

**EPREUVE : Electrochimie – 2h**

**Remarque préalable : vous veillerez à justifier toutes vos réponses. Il sera tenu compte de la qualité de la rédaction.**

**I- Solubilité, force ionique et conduction ionique (/6)**

**A-** La conductivité spécifique d'une solution saturée de sulfate de baryum à 25°C est  $2,9 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ .

1- Ecrire l'équilibre de dissolution du sulfate de baryum.

2- Calculer le nombre de grammes de sulfate de baryum qui se dissolvent dans un litre d'eau à 25°C.

3- Donner, sans calcul, l'activité des ions présents ? Justifier.

**B-** Considérons maintenant, toujours à 25°C, une solution de chlorure de baryum préparée par dilution au millième d'une solution saturée de chlorure de baryum.

1- Calculer la concentration des ions présents.

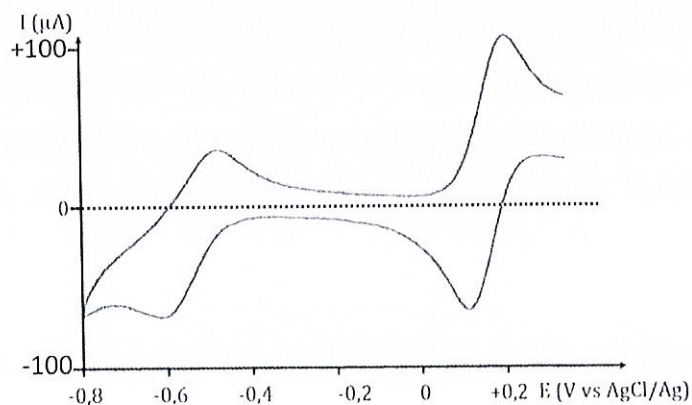
2- Calculer la force ionique de cette solution.

**Données à 25°C :**  $\lambda_{\text{Ba}^{2+}}^{\circ} = 127 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = 160 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ,  $S_{\text{BaCl}_2} = 360 \text{ g.L}^{-1}$ .

$M_{\text{Ba}} = 137,33 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{S}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{\text{Cl}} = 35,45 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**II- Voltampérométrie cyclique (/11)**

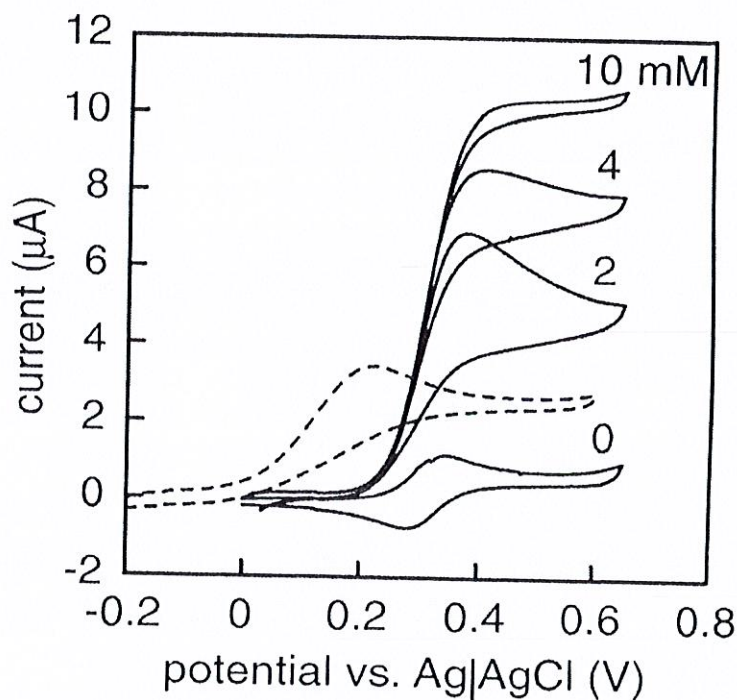
Sur le voltampérogramme cyclique ci-dessous, obtenu sans agitation, le signal visible entre -0,4 et -0,8 V est associé à une benzoquinone substituée, que l'on notera BQ, et dont la forme réduite est la dihydroquinone notée H<sub>2</sub>Q. Le second signal est celui dû à la présence en solution de ferrocène. Toutes les espèces sont en solution.



- 1- Pour le couple BQ/H<sub>2</sub>Q, donnez les réactions redox qui ont lieu lorsque I est négatif et lorsque I est positif.
- 2- Quel est le potentiel standard de réduction du couple BQ/H<sub>2</sub>Q, par rapport à l'électrode normale à hydrogène ?
- 3- Quel est le potentiel standard de réduction du couple qui implique le ferrocène.
- 4- Expliquer pourquoi lors du balayage du potentiel vers les valeurs positives le courant passe par un maximum (discuter par exemple du signal associé au ferrocène).
- 5- De quels paramètres dépend le courant de pic ?
- 6- Si la concentration C<sub>FC</sub> en ferrocène est de 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, quelle est la concentration en benzoquinone dans la solution ?

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

### III- Dosage du glucose par voltampérométrie cyclique (/3)



Voltampérogramme cyclique de l'acide ferrocène carboxylique (FCA, 0,2 mM) dans une solution d'électrolyte (pH = 7, tampon phosphate), avec une électrode de carbone vitreux comme électrode de référence, en présence de glucose oxydase (GOx) et de glucose à différentes concentrations (0-10 mM) . Réf. T. Kohma et al. Taureau. Chim. Soc. Jpn, 80, 15, 2007.

Expliquez les différences entre les voltamogrammes obtenus sans glucose et avec glucose.