

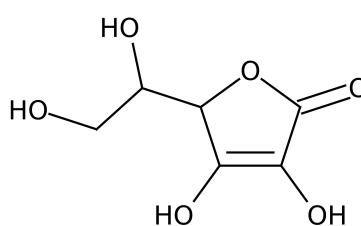
Durée : 2 h 00. Calculatrice en mode examen autorisée, il est possible de rendre l'énoncé avec votre copie. Un barème indicatif est indiqué pour chaque problème. On veillera à encadrer les résultats et à justifier toute affirmation.

I - Étude du principe de la détection électrochimique

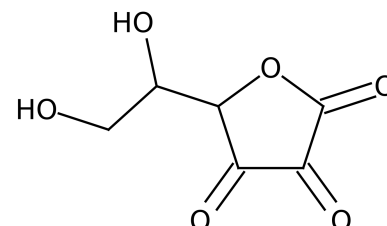
(50% des pts)

L'utilisation d'électrodes fonctionnalisées permet de détecter la présence d'entités chimiques très spécifiques, comme un virus en particulier.

On étudie ici ce principe pour le dosage de l'acide ascorbique (vitamine C) contenu dans un comprimé.



Acide ascorbique (AscH_2)



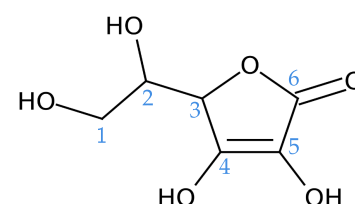
Acide déshydroascorbique (Asc)

On numérote ci-contre les atomes de carbone de l'acide déshydroascorbique (Asc).

Q1. Déterminer le nombre d'oxydation du carbone n°4 dans l'acide déshydroascorbique (Asc), puis dans l'acide ascorbique (AscH_2).

L'acide ascorbique (AscH_2) est un additif alimentaire qualifié d'antioxydant.

Q2. Ajuster la demi-équation associée à ce couple oxydant-réducteur, puis justifier cette appellation d'"antioxydant" pour AscH_2 .



a. Tracé de la courbe courant-potentiel complète

On trace la courbe courant-potentiel suivante en utilisant :

- Électrode de travail : fil d'or
- Contre-électrode : plaque d'acier inoxydable
- Électrode de référence : AgCl/Ag
- Électrolyte : solution tampon de $\text{pH} = 7,2$, contenant une pointe de spatule d'acide ascorbique AscH_2 , sans dioxygène dissous.

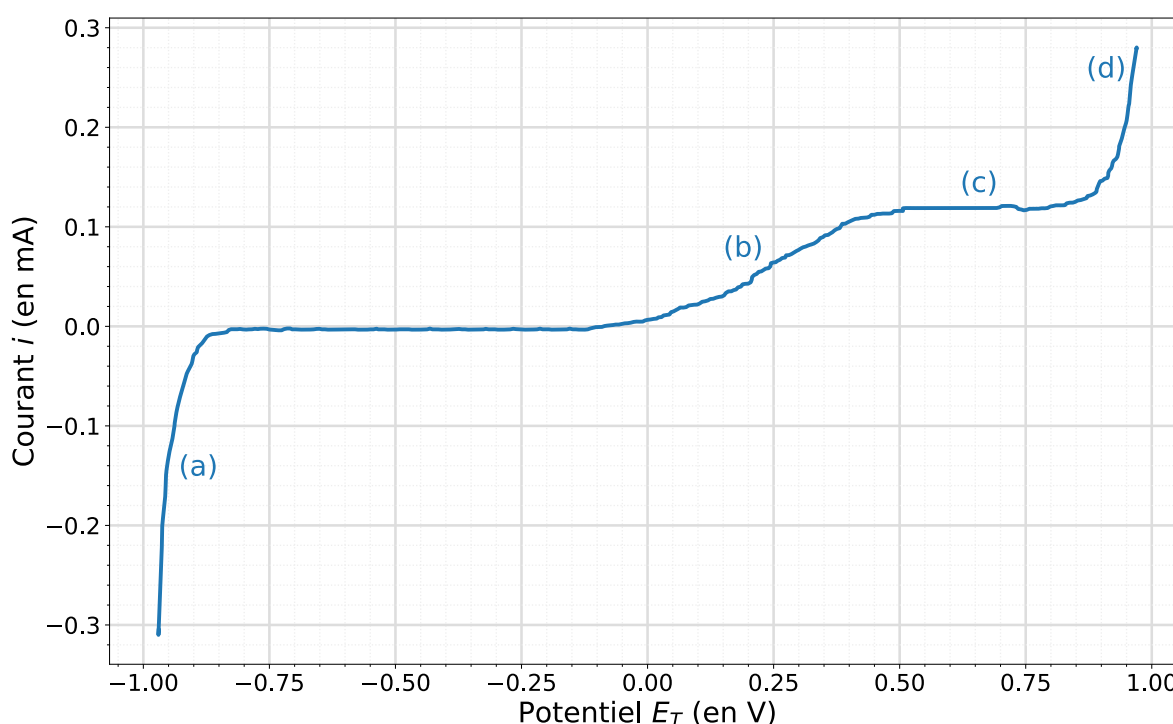


Fig. 1 – Courbe courant(potentiel) pour la solution d'acide ascorbique sur électrode de travail en or.



Q3. Réaliser un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour tracer la courbe courant-potentiel complète représentée sur la figure 1.

On donne :

Couple oxydant / réducteur	O ₂ (g) / H ₂ O (ℓ)	Asc (aq) / AscH ₂ (aq)	H ⁺ (aq) / H ₂ (g)
Potentiel standard à 298 K E° (en V)	1,23	0,48	0,00

Q4. Expliquer l'allure de la courbe de la figure 1 en détaillant les phénomènes électrochimiques se produisant aux endroits de cette courbe repérés par les lettres (a), (b), (c) et (d).

On pose arbitrairement $i_s = 0,02$ mA. On donne de plus $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $\frac{RT}{F} \ln(10) \simeq 0,06 \text{ V}$ à 298 K, et la masse molaire de l'acide ascorbique $M_{\text{AscH}_2} = 176 \text{ g.mol}^{-1}$.

Q5. Lire graphiquement le surpotentiel cathodique $\eta_c(i_s)$ du couple H⁺ (aq) / H₂ (g) et le surpotentiel anodique $\eta_a(i_s)$ du couple O₂ (g) / H₂O (ℓ), en détaillant votre raisonnement et vos éventuels calculs.

b. Détermination de la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé

On conserve le montage de la question 3, dans 50 mL d'électrolyte à pH = 7,2, mais initialement sans acide ascorbique AscH₂. On peut alors enregistrer la courbe courant potentiel en balayant $E_T \in [-0,1; 0,6] \text{ V}$. Ensuite, on ajoute 1 mL d'une solution d'acide ascorbique AscH₂ de concentration molaire 20 mmol.L⁻¹, et enregistre à nouveau la courbe courant potentiel que l'on superpose à la précédente. On réitère ces opérations jusqu'à ce que le volume total de solution d'acide ascorbique ajouté V_{aj} soit de 6 mL, on obtient alors les courbes de la figure 2. La variation des quantités de matière dans le milieu réactionnel due au tracé de la courbe courant-potentiel est complètement négligeable.

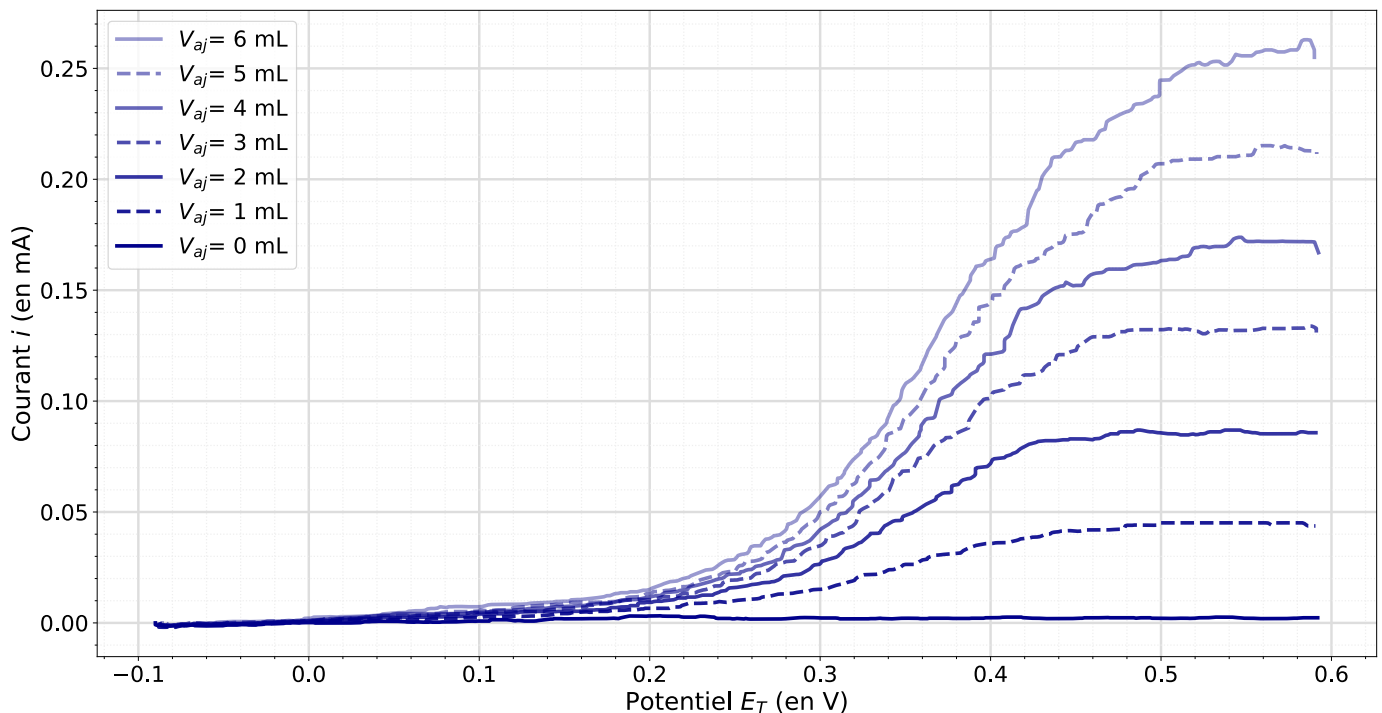


Fig. 2 – Courbes courant(potentiel) lors d'ajouts d'acide ascorbique.

Un comprimé commercial contenant de la vitamine C affirme sur son emballage contenir 500 mg d'acide ascorbique dans un comprimé dont on mesure la masse totale $m_c = 1,825 \text{ g}$. On broie un comprimé, puis on ajoute $m_0 = 40 \text{ mg}$ du comprimé broyé dans 50 mL d'électrolyte à pH = 7,2 (électrolyte ne contenant initialement pas d'acide ascorbique). On obtient alors la courbe courant potentiel suivante :

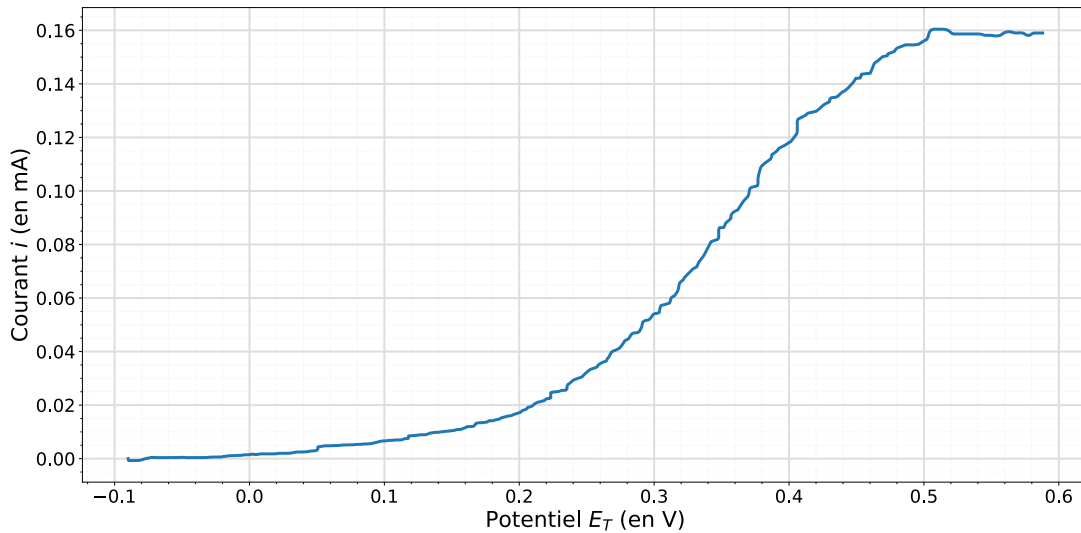


Fig. 3 – Courbe courant(potentiel) pour l'électrolyte + échantillon du comprimé.

La question est ouverte donc la démarche suivie devra être clairement explicitée. Toute démarche engagée, même non aboutie, et toute prise d'initiative pertinente seront valorisées.

Q6. Les données de l'emballage sont-elles en accord avec ce dosage ?

II - Rendement d'une pile à combustible

(50% des pts)

La pile à combustible est envisagée comme alternative aux combustibles fossiles, en réalisant la combustion de dihydrogène pouvant être produit à l'aide d'énergie et ressources renouvelables. On considère une cellule électrochimique composée de deux compartiments contenant chacun une électrode en platine plongeant dans un électrolyte acide de $\text{pH} = 0$. Les compartiments sont séparés par une jonction électrolytique de résistance électrique quasi-nulle. L'un des compartiments est alimenté en continu par du dihydrogène, et l'autre par du dioxygène, la réaction produisant au global de l'eau **liquide**.

Q7. Faire un schéma de principe de la pile à combustible décrite ci-dessus en indiquant le nom de chaque électrode ainsi que la réaction dont elle est le siège. On précisera le sens d'orientation du courant pour qu'il soit positif, et le sens de circulation des électrons.

Q8. Déterminer la réaction globale de fonctionnement de la pile, en prenant un coefficient stœchiométrique égal à -1 pour le dioxygène. On note cette réaction (1).

Pour la réaction (2) :



on a $\Delta_{r2}H^\circ = -493 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_{r2}S^\circ = -110 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ces deux grandeurs étant supposées indépendantes de la température. L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau est supposée elle aussi indépendante de la température et égale à $\Delta_{\text{vap}}H = 41 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On rappelle qu'une vaporisation est une transformation réversible, et on indique que la loi de Hess est toujours valable pour des fonctions d'état $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$.

Q9. En déduire, en détaillant votre raisonnement, que la valeur numérique de $\Delta_{r1}G^\circ$ à 350 K est d'environ -455 kJ/mol.

On considère $\Delta_{r1}S^\circ$ également indépendant de la température pour la suite. On rappelle que $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ et $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Q10. Exprimer la tension à vide e de la pile en fonction de $\Delta_{r1}G^\circ$, de la température T et des pressions partielles P_{H_2} et P_{O_2} d'alimentation en gaz des électrodes.



Pour la fin du problème on se place dans le cas où $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$.

Q11. Indiquer, en justifiant votre approche, si $e^\circ(T)$ est une fonction croissante ou décroissante de la température.

Le rendement thermodynamique η de la pile est défini comme le rapport de l'énergie électrique δW_e échangée sur l'énergie totale échangée, chacune comptée positive lorsque reçue par la cellule électrochimique de la part du milieu extérieur :

$$\eta = \frac{\delta W_e}{\delta W_e + \delta Q}$$

Q12. Dans des conditions de fonctionnement réversible isotherme et isobare à $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$, exprimer η en fonction de dH et dG les variations d'enthalpie et d'enthalpie libre de la cellule électrochimique.

Q13. En déduire l'expression de η en fonction de $\Delta_{r1}G^\circ$ et de $\Delta_{r1}H^\circ$.

Q14. Déterminer la valeur numérique de η pour $T = 350 \text{ K}$.

On considère un ensemble de piles délivrant une tension constante $U = 0,7 \text{ V}$, à $T = 350 \text{ K}$ et $P = P^\circ$, afin de fournir une puissance électrique $P_e = 60 \text{ kW}$.

Q15. Déterminer la valeur du volume de dihydrogène à pression partielle de 1 bar consommé pour 1 heure de fonctionnement.

Q16. Indiquer, en justifiant votre approche, si $\eta(T)$ est une fonction croissante ou décroissante de la température. Quelle contrainte technique cela soulève-t-il ?