

Electrochimie

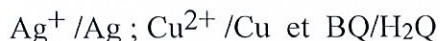
Remarque : pour l'ensemble des questions, vous justifierez vos réponses et définirez tous les paramètres utilisés. **Il sera tenu compte de la qualité de la rédaction.**

I- Généralités (/3)

Donner deux raisons pour lesquelles, lors d'expériences de chronoampérométrie ou de voltampérométrie cyclique, la concentration en électrolyte doit être largement supérieure à celle de l'espèce redox à analyser.

II- Réactions redox en solution (/8)

1- Ecrire les demi-équations redox des couples suivants :



2- On dispose d'une solution aqueuse contenant des ions Ag^+ et Cu^{2+} au contact des métaux Ag et Cu. Quelle réaction peut se produire entre ces quatre constituants ? Indiquer le sens spontané d'évolution de cette réaction.

3- Proposer un montage permettant de montrer que cette réaction a lieu et d'en mesurer un paramètre électrochimique que l'on exprimera.

4- Quelle est la valeur du potentiel standard de réduction du couple $\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{KCl}$ saturée par rapport au couple Ag^+/Ag ?

Données : $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V/ENH}$, $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V/ENH}$, $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{KCl saturée})$
 $= + 0.22 \text{ V/ENH}$

III- Conductivité (/9)

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

- 1- Rappeler la relation entre la conductivité ionique σ de la solution, les concentrations molaires C_i et les conductivités molaires ioniques λ_i des différentes espèces i .
- 2- Calculer la conductivité ionique molaire limite du nitrate d'argent à 25°C.
- 3- Calculer la conductivité ionique σ d'une solution S_1 de nitrate d'argent à $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C.
- 4- Comment varie, qualitativement, la conductivité ionique σ de la solution S_1 si l'on ajoute du chlorure de sodium en faible quantité à cette solution? Expliquer.
- 5- Comment varie, qualitativement, la conductivité ionique σ de la solution S_1 si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique en faible quantité à cette solution? Expliquer.
- 6- Calculer la conductivité ionique de la solution si l'on ajoute du chlorure de sodium ($[\text{NaCl}]_{\text{ajouté}}$) à cette solution S_1 dans les trois cas suivants. On négligera la dilution.
 - a) $[\text{NaCl}]_{\text{ajouté}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - b) $[\text{NaCl}]_{\text{ajouté}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - c) $[\text{NaCl}]_{\text{ajouté}} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 7- Tracer la courbe $\sigma = f([\text{NaCl}]_{\text{ajouté}})$

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