,  $I$  et  $\Delta t$ , et la calculer.

q. Définir le rendement  $\eta$  et trouver son expression :

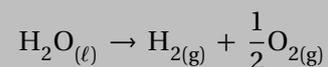
$$\eta = \frac{E'}{U}$$

Le calculer.

## 2.4 Production de dihydrogène

r. À partir du volume de gaz produit et de l'équation de la réaction, calculer la quantité de matière d'eau ayant été dissociée. Donnée :  $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le volume molaire des gaz à  $25^\circ\text{C}$ .

s. La dissociation d'une mole d'eau :



nécessite une énergie  $\Delta H = 282 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Conclure.

t. Utiliser les résultats précédents pour calculer le coût de la production d'un kilogramme de dihydrogène. Donnée : coût de l'électricité :  $0,0812 \text{ €} / \text{kWh}$ .

### 3 Comment optimiser et gérer notre utilisation de l'énergie électrique ?

#### 3.1 Le stockage de l'électricité

Le stockage de l'énergie électrique n'est pas possible ..... : il faut la transformer en une énergie différente (mécanique, électrochimique...) stockable, puis opérer une seconde transformation pour la convertir à nouveau sous sa forme initiale. Quelles sont les technologies qui permettent ce stockage ?

**Les accumulateurs** Les accumulateurs sont des « piles ..... ».

La technologie des accumulateurs « Lithium ion » actuellement utilisés dans les téléphones portables, les ordinateurs et le petit électroménager, a été conçu pour la jeep lunaire des missions « Apollo » voilà cinquante ans.



FIG. 4 – La jeep lunaire d'Apollo 11.

La densité d'énergie de ces accumulateurs de nouvelle génération peut atteindre  $300 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ , à comparer aux  $50 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  des accumulateurs au plomb des voitures (les « batteries », car ce sont six éléments de 2 V mis en série pour donner 12 V).

*Nota bene* : densité d'énergie du pétrole brut :  $12 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$  !

**Les piles à combustible** On trouve actuellement dans le commerce des petites piles à combustible avec un châssis transparent pour l'éducation et l'idéologie écologique pour environ 50€. Elles sont réversibles et peuvent servir d'électrolyseur avec de l'eau distillée.

Lorsqu'elle se recharge, par électrolyse de l'eau, la pile à combustible convertit de l'énergie ..... en énergie ..... Pour cette recharge, une source « intermittente » comme l'énergie solaire peut être utilisée.

Nous allons dans un premier temps produire du dihydrogène et du dioxygène par électrolyse. L'alimentation de l'électrolyseur pourrait être assurée par des cellules photovoltaïques.

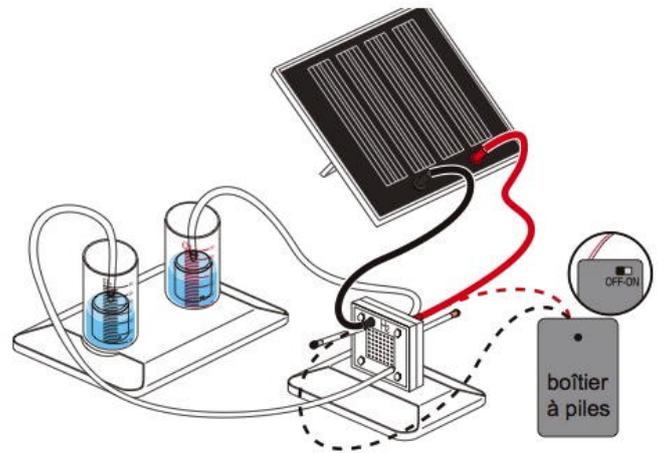


FIG. 5 – Charge de la pile à combustible.

Nous mesurerons la durée de l'électrolyse, l'intensité du courant électrique et le volume de dihydrogène produit. Nous calculerons la quantité de dihydrogène correspondante afin d'en déduire un rendement de l'électrolyse.

Durée de l'électrolyse :

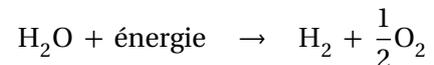
Intensité du courant :

Volume de dihydrogène produit :

Volume de dioxygène produit :

Rendement :

La réaction lors de la charge est :



Lorsqu'elle se décharge, la pile à combustible convertit de l'énergie ..... en énergie ..... Le combustible peut être du dihydrogène, qui réagit avec le dioxygène de l'air (en présence d'un catalyseur comme le platine).

Le dihydrogène et le dioxygène produits en première partie sont envoyés vers les membranes d'une pile à combustible. La pile alimente un petit moteur à courant continu. On mesure l'intensité du courant fourni, la tension aux bornes de la pile, la durée de fonctionnement.

On calcule le rendement de la pile. On conclue sur les applications possibles d'un tel dispositif.

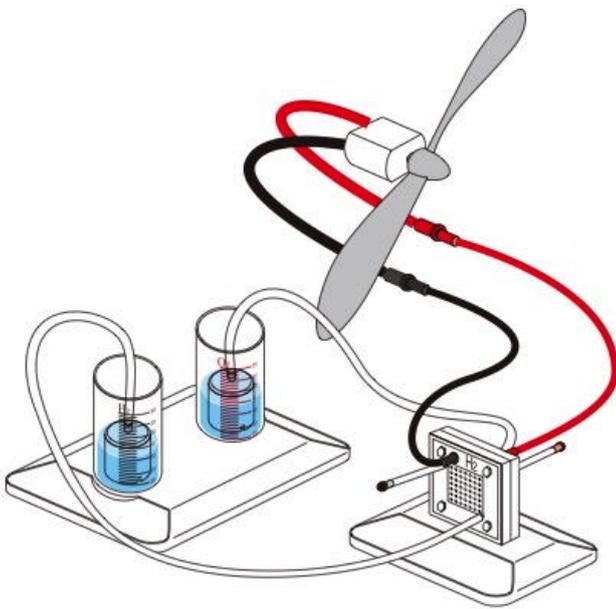


FIG. 6 – Décharge de la pile à combustible.

Durée de la décharge :

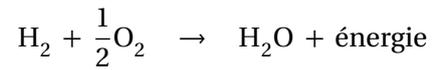
Intensité du courant :

Volume de dihydrogène consommé :

Volume de dioxygène consommé :

Rendement :

La réaction lors de la décharge est :



Ainsi on remarque qu'un accumulateur est ..... ,  
contrairement à une simple pile, qu'il faut recycler une fois  
déchargée.

Le développement des piles à combustible pour les auto-  
mobiles passe par la maîtrise du ..... du  
dihydrogène.

**Les lacs et les barrages** permettent de stocker de  
l'énergie. Ce sont les STEP, Stations de Transfer d'Énergie  
par Pompage, des dispositifs de stockage massifs.

Voici l'exemple du barrage de Grand-Maison, qui comporte  
un bassin supérieur à 1700 m d'altitude, et un lac inférieur  
à 770 m d'altitude.

Cette centrale électrique a une puissance de 1800 MW. Elle  
peut fonctionner de deux façons :

- ..... d'électricité en turbinant  
normalement l'eau provenant de l'amont ;
- ..... d'énergie en inversant le  
fonctionnement des turbines et en pompant l'eau  
de l'aval vers la retenue en amont.

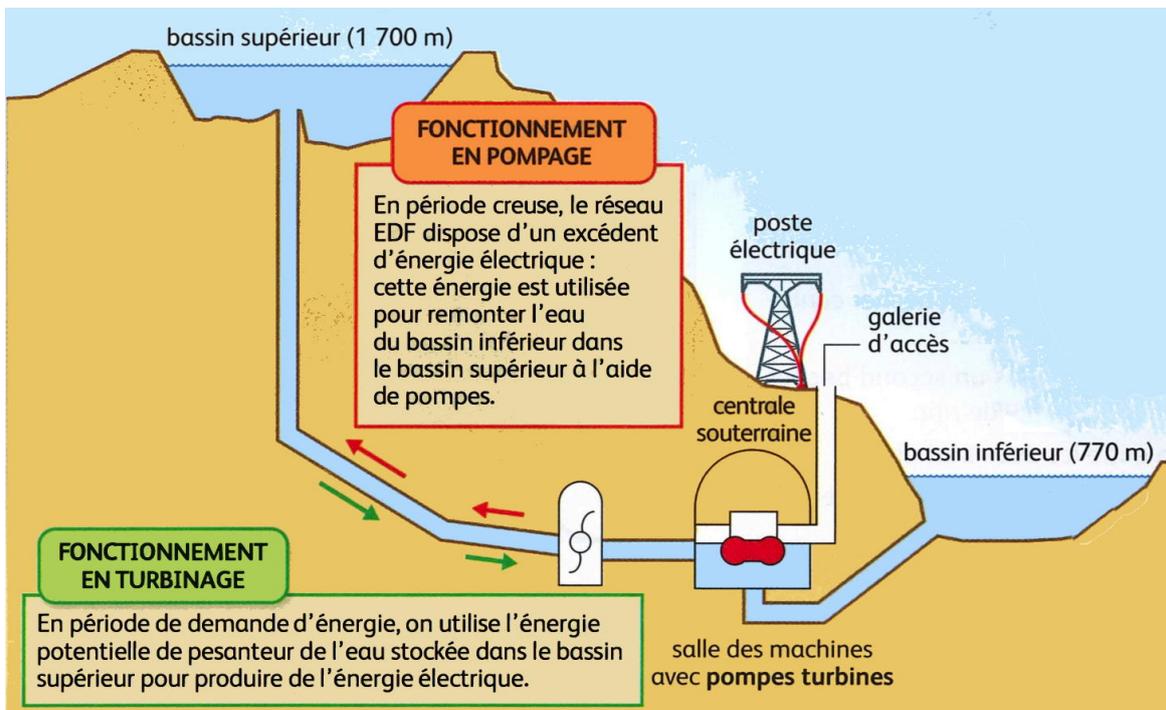


FIG. 7 – Schéma de principe du barrage de Grand-Maison.

### 3.2 Stocker permet de gérer les pics de demande d'électricité

Voici en figure 8 une courbe représentant la puissance électrique consommée en France lors d'une journée ensoleillée en hiver.

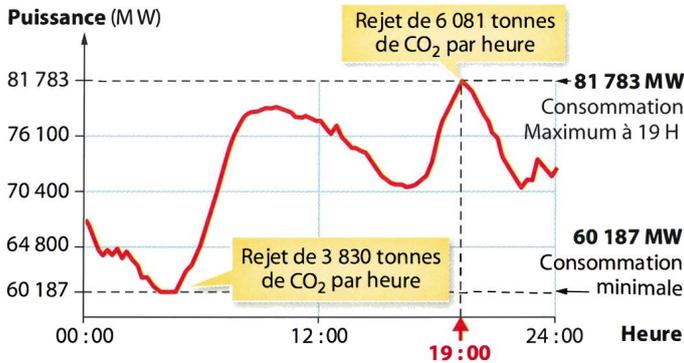


FIG. 8 – Évolution de la puissance consommée sur une journée.

Sur le réseau électrique, production et consommation doivent être ..... à tout instant, pour éviter les délestages (ruptures d'alimentation). Les centrales prioritairement utilisées pour répondre à la demande sont celles dont le coût de fonctionnement est le plus faible.

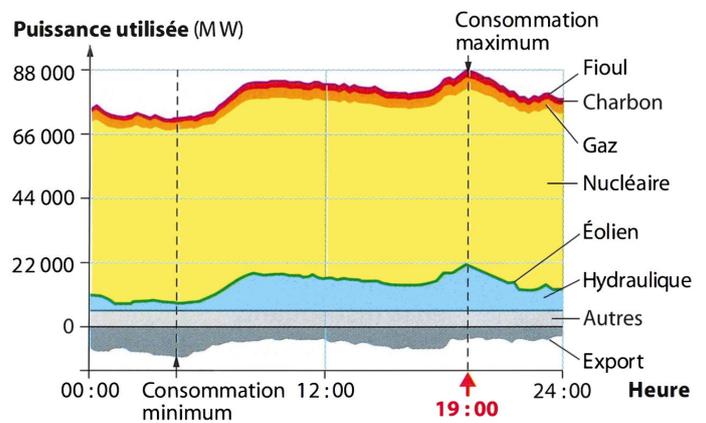


FIG. 9 – Puissance produite par filière, sur une journée.

Ainsi, stocker l'énergie permet de diversifier le bouquet énergétique en aidant à s'intégrer les ..... , tout en diminuant l'utilisation des ..... .

### 3.3 Les inconvénients d'un stockage de l'électricité

Toutes ces technologies de stockage présentent des ..... : leur coût, éventuellement leur faible capacité de stockage (accumulateurs) ou leur empreinte au sol (STEP), leur aspect polluant (acides et plomb dans les accumulateurs), etc.

## 4 Révisions – L'oxydoréduction

**Réducteur** Un réducteur est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons  $e^-$ .

**Oxydant** Un oxydant est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons  $e^-$ .

**Demi-équation** Deux espèces conjuguées Ox et Red forment un couple oxydant / réducteur, noté Ox/Red, si elles peuvent être reliées par une demi-équation d'oxydoréduction :



**Méthode** Méthode pour équilibrer des équations d'oxydo-réduction :

1. Assurer la conservation des éléments autres que H et O ;
2. Assurer la conservation de l'élément oxygène O avec des molécules d'eau ;
3. Assurer la conservation de l'élément hydrogène H avec les protons solvatés  $H^+_{(aq)}$  ;
4. Assurer la conservation des charges avec des électrons  $e^-$  ;

Si l'on demande une demi-équation en milieu basique, continuer avec les points suivants :

6. Ajouter dans les deux membres de la demi-équation, autant d'ions hydroxydes  $OH^-_{(aq)}$  qu'il y a de protons hydratés  $H^+_{(aq)}$  ;
7. Simplifier avec l'autoprotolyse de l'eau :  $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$ .
8. Éventuellement, simplifier la demi-équation obtenue.

**Équations d'oxydoréduction** Vous devez être capable d'écrire rapidement et surtout sans erreur l'équation d'oxydoréduction associée à une transformation chimique.

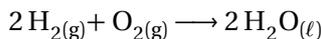
**Oxydants et réducteurs** Vous devez être capable d'identifier un oxydant (= une espèce capable de capter un électron) et un réducteur (= une espèce capable de céder un électron).

Dans une équation, vous devez savoir trouver les deux couples mis en jeu.

## 5 Révisions – Changer le sens d'évolution d'un système chimique

### 5.1 Transformation spontanée

- La combustion du gaz dihydrogène  $H_2$  dans le dioxygène  $O_2$  est une transformation spontanée, d'équation-bilan :



- Une réaction identique, mais maîtrisée, non explosive, est mise à profit dans les piles à combustible à hydrogène.

### 5.2 Transformation forcée

Peut-on inverser le sens de cette transformation ?

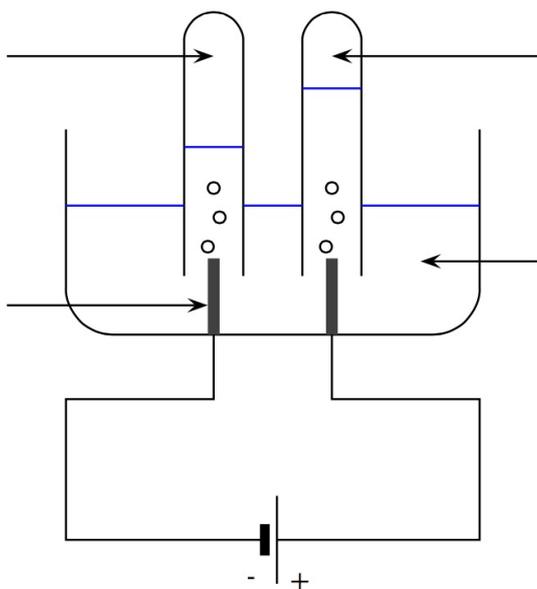


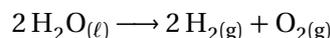
FIG. 10 – Électrolyse de l'eau.

**Expérience** : électrolyse de l'eau rendue conductrice par ajout d'acide sulfurique.

Le dégagement gazeux est plus important à l'électrode négative. On effectue les tests caractéristiques des gaz suivants :

- le gaz formé à l'électrode négative produit une détonation caractéristique lorsqu'on approche une flamme : c'est du dihydrogène  $H_2$ .
- le gaz formé à l'électrode positive ravive la combustion d'une bûchette incandescente : c'est du dioxygène  $O_2$ .

Il se forme un volume de dihydrogène double de celui de dioxygène. L'équation de la réaction est donc :



ce qui correspond à la transformation inverse de la transformation spontanée. On parle de *transformation forcée*.

Cette transformation constitue une *électrolyse*, qui signifie étymologiquement « décomposition par le courant électrique ».

Lorsqu'un générateur de tension continue fournit de l'énergie électrique au système, il peut le forcer à évoluer, et lui imposer d'évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée.

## 6 Révisions – Exemples d'électrolyses (résolutions types)

### 6.1 Électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique

Il s'agit à nouveau de l'électrolyse de l'eau acidifiée vue ci-dessus, mais que j'appelle différemment exprès pour vous habituer à différentes dénominations. Cet exemple simple permet de dégager une méthode de résolution générale.

- Les espèces chimiques présentes dans l'électrolyseur sont : le graphite, l'eau, des ions oxonium  $H_{(aq)}^+$  et sulfate  $SO_{4(aq)}^{2-}$ .
- Le courant entre** dans l'électrolyseur par l'électrode reliée au + du générateur. Des électrons quittent cette électrode pour le circuit électrique ; si des espèces chimiques perdent des électrons, c'est que l'électrode est le siège d'une **oxydation**.

L'électrode à laquelle se produit l'oxydation est appelée **anode**.

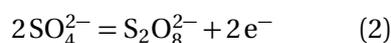
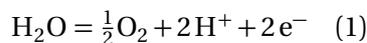
Comme cette électrode est reliée au pôle + du générateur, les anions de la solution se déplacent dans sa direction, confirmant l'appellation.

Les anions migrent à l'anode.

Recherchons dans les couples d'oxydoréduction disponibles, quels sont les réducteurs qui pourraient être oxydés à l'anode :



Les oxydations susceptibles de se produire à l'anode sont donc :



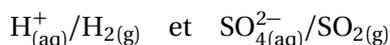
- Le courant quitte** l'électrolyseur par l'électrode reliée au - du générateur. Des électrons arrivent à cette électrode, c'est donc qu'il s'y produit une **réduction**.

L'électrode à laquelle se produit la réduction est appelée la **cathode**.

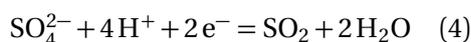
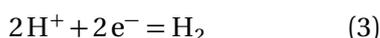
Dans la solution, les cations se déplacent vers cette électrode.

Les cations migrent à la cathode.

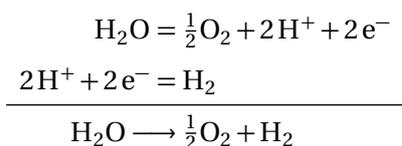
Recherchons dans les couples d'oxydoréduction disponibles, quels sont les oxydants qui pourraient être réduits à la cathode :



Les réductions susceptibles de se produire à la cathode sont donc :



- Expérimentalement, on constate un dégagement de dioxygène et de dihydrogène, ce qui permet de sélectionner (1) et (3) pour le bilan de l'électrolyse :



## 6.2 Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium

Il s'agit exactement du même montage que précédemment, à la différence qu'au lieu d'acidifier l'eau avec de l'acide sulfurique pour la rendre conductrice, on utilise de l'eau salée comme électrolyte.

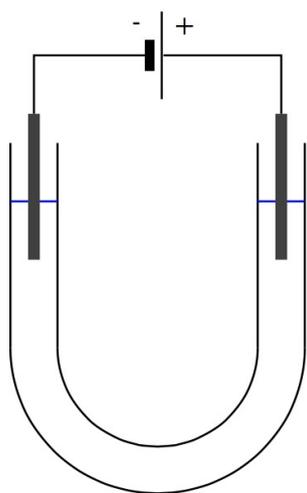


FIG. 11 – Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium.

On verse donc une solution de chlorure de sodium ( $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ ) dans un tube en U. Dans le but de caractériser les produits qui vont se former, on ajoute à la solution quelques gouttes d'un indicateur coloré acido-basique,

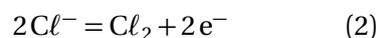
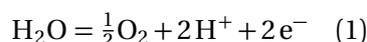
comme la phénolphaléine. On plonge deux électrodes de graphite reliées à un générateur de tension :

Dès la mise en route, on constate des dégagements gazeux de part et d'autre, avec un rosissement de la phénolphaléine à l'électrode  $\ominus$ . Il apparaît donc des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  à cette électrode. À l'autre électrode  $\oplus$ , on verse quelques gouttes d'indigo, qui se décolore, ce qui constitue un test caractéristique du gaz dichlore  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ .

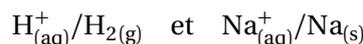
- Les espèces chimiques présentes dans l'électrolyseur sont : le graphite  $\text{C}_{(\text{s})}$ , l'eau, des ions sodium  $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$  et chlorure  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ .
- Recherchons, dans les couples d'oxydoréduction disponibles, quels sont les réducteurs :



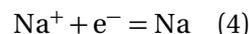
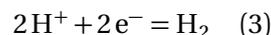
Les oxydations susceptibles de se produire à l'anode sont donc :



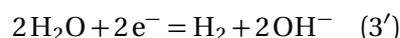
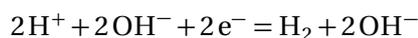
- Recherchons dans les couples d'oxydoréduction disponibles, quels sont les oxydants :



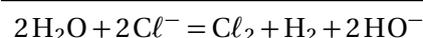
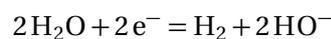
Les réductions susceptibles de se produire à la cathode sont donc :



Nous sommes en milieu basique, donc la demi-équation (3) écrite en milieu acide ( $\text{H}^+$ ) doit être modifiée, en ajoutant des ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  de part et d'autre, et en utilisant l'autoprotolyse de l'eau  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  :



- Expérimentalement, on constate un dégagement de dichlore et de dihydrogène, ainsi qu'une hausse du pH du même côté que le dégagement de dihydrogène ; ce qui permet de sélectionner (2) et (3') pour le bilan de l'électrolyse :



La constante d'équilibre de cette équation vaut  $K = 4,6 \times 10^{-60}$  (valeur trouvée dans des tables numériques au labo). Le sens naturel de cette équation est donc le sens direct, l'électrolyse effectuée ici correspondant au sens inverse.

Point de vue pratique, le dichlore étant un gaz toxique, il faudrait réaliser cette électrolyse sous la hotte.

### 6.3 Électrolyse d'une solution de bromure de cuivre (II)

On verse dans un tube en U une solution de bromure de cuivre (II) ( $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Br}_{(\text{aq})}^{-}$ ) de couleur turquoise. On adapte deux électrodes de graphite reliées à un générateur de tension.

Dès la mise en route, on constate un dégagement gazeux à l'électrode  $\oplus$ . Au bout d'un quart d'heure, on constate un dépôt rougeâtre sur l'électrode  $\ominus$ , et un jaunissement de la solution au voisinage de l'électrode  $\oplus$ . À cette dernière électrode, on verse quelques millilitre de cyclohexane, qui se colore en jaune, ce qui constitue un test caractéristique du gaz dibrome  $\text{Br}_{2(\text{g})}$ .

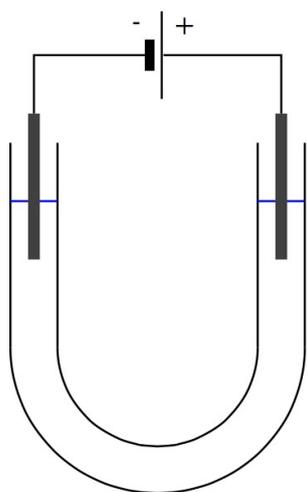


FIG. 12 – Électrolyse d'une solution de bromure de cuivre (II).

- Les espèces chimiques présentes dans l'électrolyseur sont : le graphite, l'eau, les ions cuivre (II)  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  et bromure  $\text{Br}_{(\text{aq})}^{-}$ .

On peut multiplier les exemples à l'infini ; l'essentiel est d'avoir en tête la méthode en sept points :

1. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution électrolytique initiale ;
2. Écrire les équations des oxydations et des réductions susceptibles de se produire à partir de ces espèces chimiques ;
3. Déterminer les produits formés aux électrodes grâce aux observations ;
4. En déduire l'oxydation ayant effectivement lieu à l'anode et la réduction ayant effectivement lieu à la cathode ;
5. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction de l'électrolyse ;
6. Calculer le quotient de réaction dans l'état initial du système ;
7. Comparer à la constante d'équilibre correspondante et conclure.

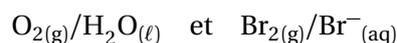
## 7 Exercices pour la séance n° 20

**19.1** N° 1 p. 58 – Alimentation électrique de la navette spatiale.

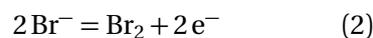
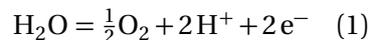
**19.2** N° 2 p. 60 – Productions de dihydrogène.

**19.3** N° 3, 4 et 5 p. 61 – Piles à combustible.

- Recherchons dans les couples d'oxydoréduction disponibles, quels sont les réducteurs :



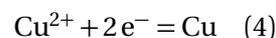
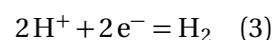
Les oxydations susceptibles de se produire à l'anode sont donc :



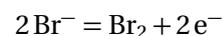
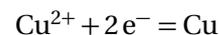
- Recherchons dans les couples d'oxydoréduction disponibles, quels sont les oxydants :



Les réductions susceptibles de se produire à la cathode sont donc :



- Expérimentalement, on constate un dégagement de dibrome et un dépôt de cuivre métallique ; ce qui permet de sélectionner (2) et (4) pour le bilan de l'électrolyse :



La constante d'équilibre de cette équation vaut  $K = 8,3 \times 10^{-26}$  (valeur trouvée dans des tables numériques au labo). Le sens naturel de cette équation est donc le sens direct, l'électrolyse effectuée ici correspondant au sens inverse.