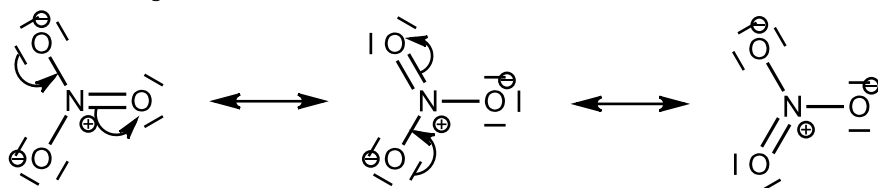
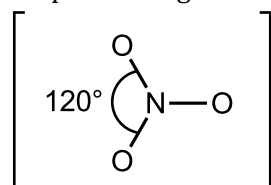


B - À propos de la méthanotrophie

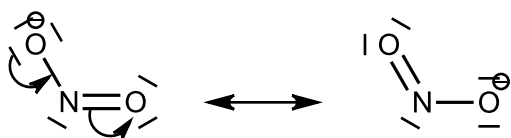
B.1. B.1.1. Ion nitrate NO_3^- :



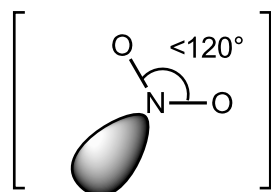
Le type VSEPR est AX_3 . Les trois formules mésomères équivalentes traduisent la stricte équivalence des trois liaisons N-O. L'ion nitrate est donc plan et sa géométrie est celle d'un **triangle équilatéral** :



Ion nitrite NO_2^- :



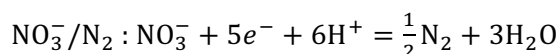
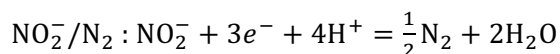
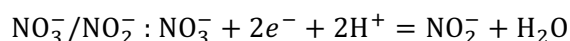
Le type VSEPR est AX_2E_1 . La géométrie est donc dérivée de la géométrie trigonale, avec un sommet du triangle occupé par un doublet non liant : l'ion nitrite est **coudé**. L'angle $\widehat{\text{ONO}}$ mesure un peu moins de 120° car le doublet non liant est plus répulsif que les liaisons N-O, par ailleurs équivalentes entre elles et de même longueur.



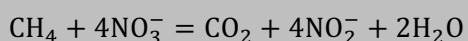
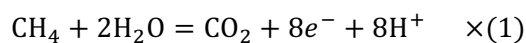
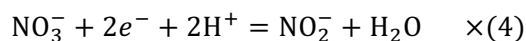
B.1.2. On détermine les nombres d'oxydation de l'azote dans les trois espèces évoquées dans l'énoncé.

espèce chimique	n.o. de N
NO_3^-	+V
NO_2^-	+III
N_2	0

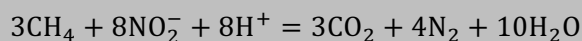
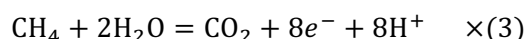
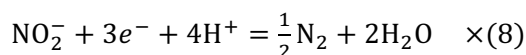
Ceci permet d'envisager trois couples Ox/Red :



B.1.3. On écrit les demi-équations électroniques des deux couples mis en jeu et on trouve la combinaison linéaire qui élimine les électrons :



B.1.4. On écrit les demi-équations électroniques des deux couples mis en jeu et on trouve la combinaison linéaire qui élimine les électrons :



L'énoncé ne précise pas clairement si le méthane, le dioxyde de carbone et le diazote sont des gaz ou si ces espèces sont dissoutes. Néanmoins, étant donné qu'il s'agit d'organismes en milieu aqueux, on peut supposer que toutes les espèces de l'équation sont plutôt des solutés en faible concentration. Ainsi, en remplaçant l'activité de chaque soluté par sa concentration et l'activité de l'eau, solvant, par 1, le quotient réactionnel s'exprime :

$$Q = \frac{[\text{CO}_2]^3[\text{N}_2]^4(c^\circ)^{12}}{[\text{CH}_4]^3[\text{NO}_2^-]^8[\text{H}^+]^8}$$

... où c° désigne la concentration unitaire ($c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ exactement).

Soit K° la constante d'équilibre de la réaction.

Si un système est initialement à l'équilibre, alors le quotient réactionnel Q_0 est tel que $Q_0 = K^\circ$ d'après la loi de Guldberg et Waage.

Si à partir de cet état **le pH augmente**, c'est-à-dire **si $[\text{H}^+]$ diminue**, alors le quotient réactionnel **Q va augmenter**. On aura donc $Q > K^\circ$. Le système doit donc évoluer dans le sens indirect.

Un pH plus élevé est donc défavorable à la méthanotrophie.

B.1.5. On imagine un système où la réaction $\text{CH}_4 + 4\text{NO}_3^- = \text{CO}_2 + 4\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ serait à l'équilibre. Dans ce cas, il y a **unicité du potentiel**, c'est-à-dire que la formule de Nernst donne la même valeur quelle que soit la demi-équation électronique à laquelle on applique.

En notant $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 60 \text{ mV}$, $E^\circ_1 = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-)$ et $E^\circ_2 = E^\circ(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$, on peut alors écrire :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2}{[\text{NO}_2^-](c^\circ)^2} = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{8} \log \frac{[\text{CO}_2][\text{H}^+]^8}{[\text{CH}_4](c^\circ)^8}$$

On en déduit :

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{e^\circ}{8} \log \frac{[\text{CO}_2][\text{H}^+]^8}{[\text{CH}_4](c^\circ)^8} - \frac{e^\circ}{8} \log \frac{[\text{NO}_3^-]^4[\text{H}^+]^8}{[\text{NO}_2^-]^4(c^\circ)^8} = \frac{e^\circ}{8} \log \frac{[\text{CO}_2][\text{NO}_2^-]^4}{[\text{CH}_4][\text{NO}_3^-]^4}$$

On reconnaît sous le logarithme le quotient réactionnel, qui est égal à la constante d'équilibre recherchée puisqu'on est à l'équilibre par hypothèse, donc :

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{e^\circ}{8} \log K^\circ$$

$$K^\circ = 10^{\frac{8(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{e^\circ}} = 10^{80}$$

On constate que $K^\circ \gg 1$: cette réaction est **très favorable thermodynamiquement**.

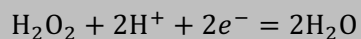
Elle ne peut toutefois pas être rigoureusement totale car les réactifs sont des solutés et qu'un soluté ne peut jamais disparaître totalement (si sa concentration tendait vers zéro, le quotient réactionnel tendrait vers $+\infty$, ce qui est impossible sans passer par $Q = K^\circ$).

B.2. B.2.1. La molécule $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$ possédant une liaison simple $\text{O} - \text{O}$, on détermine :

Le nombre d'oxydation de O dans H_2O_2 est de -1 .

L'espèce chimique H_2O_2 est le **peroxyde d'hydrogène**. La solution aqueuse commerciale de cette espèce se nomme « **eau oxygénée** ».

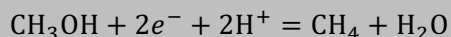
Demi-équation électronique du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:



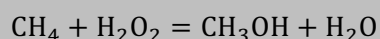
B.2.2. Dans le méthane, l'atome de carbone n'est lié qu'à des atomes d'hydrogène, un peu moins électronégatifs que lui : son nombre d'oxydation est de **-IV**.

Dans CH_3OH , l'atome de carbone est lié à un atome d'oxygène, plus électronégatif. Son nombre d'oxydation est alors de **-II**.

Par comparaison des n.o. ($-II > -IV$), on en déduit que $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_4$ forme un couple Ox/Red, où CH_3OH est l'oxydant et CH_4 le réducteur. La demi-équation électronique de ce couple est :

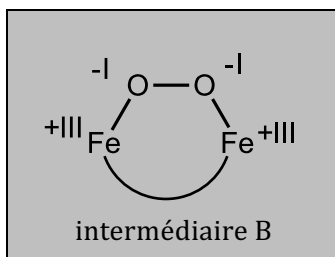


B.2.3. On soustrait les demi-équations électroniques écrites aux deux questions précédentes pour éliminer les électrons et obtenir :



B.2.4.a. Dans l'intermédiaire B, chaque atome O est lié à un atome Fe et à un autre atome O (liaison peroxyde) : c'est une situation identique à celle de la molécule H_2O_2 , **chaque atome O est donc au n.o. -I**.

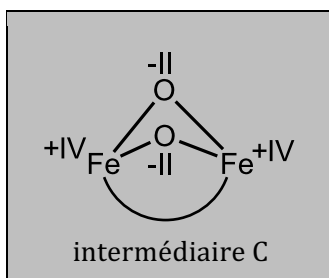
Comme A incorpore une molécule O_2 , où n.o.(O) = 0, pour devenir B, et que chaque atome O voit alors son n.o. diminuer de 1 unité, on en déduit que chaque atome Fe doit voir son n.o. augmenter de 1 unité, puisqu'il n'y a pas d'électron échangé. **Dans B, chaque atome Fe est donc au n.o. +III**.



B.2.4.b. D'après les indications fournies, l'oxygène est à son n.o. minimum dans C, soit **n.o.(O) = -II**, qui est le degré le plus habituel pour l'oxygène étant donné la forte électronégativité de cet élément. On en déduit qu'il n'y a plus de liaison peroxyde O-O. Comme, de plus, on sait que C est bicyclique, on en déduit que chaque atome O doit être lié aux deux atomes de fer pour former deux ponts.

Par le même raisonnement qu'à la question précédente, comme chaque atome O a vu son n.o. baisser de 1 unité pour passer de B à C et qu'il n'y a pas d'échange d'électron, on en déduit que chaque atome Fe a vu son n.o. augmenter de 1 unité.

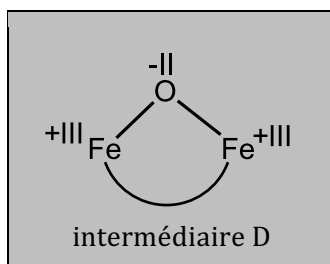
Dans C, chaque atome Fe est donc au **n.o. +IV**. Ce nombre d'oxydation est peu fréquent pour le fer, que l'on rencontre plus souvent aux n.o. +II ou +III. Cela confère sans doute un caractère très oxydant à cet intermédiaire C, qui lui permettra d'oxyder le méthane.



B.2.4.c. On peut évoquer l'instabilité du degré d'oxydation -I de l'oxygène, qui tend à acquérir son nombre d'oxydation minimal, -II. Il en résulte une relative fragilité de la liaison peroxyde O-O.

B.2.4.d. Lors du passage de C à D, on constate qu'un atome O a été incorporé par le méthane pour devenir le méthanol. Il ne reste donc plus qu'un oxygène en pont entre les deux atomes Fe ; D redevient donc monocyclique. Le nombre d'oxydation du carbone passe de -IV à -II : comme il n'y a

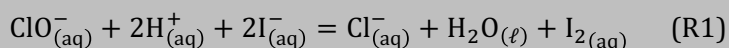
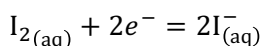
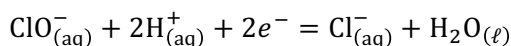
pas d'échange d'électrons, on en déduit que chaque atome de fer voit son n.o. baisser d'une unité, pour retrouver le **nombre d'oxydation +III** :



B.2.4.e. Pour passer de D à A, ni l'oxygène ni l'hydrogène ne changent de n.o. (ils sont respectivement - II et +I dans H₂O, comme dans D et dans H⁺). Comme il y a incorporation de deux électrons, on en déduit que c'est **chaque atome de fer qui voit son n.o. baisser de 1 unité**, ce qui permet de retrouver le n.o. de - II du fer dans le composé A.

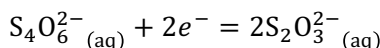
PARTIE II : Dosage d'une solution d'hypochlorite de sodium commerciale

1. On écrit les demi-équations des deux couples, équilibrées avec H⁺ puisqu'on est en milieu acide à cause de l'acide éthanoïque, et on les soustrait pour éliminer les électrons.

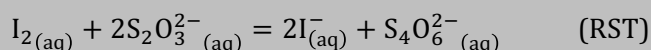


D'après les données fournies, $E^\circ_1 > E^\circ_2$, avec un écart supérieur à 0,3 V : ClO⁻ est donc un bien meilleur oxydant que I₂ en milieu acide. La réaction ci-dessus est donc a priori très favorable.

2. La demi-équation électronique associée au couple S₄O₆²⁻/S₂O₃²⁻ est :

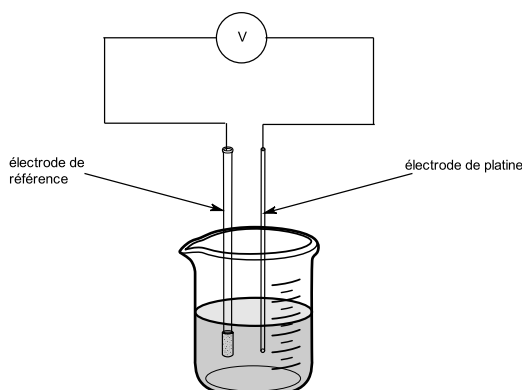


En la soustrayant à la demi-équation de I₂/I⁻ écrite à la question précédente, on trouve l'équation de la réaction support de titrage (RST) :



$E^\circ_2 > E^\circ_3$, avec un écart supérieur à 0,4 V : I₂ est donc un bien meilleur oxydant que S₄O₆²⁻. La réaction ci-dessus est donc a priori très favorable.

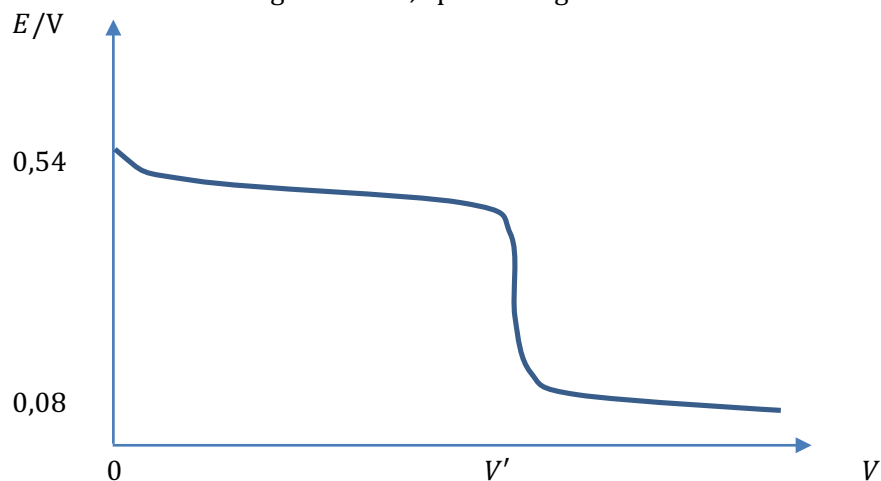
3. - Pour suivre le titrage par **potentiométrie**, il faut introduire dans le becher du titrage un fil de platine et une électrode de référence et les relier à un voltmètre, c'est-à-dire construire le montage électrique suivant :



On mesure ainsi, $E_{\text{pile}} = E - E_{\text{ref}}$, dont on déduit le potentiel de solution : $E = E_{\text{pile}} + E_{\text{ref}}$.

Au début du titrage, les ions thiosulfate versés convertissent le diiode en ions iodure, comme l'indique la (RST). Le potentiel de la solution baisse alors progressivement, mais en restant voisin du potentiel standard $E^\circ_2 = 0,54 \text{ V}$ du couple I_2/I^- (tampon redox). Lorsque le diiode est épuisé, sa concentration change d'ordre de grandeur, ce qui entraîne un **saut de potentiel**. Après l'équivalence, les ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ s'accumulent, en présence des ions $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ créés précédemment par la (RST) : on a donc un nouveau tampon redox, le potentiel se stabilise autour de $E^\circ_3 = 0,08 \text{ V}$.

L'allure de la courbe de titrage est donc, après lissage :



Suivi potentiométrique du titrage du diiode par le thiosulfate

Pour approcher au mieux la valeur de V' , c'est-à-dire l'abscisse du saut de potentiel, il faut dériver la courbe précédente et repérer l'abscisse du minimum (pic) de cette courbe dérivée.

- Pour détecter l'équivalence par colorimétrie, il faut mettre à profit le fait que le diiode est coloré en solution aqueuse (couleur brune, d'intensité renforcée en présence d'empois d'amidon).

Ainsi, la solution est brune avant l'équivalence, tant qu'il reste du diiode. Lorsqu'on approche de l'équivalence, la solution pâlit car le diiode s'épuise. On introduit alors quelques gouttes d'empois d'amidon, ce qui renforce la coloration noire/brune. On verse alors la solution titrante goutte à goutte. Dès que la coloration brune disparaît, on atteint la valeur de V' .

4. Tout d'abord, la relation à l'équivalence du titrage permet de déterminer la quantité de matière de diiode n_{I_2} présente dans l'échantillon titré. D'après la stœchiométrie de la (RST), on obtient :

$$n_{\text{I}_2} = \frac{CV'}{2}$$

Ce diiode a été créé par la réaction (R1) quasi-totale, dont le bilan montre que la quantité de matière de I_2 créé est exactement égale à la quantité d'ions hypochlorite initialement présents (qui sont le réactif limitant). Soit, dans l'échantillon :

$$n_{\text{ClO}^-} = \frac{CV'}{2}$$

Le prélèvement étant de $V_E = 10 \text{ mL}$, à partir d'une fiole de $V_F = 100 \text{ mL}$, on en déduit que la quantité d'ions hypochlorite dans la fiole entière était dix fois plus importante :

$$n_{\text{ClO}^-, \text{fiole}} = 10n_{\text{ClO}^-} = 5CV'$$

Cette quantité provient intégralement des $V_0 = 2,00 \text{ mL}$ de la solution commerciale introduite au départ. On en déduit :

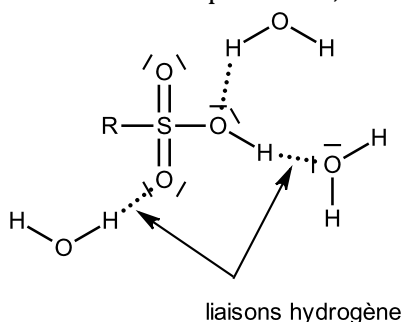
$$C_0 = \frac{n_{\text{ClO}^-, \text{fiole}}}{V_0} = \frac{5CV'}{V_0}$$

La solution commerciale a pour concentration $C_0 = \frac{5CV'}{V_0} = 0,80 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions hypochlorite.

PARTIE III : Une nouvelle génération de batteries

I Étude des espèces chimiques intervenant dans l'accumulateur

1. Les groupes sulfoniques ont un caractère fortement hydrophile. En effet, ils sont à la fois protogènes et protophiles, c'est-à-dire donneurs et accepteurs de **liaisons hydrogène**, ce qui leur confère une forte affinité pour l'eau, comme on le voit sur le schéma suivant :



Remarque : Il s'agit probablement de la réponse qui était attendue pour cette question, puisque A et AH_2 sont uniquement envisagés sous forme neutre dans l'énoncé. Cependant, il faut remarquer que la fonction sulfonique est un acide fort, c'est-à-dire qu'elle se dissocie quasi-totalement dans l'eau selon $RSO_3H = RSO_3^- + H^+$. Elle est donc sous forme anionique en solution aqueuse. On ignorera ce fait pour la suite du problème.

2. La famille des halogènes regroupe les éléments de la

colonne n°17 de la classification périodique

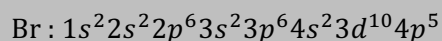
Cette colonne ne contient son premier élément, le fluor, qu'à la deuxième période. Les différents halogènes sont donc (dans l'ordre croissant de la période n) :

$n = 2$	fluor (symbole F)
$n = 3$	chlore (symbole Cl)
$n = 4$	brome (symbole Br)
$n = 5$	iode (symbole I)

3. La colonne n°17 de la classification périodique est la 5^{ème} colonne du bloc **p**. La configuration électronique fondamentale des halogènes se termine donc par ... p^5 dans l'ordre de remplissage de Klechkowski.

Le brome appartenant à la quatrième période, on en déduit que son nombre quantique principal le plus élevé est $n_{max} = 4$.

On en déduit la configuration électronique du brome en remplissant les orbitales atomiques (OA) dans l'ordre de la règle de Klechkowski, jusqu'à la première fin en p^5 contenant des OA de $n = 4$:



Les OA de valence du brome sont les OA $4s$ et $4p$ (OA de nombre quantique principal le plus élevé $n_{max} = 4$, toutes les autres étant complètes.

Le nombre d'oxydation (n.o.) maximal d'un élément correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence. Le brome en ayant 7 ($4s^2 4p^5$), on en déduit :

le n.o. maximal du brome est +VII.

Le nombre d'oxydation (n.o.) minimal d'un élément correspond au remplissage de ses OA de valence jusqu'à atteindre la configuration électronique du gaz noble suivant, ce qui se produit en ajoutant un seul électron ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$ est la configuration électronique du gaz noble suivant immédiatement le brome, le krypton). Donc :

le n.o. minimal du brome est - I.

4. Lorsqu'on met en présence les réactifs Br_2 et Br^- , la réaction de l'énoncé se met en place et produit Br_3^- selon :



Cette réaction conduit nécessairement, au bout d'une durée non précisée, à un état d'équilibre chimique, puisque les réactifs étant des solutés, il ne peut y avoir disparition totale de l'un d'eux.

De plus, on constate que $C_2 \gg C_1$ (rapport de 100). Par conséquent, la concentration de l'ion Br^- ne peut varier que de 1% au maximum. On est donc certain qu'à l'équilibre, on aura toujours :

$$[\text{Br}^-]_{eq} \approx 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La constante d'équilibre K°_{aq} est supérieure à 1, ce qui indique que la réaction est a priori favorable. Ceci dit, cette constante n'est pas très grande, il n'est donc pas certain que la réaction sera quasi-totale. Si on fait néanmoins cette hypothèse, alors le tableau d'avancement s'écrit :

	Br_2	+	Br^-	=	Br_3^-	$K^\circ_{aq} = 16,8$
apporté	0,0010		0,10		0	
équilibre si réaction quasi-totale	ϵ (traces)		0,10		0,0010	(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Ce bilan n'est valable que si ϵ est bien négligeable devant 0,0010.

Or, selon la loi de l'équilibre chimique, $K^\circ_{aq} = Q_{eq} = \frac{0,0010}{0,10 \times \epsilon}$, ce qui implique : $\epsilon = \frac{0,0010}{0,10 \times K^\circ_{aq}} = 6 \cdot 10^{-4}$... ce n'est pas négligeable !

On en conclut que la réaction n'est pas quasi-totale. Il faut donc rechercher l'avancement x_{eq} de la réaction à l'équilibre, en résolvant l'équation issue de la loi de l'équilibre chimique.

Tableau d'avancement :

	Br_2	+	Br^-	=	Br_3^-	$K^\circ_{aq} = 16,8$
apporté	0,0010		0,10		0	
équilibre	$0,0010 - x_{eq}$		0,10		x_{eq}	(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

La loi de l'équilibre chimique donne :

$$K^\circ_{aq} = \frac{x_{eq}}{0,10 \times (0,0010 - x_{eq})}$$

On en tire :

$$1,68 \times (0,0010 - x_{eq}) = x_{eq}$$

$$0,00168 = 2,68 x_{eq}$$

$$x_{eq} = 6,3 \cdot 10^{-4}$$

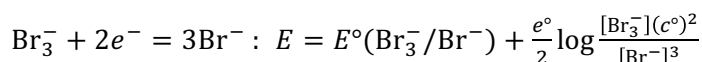
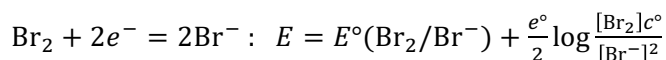
Finalement, en se limitant au chiffre des $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ compte tenu de la faible précision des données initiales, on trouve :

$$\begin{aligned} [\text{Br}_2]_{eq} &\approx 0,0004 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Br}_3^-]_{eq} &\approx 0,0006 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

5. Soit un **système à l'équilibre**, où tous les solutés Br_2 , Br^- et Br_3^- sont présents.

On applique la loi de Nernst à chacune des deux demi-équations soit, en notant $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

et $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ la concentration unitaire :



Par unicité du potentiel à l'équilibre, ces deux expressions donnent la même valeur :

$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Br}_2]c^\circ}{[\text{Br}^-]^2} = E^\circ(\text{Br}_3^-/\text{Br}^-) + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Br}_3^-](c^\circ)^2}{[\text{Br}^-]^3}$$

D'où la différence demandée :

$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) - E^\circ(\text{Br}_3^-/\text{Br}^-) = \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Br}_3^-](c^\circ)^2}{[\text{Br}^-]^3} - \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Br}_2]c^\circ}{[\text{Br}^-]^2} = \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Br}_3^-]c^\circ}{[\text{Br}_2][\text{Br}^-]}$$

L'argument du logarithme n'est autre que le quotient réactionnel de la réaction de la question précédente, égal à K°_{aq} puisqu'on a considéré un système à l'équilibre :

$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) - E^\circ(\text{Br}_3^-/\text{Br}^-) = \frac{e^\circ}{2} \log K^\circ_{aq}$$

Application numérique : $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) - E^\circ(\text{Br}_3^-/\text{Br}^-) = \frac{e^\circ}{2} \log K^\circ_{aq} = 0,04 \text{ V} > 0$

On constate ainsi que $E^\circ(\text{Br}_3^-/\text{Br}^-) \approx 1,05 \text{ V} < E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$: **l'ion Br_3^- est donc moins oxydant que le dibrome lui-même**. Cependant, la différence reste faible : la conversion d'une partie du dibrome en Br_3^- a pour but d'augmenter la solubilité totale en brome (0), sous forme Br_2 ou Br_3^- , sans changer notablement le pouvoir oxydant.

II Étude du fonctionnement de l'accumulateur

6. On détermine tout d'abord le potentiel de chaque électrode par rapport à l'ESH, en appliquant la formule de Nernst dans chaque compartiment.

Compartiment ①

Composition : $[\text{A}] = [\text{AH}_2] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; solution neutre, donc $\text{pH} = 7,0$

Demi-équation électronique : $\text{A} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{AH}_2$

$$\text{Loi de Nernst : } E_1 = E^\circ(\text{A}/\text{AH}_2) + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{A}][\text{H}^+]^2}{[\text{AH}_2](c^\circ)^2} = E^\circ(\text{A}/\text{AH}_2) - e^\circ \times \text{pH} = -0,21 \text{ V}$$

Compartiment ②

Solution constituée d'un apport de HBr à $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (acide fort, correspond à un apport de H^+ et Br^- , chacun à $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et de Br_2 à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Comme on l'a vu à la partie I, question 4, Br_2 et les ions Br^- s'associent selon : $\text{Br}_2 + \text{Br}^- = \text{Br}_3^-$. Cette fois, l'hypothèse d'une réaction quasi-totale est acceptable, surtout vue la faible précision sur les concentrations initiales dont on dispose, puisqu'en prenant à l'équilibre $[\text{Br}_3^-] \approx 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Br}^-] \approx 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on trouve $[\text{Br}_2] \approx \frac{0,5}{2,5 \times K^\circ_{aq}} \approx 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui est bien négligeable.

Demi-équation électronique la plus adaptée : $\text{Br}_3^- + 2e^- = 3\text{Br}^-$

$$\text{Loi de Nernst : } E_2 = E^\circ(\text{Br}_3^-/\text{Br}^-) + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Br}_3^-](c^\circ)^2}{[\text{Br}^-]^3} = 1,01 \text{ V}$$

On en déduit la tension à vide de la pile :

$$E_{pile} = E_2 - E_1 = 1,22 \text{ V}$$

7. Fonctionnement en décharge :

D'après la question précédente, $E_2 > E_1$: le pôle positif de la pile est le compartiment ② et le pôle négatif le compartiment ①.

Ainsi, lors du fonctionnement en décharge, les électrons sont débités dans le circuit extérieur par l'électrode ①, il s'y produit donc une **oxydation** : $\text{AH}_2 \rightarrow \text{A} + 2\text{H}^+ + 2e^-$; ① est l'**anode**.

À l'électrode ②, il se produit donc une **réduction** : $\text{Br}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{Br}^-$; ② est la **cathode**.

En additionnant ces deux demi-équations pour éliminer les électrons, on obtient le bilan de fonctionnement de l'accumulateur en **décharge** :



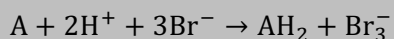
Fonctionnement en charge :

La charge consiste à inverser les réactions précédentes au moyen d'un générateur extérieur.

Ainsi, on provoque une **réduction** à l'électrode ① : $\text{A} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{AH}_2$; ① est donc maintenant la **cathode**.

À l'électrode ② on provoque l'**oxydation** : $3\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_3^- + 2e^-$; ② est l'**anode**.

Bilan de fonctionnement de l'accumulateur en charge :



8. On a établi à la question précédente que la réaction qui se déroulait en décharge était :



Étant donné la tension à vide élevée de cette pile, supérieure à 1 volt, on s'attend à une réaction quasi-totale lorsque la pile sera usée. Or la quantité initiale de AH_2 est double de celle de Br_3^- (concentration double dans des volumes identiques). Les nombres stœchiométriques des deux réactifs étant les mêmes, on en déduit que le réactif limitant est Br_3^- .

Lors de la décharge, c'est Br_3^- qui s'épuise le premier.

Composition de l'accumulateur à l'issue de la décharge complète :

On fait le bilan de la réaction de fonctionnement. Au moment où Br_3^- s'épuise, il reste la moitié du AH_2 initial, l'autre moitié ayant été transformée en A. D'où la composition du compartiment ① :

$$[\text{AH}_2] = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{A}] = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

A priori, les ions H^+ créés par la réaction ont migré au travers de la membrane et se retrouvent dans le compartiment ②, pour assurer la neutralité électrique, compte tenu des nouveaux ions Br^- qui y apparaissent. On peut donc considérer que la solution du compartiment ① est restée neutre.

On peut alors calculer le potentiel de Nernst de l'électrode ① dans l'état final :

$$E_{1,f} = E^\circ(\text{A}/\text{AH}_2) + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{A}][\text{H}^+]^2}{[\text{AH}_2](c^\circ)^2} = E^\circ(\text{A}/\text{AH}_2) - e^\circ \times \text{pH} = -0,22 \text{ V}$$

On constate que ce potentiel est quasiment le même que celui qu'avait l'électrode au départ, car ni A ni AH_2 n'ont changé d'ordre de grandeur.

Dans le compartiment ②, la quasi-totalité du brome initialement apporté est maintenant sous forme d'ions bromure, on a donc $[\text{Br}^-] = 4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dans l'état final, la tension à vide de l'accumulateur est nulle (décharge **complète**). On en déduit :

$$E_{2,f} = E_{1,f} = -0,22 \text{ V}$$

On peut donc en déduire la concentration résiduelle de Br_3^- et Br_2 , par application de la formule de Nernst aux deux couples $\text{Br}_3^-/\text{Br}^-$ et Br_2/Br^- présents à cette électrode :

$$E_{2,f} = -0,22 \text{ V} = E^\circ(\text{Br}_3^-/\text{Br}^-) + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Br}_3^-](c^\circ)^2}{[\text{Br}^-]^3} \Rightarrow [\text{Br}_3^-] \approx 6 \cdot 10^{-40} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$E_{2,f} = -0,22 \text{ V} = E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Br}_2]c^\circ}{[\text{Br}^-]^2} \Rightarrow [\text{Br}_2] \approx 7 \cdot 10^{-42} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ces concentrations résiduelles sont bien infimes. La réaction de fonctionnement a bien été quasi-totale. En conclusion :

À l'issue de la décharge complète :

- le compartiment ① contient $[AH_2] = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[A] = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et est toujours neutre ;
- le compartiment ② contient $[Br^-] = [H^+] = 4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et des traces infimes de Br_3^- et Br_2 .