

EPREUVE : Electrochimie – 2h

**Remarque préalable : les calculatrices sont interdites. A chaque fois que nécessaire, vous présenterez donc les calculs numériques sans les exécuter.**

**I- Force ionique (/5)**

On considère une solution aqueuse à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> en NaOH.

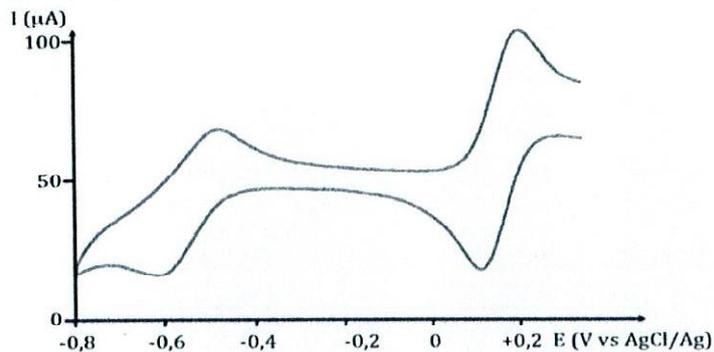
- 1- Que représente la force ionique d'une solution?
- 2- Calculer la force ionique de la solution de soude.
- 3- Calculer les coefficients d'activité des ions présents. On utilisera la formule de Debye et Hückel simplifiée.
- 4- A la solution précédente, on ajoute une solution concentrée d'HCl pour amener le pH de la solution à 2.
  - a- Calculer la concentration de toutes les espèces présentes. On négligera l'effet de dilution.
  - b- Calculer la force ionique de cette solution, puis les coefficients d'activité des ions présents. On utilisera la formule de Debye et Hückel simplifiée.

**II- (/4)** Considérons une solution électrolytique aqueuse, non agitée, contenant de la p-dihydroquinone (H<sub>2</sub>Q) susceptible de s'oxyder en p-benzoquinone (BQ) à la surface d'une électrode de travail.

Sur un graphe, représenter le profil des concentrations C<sub>H<sub>2</sub>Q</sub> et C<sub>BQ</sub> des deux espèces en fonction de la distance à l'électrode de travail, et leur évolution avec le temps.

**Justifier en détails les phénomènes qui ont lieu.**

**III- Voltammétrie cyclique (/3)**



- 1- A partir du voltammogramme cyclique ci-dessus obtenu avec une solution, non agitée, contenant du ferrocène à  $3 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> (signal compris entre 0 et +0,3 V) et une quinone substituée (signal

compris entre -0,7 et -0,4 V) déterminer le potentiel standard de réduction du couple ferrocène/ferricinium par rapport à l'électrode normale à hydrogène?

2- Sachant que les quinones se réduisent en échangeant deux électrons, déterminer la concentration en quinone de cette solution.

Donnée :  $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag})_{\text{ENH}} = +0,22 \text{ V}$

### III- Conductivité (/8)

On dispose d'une solution aqueuse de nitrate d'argent.

1- Rappeler la relation entre la conductivité  $\sigma$ , la concentration molaire  $C$  et les conductivités molaires ioniques  $\lambda$ .

2- Exprimer la conductivité molaire limite du nitrate d'argent.

3- Calculer la conductivité d'une solution A de nitrate d'argent à  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

4- Calculer la concentration molaire d'une solution aqueuse de nitrate d'argent ayant une conductivité de  $13,3 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ .

5- Comment varie, qualitativement, la conductivité de la solution A si l'on y ajoute de l'acide chlorhydrique? Expliquer.

6- Comment varie, qualitativement, la conductivité de la solution A si l'on y ajoute du chlorure de sodium?

7- Calculer la conductivité de la solution si l'on ajoute du chlorure de sodium ( $[\text{NaCl}]$ ) à la solution A dans les trois cas suivants :

a)  $[\text{NaCl}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b)  $[\text{NaCl}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c)  $[\text{NaCl}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

8- Tracer la courbe  $\sigma = f([\text{NaCl}]$

Données : à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 6,19 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7,14 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,01 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda^\circ(\text{H}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,04 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $K_S(\text{AgCl}) \approx 10^{-10}$