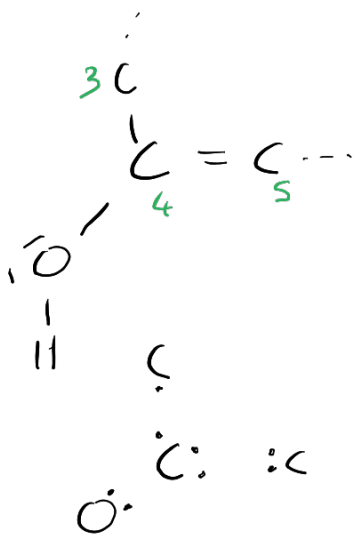


# DS n° 11 : correction

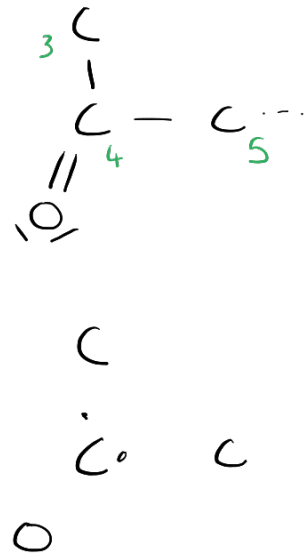
Q1. On casse dans chaque cas les liaisons en attribuant les électrons à l'atome le + électronégatif.



AscH<sub>2</sub>



Asc

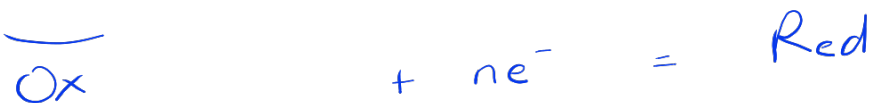
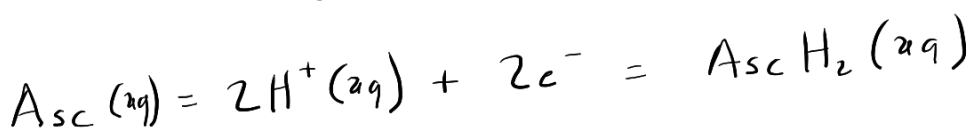


rupture des liaisons

$$n_o(C_4)_{AscH_2} = +I$$

$$n_o(C_4)_{Asc} = +II$$

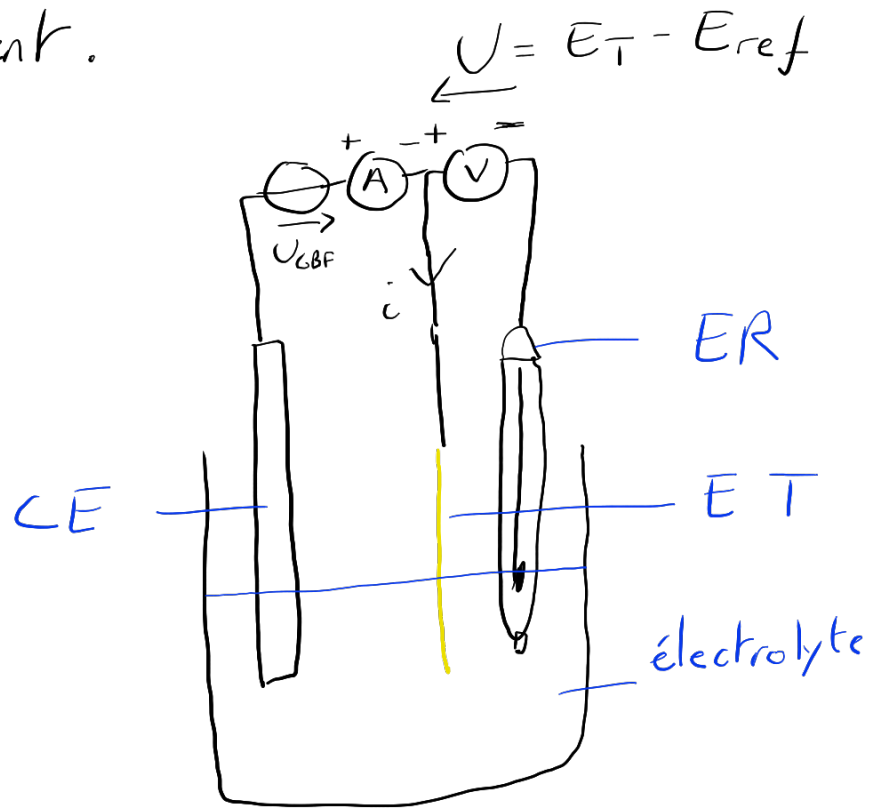
Q2. Lorsque  $n_o \rightarrow$  on obtient une espèce plus oxydante, ce qui signifierait que Asc est l'oxydant du couple et AscH<sub>2</sub> le réducteur. Ajuster la demi-équation donne :



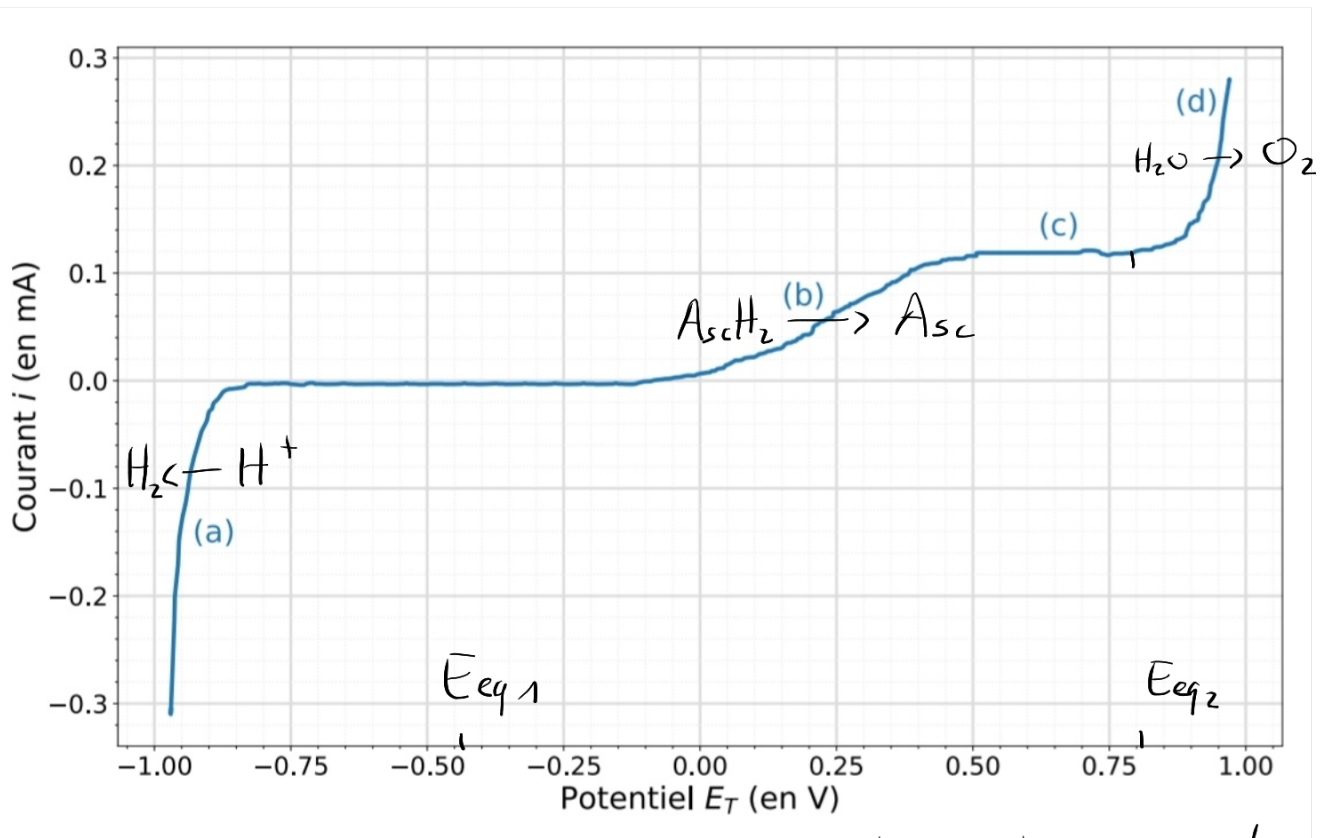
AscH<sub>2</sub>, l'acide ascorbique est donc

appelé "antioxydant" car c'est un réducteur, et donc susceptible de réagir avec un oxydant brutalement.

Q3.



Q4.



D'après ce qui a été introduit (pas de  $O_2(g)$ ), seul  $H^+$  peut se réduire en  $H_2$  ici, avec  $E_{eq} = E^0 + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left( \frac{[H^+]^2}{C^0} \right)$

$$E_{eq} = E^{\circ} - 0,06 \text{ pH} \quad \text{en V}$$

$$= 0 - 0,06 \times 7,2$$

$$= -0,43 \text{ V} \quad \text{avec visiblement}$$

un bon surpotentiel cathodique.

On attend  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$  au-delà de

$$E_{eq_2} = 1,23 \text{ V} - 0,06 \text{ pH V}$$

$$= 1,23 - 0,43 = 0,80 \text{ V}$$

On attribue donc (d) à  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ .

Par élimination (b) correspond à

$A_{sc} \text{H}_2 \rightarrow A_{sc}$ , et (c) au palier de courant dû à la vitesse limitée de diffusion du soluté  $A_{sc} \text{H}_2$  jusqu'à

l'électrode.

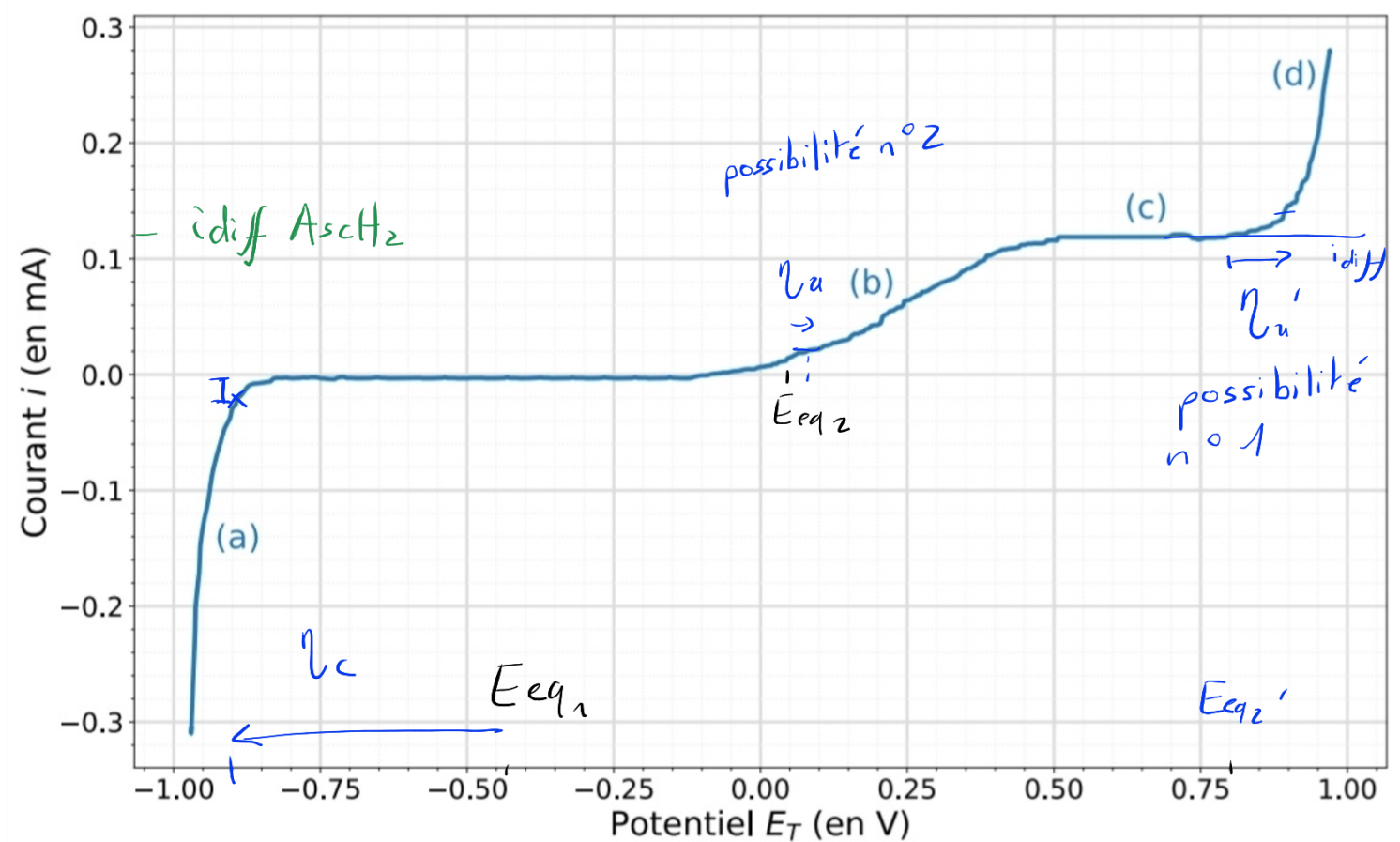
Q5. Faire ici les calculs de  $E_{eq}$  si pas fait en Q4. (2 pts) on lit

manque  $[A_{sc}]$ , probablement très faible et dur à estimer

au choix  $\eta_a = 0,1 - ? = ? \text{ V}$  pour  $A_{sc} / A_{sc} \text{H}_2$

$\eta_a' = 0,9 - 0,8 = 0,1 \text{ V}$  pour  $\text{O}_2 / \text{H}_2$  / tolérance à  $\pm 0,03 \text{ V}$

$\eta_c = -0,9 + 0,43 = -0,47 \text{ V}$



Q6. À la lecture graphique les lectures de courant de palier de diffusion se font avec une erreur relative d'environ  $\frac{0.01}{0.1} \sim 10\%$ . On négligera donc l'effet de dissolution par ajout de  $V_{aj}$  dans 50 mL.

on a donc  $[AsCH_3]_K = \frac{c_0 V_{aj}}{V_{tot}} \approx \frac{2 \times 10^{-2} \times 1 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \text{ mol/L}$

$$[AsCH_3]_K = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}.$$

Or, on s'attend à ce que le courant limite dû à la diffusion soit, d'après le cours, de la forme  $i_K = 2FA D_{AsCH_3} \times \frac{[AsCH_3]_K}{\delta}$

et donc  $i_k = \alpha [AscH_2]_k$   
 $C^k$ , en  $mA \cdot mol^{-1} \cdot L$

et  $\alpha = \frac{i_6}{[AscH_2]_6} = \frac{0,26}{4 \times 6 \times 10^{-4}} \approx 10^2 mA \cdot mol^{-1} \cdot L$   
 121  $\oplus$  précis avec  
 $V_{tot} = 56 mL$

on lit  $i_{comprimé} = 0,16 mA$  donc

$[AscH_2] = 1,6 \times 10^{-3} mol/L$ , on a donc  
 1,3

introduit une masse d'acide ascorbique

$m_1 = M_{AscH_2} n_1 = M_{AscH_2} [AscH_2] V_{electrolyte} = 1,6 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^{-2} \times$   
 1,3 176

$m_1 = 0,014 g = 14 mg$   
 11 11

donc  $m_1 = 14 mg$  de  $AscH_2$  pour 40 mg de comprimé

comprimé introduit

$m_{tot}$

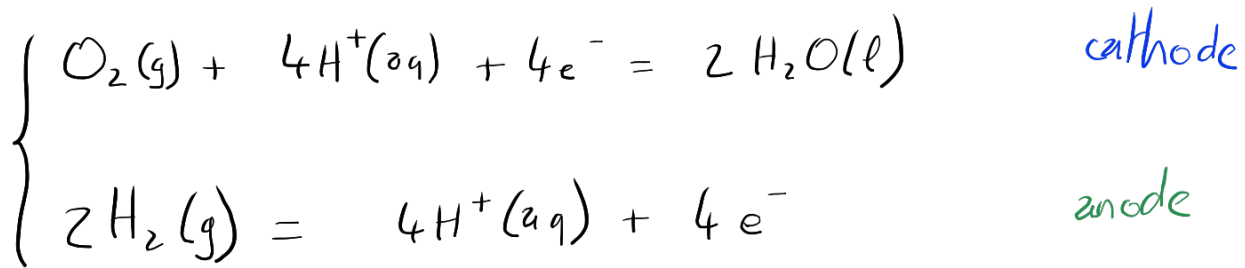
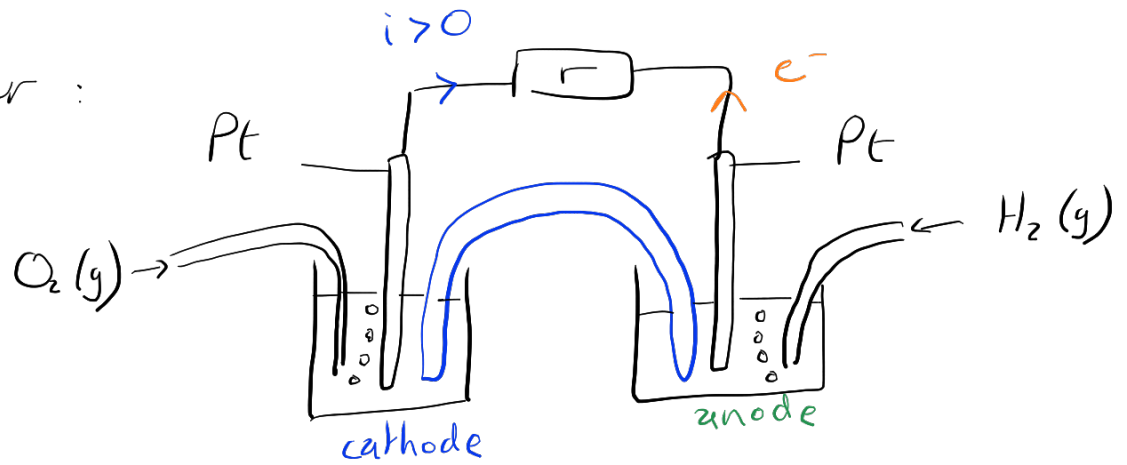
$m_{AscH_2}$

échantillon	comprimé
0,04	1,825
0,014	

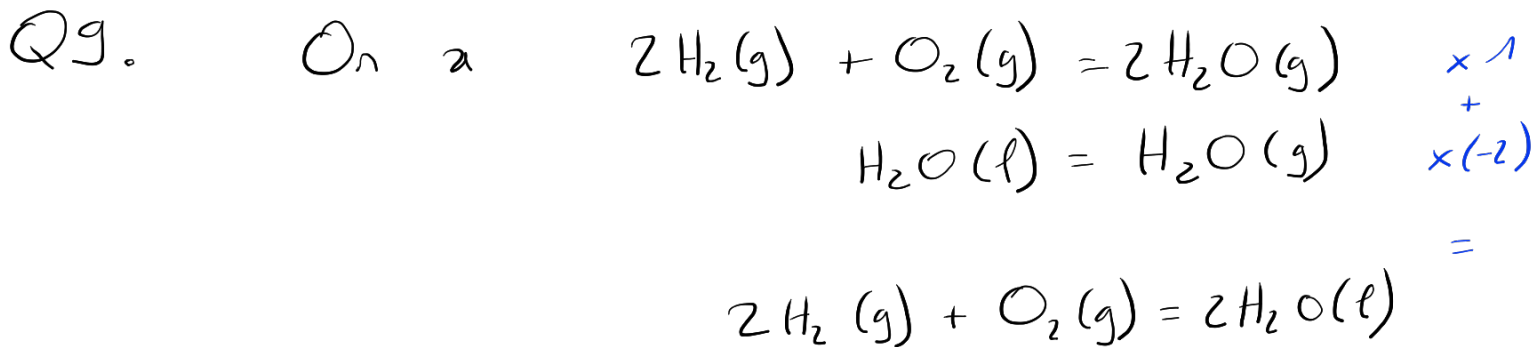
et  $m_{AscH_2 comp} = \frac{1,825 \times 0,014}{0,04} = 0,502 g$  à 10 %  
 11 d'erreur par lecture  
 0,639 g

si on est soigneux dans les A.N. la valeur obtenue corrobore la valeur annoncée.

Q7. Conseil : faire une jonct° électrolytique  
type "pont salin" pour ne pas confondre avec  
un électrolyseur :



Q8. Au global on a  $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$



et donc par loi de Hess :

$$\Delta_{\text{r}_1} G^\circ = \Delta_{\text{r}_2} G^\circ - 2 \Delta_{\text{vap}} G^\circ$$

$$\Delta_{\text{r}_1} H^\circ = \Delta_{\text{r}_2} H^\circ - 2 \Delta_{\text{vap}} H^\circ$$

$$\Delta_{\text{r}_1} S^\circ = \Delta_{\text{r}_2} S^\circ - 2 \Delta_{\text{vap}} S^\circ$$

or  $\Delta_{\text{vap}} S^\circ = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T}$  pour un chgt d'état (car réversible)

$$d'o\grave{u} \quad \Delta_{r1} H^\circ = -493 - 82 = -575 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{r1} S^\circ = -110 - 2 \times \frac{41 \times 10^3}{350} = -344 \text{ J/K/mol}$$

$$\text{donc} \quad \Delta_{r1} G^\circ = \Delta_{r1} H^\circ - T \Delta_{r1} S^\circ = -455 \text{ kJ/mol}$$

Q10. On a

$$e = e_c - e_a = \underbrace{e_c^\circ - e_a^\circ}_{\text{Nernst}} + \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{P_{O_2} P^\circ \cancel{[H^+]^4}}{P_{H_2}^2 \cancel{[H^+]^4}} \right)$$

$$= -\frac{\Delta_{r1} G^\circ}{4F}$$

Q11. On a donc  $e(T) = -\frac{\Delta_{r1} G^\circ(T)}{4F}$

or  $\Delta_{r1} G^\circ = \Delta_{r1} H^\circ - T \Delta_{r1} S^\circ$  avec

$$\Delta_{r1} H^\circ < 0 \text{ et } \Delta_{r1} S^\circ < 0, \text{ donc}$$

$$-\Delta_{r1} G^\circ \text{ décroît lorsque } T \text{ augmente,}$$

donc  $e(T) \searrow$  si  $T \nearrow$

Q12. Appliquons le 1er ppe de la thermodynamique à la cellule électrochimique dans le référentiel du laboratoire. On a :

$$dU = \delta W_e + \delta W_{\text{press}} + \delta Q$$

$$dH = \delta W_e + \delta Q \quad \text{et} \quad dG = dH - d(TS)$$

donc  $dG = \delta W_e + \delta Q - d(TS)$

d'où  $dG = \delta W_e + \delta Q \underbrace{- dT S - T dS}_{dT=0, \text{ transformat}^\circ \text{ iso } T}$

Par applicat<sup>o</sup> du 2<sup>ème</sup> ppe à la cellule électrochimique on a  $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{cr}$ .

Pour un fonctionnement réversible  $\delta S_{cr} = 0$

d'où : 
$$\begin{cases} dH = \delta W_e + \delta Q \\ dG = \delta W_e \end{cases} \quad \text{et donc :}$$

$$\eta = \frac{dG}{dH}$$

Q13. Pour une transformation isoT et isoP

on a  $dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi$   
 $\underline{dT=0}$   $\underline{dP=0}$

donc  $dG = \Delta_{r1} G d\xi$

de même,  $dH = \Delta_{r1} H d\xi$

Puisqu'ici  $P = P^\circ$ ,  $\Delta_{r1} H(P, T) = \Delta_{r1} H(P^\circ, T) \approx \Delta_{r1} H^\circ(T)$ , comme introduit au ch. 16.

De plus, on a  $e = e_c^\circ - e_a^\circ$  ici puisque

$P_{H_2} = P_{O_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$ , donc  $\Delta_{r1} G^\circ = \Delta_{r1} G$ .

On en déduit que  $\eta = \frac{\Delta_{r1} G}{\Delta_{r1} H} = \frac{\Delta_{r1} G^\circ}{\Delta_{r1} H^\circ}$

Q14.  $\eta = \frac{-455}{-575} = 79 \%$



Q15. On en déduit en premier lieu le courant devant circuler :  $i = \frac{P_e}{U}$

Or, une charge  $dq = 4e N_A d\xi$  circule pour un avancement  $d\xi$  de la réaction. on a

donc  $\frac{d\xi}{dt} = \frac{P_e}{4e N_A U}$ . 2 moles de  $H_2$  sont consommées pour  $\xi = 1$  mole, on a donc  
( $dn_{H_2} = -2 d\xi$ )

pour une durée  $\Delta t = 1h$ :

$$\Delta n_{H_2} = - n_{H_2 \text{ consommé}} = - \frac{P_e \Delta t}{2e N_A U}$$

et  $\frac{P_{H_2} V_{H_2}}{RT} = \frac{P_e \Delta t}{2e N_A U}$  d'où

$$V_{H_2} = \frac{P_e \Delta t R T}{2 P_{H_2} e N_A U} = 46,5 \text{ m}^3 \Rightarrow \text{impose clairement}$$

un stockage haute pression / densité pour un usage automobile.

Q16.  $\eta = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} = 1 - T \frac{\Delta_r S^\circ}{\Delta_r H^\circ}$  or

$\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  ne dépendent pas de  $T$  par hypothèse. On a donc, sachant

$\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r H^\circ$  du même signe,  $\eta \rightarrow$  si  $T \uparrow$ .

Le problème est que cette transform<sup>°</sup> est exothermique, donc la pile à combustible

s'échauffera au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, et le rendement s'en trouvera alors d'autant diminué. Cela impose un refroidissement soutenu de la pile à combustible,  $\eta$  atteignant 0

pour  $T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = 1672 \text{ K}.$