

Licence Professionnelle (BPLB)  
Epreuve d'Electrochimie (Decembre 2003)

Durée 2 heures

Exercice 1 :

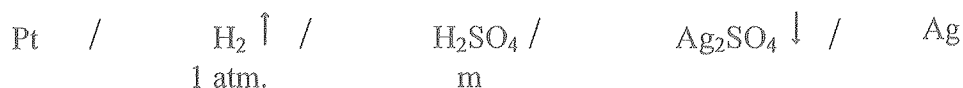
La conductivité spécifique d'une solution saturée de sulfate de baryum à 25°C est  $3,00 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ . A la même température la conductivité ionique limite des ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  est :  
 $\lambda^\circ_{\text{Ba}^{2+}} = 127,28 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ mol}^{-1}$      $\lambda^\circ_{\text{SO}_4^{2-}} = 160,00 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

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

Donnée : Masse molaire de  $\text{BaSO}_4 = 233,5 \text{ g mol}^{-1}$

Exercice 2 :

On considère la pile suivante :



- a) Ecrire les réactions qui se produisent aux électrodes et la réaction globale.
- b) Calculer la force électromotrice de la pile si  $m = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . On assimilera dans ce cas activité et concentration.
- c) En sachant que  $m = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , calculer la valeur de la force électromotrice en tenant compte des activités.
- d) calculer le produit de solubilité du sulfate d'argent.

Données :  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .  
 $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$   
 $E^\circ_{\text{Ag}_2\text{SO}_4 / \text{Ag}} = 0,627 \text{ V}$   
 $T = 298^\circ \text{ K}$   
 $E^\circ_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = 0,799 \text{ V}$

## Problème:

Soit le système oxydo-réducteur:



I- La solution contient les deux espèces à la concentration de 0,1 mole/l dans l'eau à  $\text{pH} = 2$ . L'électrode indicatrice est une électrode immobile de platine de faible surface. Les conditions sont telles que le transfert de masse est sans influence ( agitation très efficace ).

I-1 Répertorier les réactions électrochimiques possibles. Calculer les potentiels d'équilibre et tracer la courbe intensité-potentiel correspondante.

On rappelle:  $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 1,23 \text{ V ENH}$  et  $E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V ENH}$

I-2 Ecrire pour le système redox considéré l'expressions de la densité de courant  $j$  en fonction du potentiel (on appellera  $k^0$  la constante de vitesse intrinsèque de transfert de charge).

Que devient cette expression en fonction du courant d'échange  $j_0$  et de la surtension  $\eta$  ?

I-3 Décrire et tracer la courbe intensité-potentiel lorsque la solution ne contient que  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ .

II- l'électrode indicatrice est une électrode disque tournante de platine de faible surface pour que les conditions de l'état stationnaire soient respectées. La réaction électrochimique du système redox étudié est rapide et les conditions sont telles que le processus est limité par la diffusion ( ajout d'un électrolyte indifférent).

II-1 Donner l'équation de la courbe intensité-potentiel à l'état stationnaire dans le cas d'une solution de  $\text{Fe(CN)}_6^{4-} 10^{-3} \text{ M}$  et  $\text{Fe(CN)}_6^{3-} 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Traçer cette courbe avec précision et calculer ses caractéristiques ( $i_{dc}$ ,  $i_{da}$ ,  $E_{1/2}$ ,  $E_{eq}$ ).

On donne:

$$k_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}} = k_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} = 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$$

avec  $k_j = nFAm_j$  où  $m_j$  est la constante de transfert de masse.

II-2 Que devient l'équation de la courbe intensité-potentiel lorsque la solution ne contient que  $\text{Fe(CN)}_6^{4-} 10^{-3} \text{ M}$  ?

Traçer la courbe correspondante (en la superposant à celle du mélange).

**Licence Professionnelle**  
Industries Chimiques et Pharmaceutique  
Méthodes Electrochimiques d'Analyse. Durée 1 H

Soit le système:



où  $\text{AgY}^{3-}$  désigne un complexe de  $\text{Ag}^+$  avec l'EDTA (ou complexon)  $\text{Y}^{4-}$ .



$\text{Y}^{4-}$  n'est pas électroactif.

Soit  $E^0 = 0,80 \text{ V}$  le potentiel du couple supposé rapide  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . Calculer le potentiel du couple  $\text{AgY}^{3-}/\text{Y}^{4-}$ .

On utilise une électrode de  $\text{Ag}$  de faible surface dans des conditions où l'état stationnaire est respecté et où le processus est limité par la diffusion.

Ecrire l'équation de la courbe  $i = f(E)$  et la représenter en précisant les limites du domaine d'électroactivité lorsque:

- la solution contient  $\text{AgY}^{3-}$  et  $\text{Y}^{4-}$  en concentration égale.
- la solution contient  $\text{AgY}^{3-}$  seul.
- la solution contient  $\text{Y}^{4-}$  seul.

Epreuve d'Electrochimie (Session novembre 2004)

Durée : 1 heure

## Exercice 1 :

Le produit de solubilité du sulfate de baryum à 25°C est  $0,916 \cdot 10^{-10}$ .

Calculer la solubilité du sulfate de baryum (en mol L<sup>-1</sup>) dans une solution 0,01 M de sulfate d'ammonium à la température de 25°C.

Effectuer le calcul :

- sans tenir compte des activités.
- à l'aide des activités (I étant la force ionique de la solution)

On donne :

I	$\gamma_{\pm}$
0,0001	0,95
0,0005	0,90
0,001	0,86
0,002	0,81
0,005	0,72

## Exercice 2 :

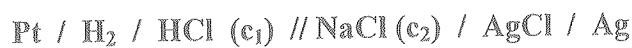
Soit à calculer la constante d'équilibre K de la réaction suivante :



Quelle pile faut-il monter pour calculer K à partir des valeurs des forces électromotrices mesurées? Justifier votre choix.

## Exercice 3 :

On considère la pile suivante :



L'eau est le solvant et  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ . On assimilera activité et concentration.

Données :  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$

$$c_1 = c_2 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$$

Montrer que la force électromotrice  $E_1$  de cette pile peut s'exprimer par :

$$E_1 = E^\circ_{\text{ox/red}} - \frac{RT}{F} \ln c_1 \cdot c_2$$

Calculer  $E^\circ_{\text{ox/red}}$  à 25°C sachant que  $E_1 = 0,587 \text{ V}$ .

En déduire la valeur du produit de solubilité de AgCl.

Licence Professionnelle  
Industries Chimiques et Pharmaceutique  
Méthodes Electrochimiques d'Analyse. Durée 1 H

Soit le système oxydo-réducteur  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag} \downarrow$

I On considère une cellule d'électrolyse à deux électrodes d'argent de faible surface contenant une solution aqueuse à  $\text{pH} = 6$  de nitrate d'argent de concentration  $C = 0,25 \text{ M.l}^{-1}$ . Les conditions sont telles que le transfert de masse ne limite pas le courant (courant faible et agitation efficace).

I-1 Faire l'inventaire des réactions anodiques et cathodiques susceptibles de se produire et calculer les potentiels standard apparents des couples redox à  $\text{pH} = 6$  (les pressions gazeuses seront prises égales à un bar).

I-2 Schématiser les courbes intensité-potential correspondantes en admettant que  $j$  peut atteindre  $10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ .

I-3 Que se passe-t-il à l'anode et à la cathode si on applique une différence de potentiel faible. Tracer la courbe intensité-potential résultante observable et calculer le potentiel d'équilibre.

II On effectue le tracé de la courbe intensité-potential sur une électrode tournante d'argent dans une solution de nitrate d'argent à la concentration  $C = 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$  à  $\text{pH} = 6$  et contenant  $\text{KNO}_3$  comme électrolyte support. Les conditions sont telles que le régime de diffusion est stationnaire.

II-1 Décrire et tracer la courbe intensité-potential obtenue.

II-2 Donner l'équation de la vague du système  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , son potentiel d'équilibre et son potentiel de demi-vague.

Données

$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V (ENH)}$$

$$E^0_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2} = 0,94 \text{ V (ENH)}$$

$$E^0_{\text{K}^+/\text{K}} = -2,92 \text{ V (ENH)}$$

$$E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V (ENH)}$$

$$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 \text{ V (ENH)}$$

Les systèmes sont supposés rapides sauf celui de l'oxygène pour lequel la surtension de dégagement de  $\text{O}_2$  est voisine de:

$$\eta_{\text{O}_2} = 0,10 - 0,12 \log |j| \text{ sur l'argent}$$

$\eta$  en V et  $j$  en  $\text{A/cm}^2$

## Epreuve d'Electrochimie (Session 2 décembre 2005)

Durée : 1 heure

## Exercice 1 :

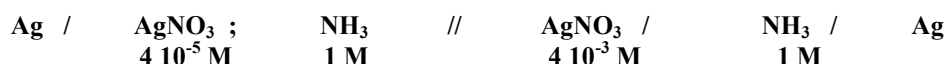
Calculer la force ionique d'une solution obtenue en mélangeant  $50 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  et  $75 \text{ cm}^3$  de sulfate de sodium à  $0,71 \text{ gramme de sel par litre}$ .

Déterminer l'activité moyenne du sulfate de sodium dans cette solution.

Données : masse atomique Na = 23 ; S = 32 ; O = 16

## Exercice 2 :

On considère à  $25^\circ\text{C}$  les deux piles de concentration suivantes :

Pile  $P_1$ Pile  $P_2$ 

- Ecrire les réactions aux électrodes ainsi que la réaction globale de la pile  $P_1$  en considérant qu'un complexe  $\text{Ag}_n(\text{NH}_3)_p^{n+}$  est formé dans les deux compartiments.
- Exprimer la valeur de la force électromotrice  $E_1$  de cette pile  $P_1$  en fonction de  $n$ .
- Exprimer la valeur de la force électromotrice  $E_2$  de la pile  $P_2$  en fonction de  $p$  et de  $n$ .
- A  $25^\circ\text{C}$  les forces électromotrices  $E_1$  et  $E_2$  des deux piles sont les mêmes et égales à  $0,120 \text{ V}$ . En déduire la formule du complexe  $\text{Ag}_n(\text{NH}_3)_p^{n+}$ .

On assimilera activités et concentrations.

Données :  $2,3 \text{ RT/F} = 0,06$

**Licence Professionnelle**  
Industries Chimiques et Pharmaceutiques  
Méthodes Electrochimiques d'Analyse. Durée 1 H

**I - Electrolyse d'une solution de sulfate de cuivre**

On considère une cellule d'électrolyse contenant une solution acide (acide sulfurique pH = 1) de sulfate de cuivre  $0,5 \text{ M.l}^{-1}$ . Les électrodes sont en platine. Les conditions sont telles que le transfert de masse ne limite pas le courant (courant faible et agitation efficace).

Les surtensions du dioxygène et du dihydrogène sur le platine sont :

$$\eta_{\text{O}_2} = 0,86 + 0,12 \log j$$

$$\eta_{\text{H}_2} = -0,42 - 0,12 \log |j|$$

$\eta$  est en V et  $j$  en  $\text{A/cm}^2$

La surtension de dépôt de cuivre sera négligée (système rapide).

Les potentiels standard à  $25^\circ\text{C}$  et à pH = 0 sont :

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = 0,34 \text{ V (ENH)}$$

$$E^\circ_{\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V (ENH)}$$

$$E^\circ_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = 0,00 \text{ V (ENH)}$$

$$E^\circ_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}} = 2,00 \text{ V (ENH)}$$

**1-** Faire l'inventaire des réactions anodiques et cathodiques susceptibles de se produire. Calculer les potentiels d'équilibre, les surtensions éventuelles pour  $10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$  et illustrer les réponses par le tracé des courbes intensité-potentiel.

**2-** Donner la valeur de la tension minimale à appliquer à la cellule pour qu'une électrolyse se produise avec une densité de courant de  $10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ . Conclusion?

**II - Voltampérométrie d'une solution de sulfate de cuivre**

Les conditions sont telles que le régime de diffusion est stationnaire. La solution acide de sulfate de cuivre est à la concentration  $C = 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$  et contient un électrolyte support ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M) électroinactif.

**1-** Décrire et tracer la courbe intensité-potentiel obtenue sur électrode tournante de platine.

**2-** Ecrire l'équation de la vague de réduction des ions cuivriques. Préciser la hauteur de la vague si  $k_{\text{Cu}^{2+}} = 2FAm_{\text{Cu}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ A.M.l}^{-1}$  et le potentiel de demi-vague.

UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR SCIENCES ET TECHNIQUES Licence Professionnelle (BPLB)

Epreuve d'Electrochimie (Session 22 novembre 2006)

Durée : 1 heure

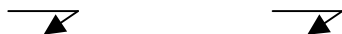
**Exercice 1 :**

Calculer la force ionique de l'eau de mer dont la composition est :

Composé	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	KCl
Molarité mol.L <sup>-1</sup>	0,932	0,071	0,033	0,019	0,016

**Exercice 2 :**

Soit la pile : Pb / PbCl<sub>2</sub> / KCl / AgCl / Ag



Ecrire les réactions aux électrodes.

Calculer les potentiels standard  $E^{\circ}_{\text{PbCl}_2/\text{Pb}}$  ,  $E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$  . Ecrire la réaction globale et la justifier.

Déterminer la force électromotrice de cette pile.

On donne :  $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$ ,  $E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.13 \text{ V}$

$K_{\text{S}_{\text{AgCl}}} = 1,76.10^{-10}$ ,  $K_{\text{S}_{\text{PbCl}_2}} = 1,70.10^{-5}$



**Licence Professionnelle**  
Industries Chimiques et Pharmaceutiques  
Méthodes Electrochimiques d'Analyse. Durée 1 H

I - Soit une électrode de platine plongeant dans une solution dégazée de sulfates de fer (II)  $4.10^{-3}$  et de fer (III)  $2.10^{-3}$  dans  $H_2SO_4$   $0.05 \text{ mol.l}^{-1}$ .

a - Faire l'inventaire des réactions électrochimiques possibles et montrer que dans les conditions présentes, on peut étudier la réaction d'électrode  $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ .

Tracer la courbe intensité potentiel obtenue dans les conditions d'un transfert de masse non limitant.

b - Donner les relations

- intensité-potentiel
- intensité-surtension
- de Butler-Volmer

en précisant les paramètres utilisés .

c - Montrer que dans les champs forts, la courbe  $\log|i| = f(\eta)$  est un moyen commode d'évaluer les paramètres cinétiques : coefficient de transfert  $\alpha$ , courant d'échange  $i_0$ .

II - On effectue le tracé de la courbe intensité-potentiel de la même solution sur électrode tournante de platine pour que l'état stationnaire soit respecté.

Tracer la courbe obtenue sans oublier les limites anodique et cathodique. Donner son équation et ses caractéristiques : potentiel d'équilibre, potentiel de demi-vague, courants limite de diffusion.

Données :

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77V \quad \text{Système rapide}$$

$$E^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = 2.01V \quad \text{Système lent}$$

$$E^0_{H^+/H_2} = 0.00V \text{ à } pH = 0 \quad \text{Système rapide}$$

$$E^0_{O_2/H_2O} = 1.23V \text{ à } pH = 0 \quad \text{Système lent}$$

$$k_{Fe^{2+}} = k_{Fe^{3+}} = 10^{-2} \text{ A.mol}^{-1}.l \text{ avec } k_i = nFAm_i \text{ où } m_i \text{ est la constante de transfert de masse}$$

Epreuve: Méthodes Electrochimiques d'Analyse.  
Durée 1 H

**I** - On considère l'électrolyse d'une solution de  $\text{FeCl}_3$  0.01M dans  $\text{HCl}$  0.1M sur deux électrodes inattaquables de platine ( les conditions sont telles que le transfert de masse n'intervient pas ).

I-1 Faire l'inventaire des espèces présentes en solution et écrire toutes les réactions électrochimiques possibles.

I-2 Justifier l'écriture utilisée dans les données de la surtension de l'oxygène  $\eta_{\text{O}_2}$  et calculer sa valeur pour une densité de courant  $j = 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ . Représenter schématiquement les courbes intensité potentiel de toutes les espèces en tenant compte que du transfert de charge et en admettant que  $j$  peut atteindre  $10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ .

I-3 Quelle tension minimale faut-il appliquer à la cellule pour que l'électrolyse se produise avec une densité de courant de  $10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ . Dans ces conditions quelles réactions ont réellement lieu aux électrodes ?

**II** - On trace la courbe intensité-potentiel de la solution précédente sur une électrode de platine tournante de faible surface ( $A = 0.1 \text{ cm}^2$ ) dans les conditions de l'état stationnaire.  $\text{HCl}$  0.1M sert d'électrolyte support.

II-1 Tracer la courbe intensité-potentiel obtenue en précisant les limites.

II-2 Donner l'équation de la vague de réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Calculer le potentiel de demi vague.

**Données :**

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.77 \text{ V}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = 1.40 \text{ V}$$

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\circ} = 1.23 \text{ V à pH=0 et } p\text{O}_2=1 \text{ atm}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0.00 \text{ V à pH=0 et } p\text{H}_2=1 \text{ atm}$$

$$\eta_{\text{O}_2} = 0.74 + 0.06 \log j \text{ sur platine, } \eta \text{ en V et } j \text{ en } \text{A.cm}^{-2}.$$

Les autres systèmes sont supposés rapides.

Les coefficients de diffusion de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  seront supposés égaux.

Session : 1

EPREUVE : ELECTROCHIMIE

Durée : 1 heure

**Exercice 1 :**

On se propose de calculer la force ionique d'une solution dont on fait varier la concentration en soluté.

Dans un premier temps, on considère une solution A contenant du chlorure de potassium à la concentration de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On ajoute à 50 ml de la solution A, 50 ml d'une solution de chlorure de sodium de concentration  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ce mélange constitue la solution B.

- Calculer la force ionique de la solution A ;
- Calculer les coefficients d'activité des espèces contenues dans la solution A
- Calculer la force ionique de la solution B et les coefficients d'activité de tous les ions présents dans cette solution.
- Comparer la valeur du coefficient d'activité des ions potassium lorsque l'on passe de la solution A à la solution B.

**Exercice 2 :**

On considère une solution contenant un mélange de nitrate ferreux de concentration  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et de nitrate ferrique de concentration  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer les nombres de transport des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sachant que les mobilités de ces deux ions sont respectivement égales à  $5,4$  et  $6,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et celle de l'ion nitrate est  $7,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Exercice 3 :**

On réalise une pile dont les deux compartiments sont constitués par une électrode de platine plongeant dans une solution contenant un mélange d'ions  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Mn}^{2+}$ . Les concentrations des ions contenus dans chaque compartiment sont différentes.

Compartiment 1 :  $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Compartiment 2 :  $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Chaque solution est acidifiée de façon à obtenir un pH égal à 2.

- Ecrire les réactions redox correspondant à chaque compartiment.
- Calculer le potentiel de chaque électrode (demi-pile) et en déduire les polarités de la pile correspondante sachant que  $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$ .
- Calculer la force électromotrice (f.e.m.) de cette pile.
- On réalise de nouveau cette pile en conservant les mêmes concentrations mais en imposant une valeur de pH égale à 1 dans le compartiment 2.
- Calculer le potentiel de chaque demi-pile.
- Conclure quant à une possible inversion de polarité.

On assimilera activité et concentration. On prendra  $2,3 \text{ RT/F} = 0,06$

Session : 1

EPREUVE : Electrochimie

Durée : 2 h

(sans document)

1- Dans le cas d'un dosage potentiométrique de chlorures utilisant une électrode au calomel saturée comme électrode de référence que faut-il placer entre cette électrode et la solution à analyser ? Expliquer.

2- Pour le dosage conductimétrique d'une solution d'acide acétique par la soude, donner l'allure de la courbe conductivité = f(volume de soude). Justifier.

3- Le bleu de Prusse est un complexe insoluble mixte de Fe(II) et de Fe(III). Proposer un mode électrochimique de préparation d'un film de bleu de Prusse. Dessiner le schéma du montage correspondant. Quels paramètres expérimentaux peuvent être contrôlés ?  
Le bleu de Prusse étant un matériau électrochrome, quel type d'électrode devra-t-on choisir pour mettre en évidence cette propriété ?

4- Pile de concentration

On réalise un générateur électrochimique dont chaque compartiment est constitué d'une lame de zinc trempant dans une solution de chlorure de zinc. Dans le compartiment 1 la concentration est de  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , et de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans le second. Les deux demi-piles sont reliées entre elles par un pont salin et un multimètre est branché aux bornes. Le potentiel standard du couple  $(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  vaut -0,763 V à pH=0.

a- Ecrire les réactions redox pouvant se produire dans chaque compartiment.

b- Ecrire le bilan global de la réaction qui a lieu dans le générateur.

c- Calculer le potentiel d'équilibre de chaque demi-pile, et en déduire la polarité des électrodes.

d- Dessiner le schéma de la pile, en indiquant notamment le sens de déplacement des différentes espèces impliquées.

d- Calculer la force électromotrice de la pile ainsi constituée.

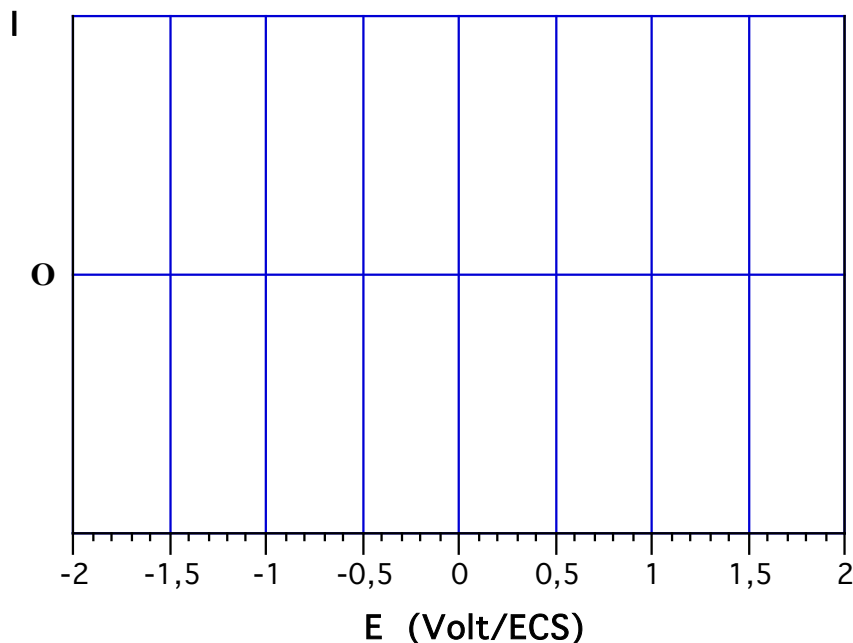
e- Dans le compartiment 2, la solution est remplacée par une solution de sulfate de zinc à une concentration de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer la f.e.m. de cette nouvelle pile.

f- Expliciter le principe d'une pile dite « de concentration ».

g- Après avoir débitée un courant de 50 mA, l'une des électrodes de zinc a vu sa masse diminuée de 100 mg. Combien de temps cette pile a-t-elle fonctionnée ?

5- Courbes intensité-potentiel

Représenter sur le schéma suivant la courbe intensité-potentiel stationnaire d'un système comprenant une électrode de travail inattaquable plongée dans une solution aqueuse désaérée contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  (et sans  $\text{Fe}^{3+}$ ) en quantité justifiant l'existence d'un courant limite. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS). On admettra que les « murs de solvant » sont déterminés par les demi-réactions rapides de l'eau (en supposant pH=0). Indiquer sur le schéma les valeurs numériques pertinentes de potentiel, ainsi que les réactions mises en jeu. Que devient cette courbe si le pH augmente d'une unité ?



Données :

$$E(\text{ECS})_{/\text{ENH}} = +0,24 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})_{/\text{ENH}} = +0,77 \text{ V}$$

$$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)_{/\text{ENH}} = +0 \text{ V (à pH = 0)}$$

$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})_{/\text{ENH}} = +1,23 \text{ V (à pH = 0)}$$

EPREUVE : Electrochimie (sans document)

Durée : 2 h

### I- Force ionique

a) Calculer la force ionique d'une solution obtenue à 25°C en mélangeant 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 0,01 mol.L<sup>-1</sup> et 75 cm<sup>3</sup> de sulfate de sodium à 0,71 g de sel par litre.

b) En tenant compte des interactions ions-ions, calculer le pH de la solution. Comparer au pH de la solution calculée sans tenir compte de ces interactions.

b) Si l'acide chlorhydrique est remplacé par la même quantité (même volume et même concentration) d'acide éthanoïque, la force ionique va-t-elle varier ? Si oui, pour quelles raisons ?

Données :  $M_{\text{Na}} = 23$  ;  $M_{\text{S}} = 32$  et  $M_{\text{O}} = 16$  g. mol<sup>-1</sup>.

### II- Chronoampérométrie

Considérons une solution électrolytique contenant une espèce Ox susceptible de se réduire en l'espèce Red à la surface d'une électrode de travail :



a) Sur un graphe, représenter les profils de concentration  $C_{\text{Ox}}$  et  $C_{\text{Red}}$  des deux espèces en fonction de la distance à l'électrode à la surface de laquelle a lieu la réaction.

Expliquer.

b) Donner l'allure de la courbe intensité = f(temps) lorsqu'une tension constante E inférieure au potentiel de réduction de l'espèce Ox est appliquée entre l'électrode de travail et une électrode de référence plongées dans une solution électrolytique contenant l'espèce Ox. Expliquer.

### III- Titration conductimétrique

Donner, et expliquer brièvement, l'allure de la courbe de conductivité en fonction du volume d'acide versé lors du dosage d'une base faible par l'acide chlorhydrique.

### IV- Pile

On considère la pile : (-) Cu | Cu(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> | Ag(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>(s)</sub> | Ag (+)

1- Ecrire les réactions aux électrodes ainsi que la réaction globale de la pile.

2- Etablir l'expression donnant la force électromotrice E en fonction du produit de solubilité  $K_{\text{S}}$  de l'acétate d'argent et de la concentration  $C_1$  de l'acétate de cuivre (II).

3- Calculer cette force électromotrice en prenant  $C_1 = 0,011$  mol.L<sup>-1</sup> et  $K_{\text{S}} = 1,23 \cdot 10^{-3}$ .

On confondra activité et concentration.

Données :  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345$  V ;  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800$  V ;  $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23$  V à pH = 0 et  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$  V à pH = 0, par rapport à une même référence.

EPREUVE : Electrochimie (sans document)

Durée : 2 h

---

**I- L'eau**

Dans les trois cas suivants, donner le pH de la solution, sans calcul, mais en expliquant :

- a- eau distillée sous atmosphère d'azote,
- b- eau distillée conservée au contact de l'air,
- c- solution aqueuse de  $\text{FeCl}_3$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

**II- Force ionique**

- a) Pourquoi ne peut-on pas assimiler activité et concentration pour une solution de  $\text{FeCl}_2$  à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ?
- b) Calculer les coefficients d'activité des ions présents. On utilisera la formule de Debye et Hückel simplifiée.
- c) Calculer le coefficient d'activité du sel ( $\text{FeCl}_2$ ).

**III- Solubilité du diiode**

- a) Ecrire l'équilibre de solubilisation du diiode dans l'eau.
- b) Exprimer le produit de solubilité  $K_S$  de l'iode.
- c) Exprimer les potentiels  $E_1$  et  $E_2$  pour les demi-équations impliquants les couples redox  $\text{I}_{2(s)}/\text{I}_{\text{aq}}$  et  $\text{I}_{2\text{aq}}/\text{I}_{\text{aq}}$ .
- d) A l'équilibre donné en a), quel est le potentiel? Expliquer.
- e) En déduire la solubilité (en  $\text{g L}^{-1}$ ) de l'iode dans l'eau pure à  $25^\circ\text{C}$ .
- f) Si l'on ajoute du nitrate d'argent dans le milieu, que se passe-t-il?

**Données :** Potentiels standard à 298 K :  $E_1^0 (\text{I}_{2(s)}/\text{I}_{\text{aq}})_{\text{ENH}} = 0,536 \text{ V}$ , et  $E_2^0 (\text{I}_{2\text{aq}}/\text{I}_{\text{aq}})_{\text{ENH}} = 0,621 \text{ V}$  ;  
Masse molaire :  $M_I = 126,9 \text{ g mol}^{-1}$

**IV- Pile**

On considère la pile :  $(-) \text{Cu}_{(s)} \mid \text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \dots \parallel \dots \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \mid \text{Ag}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{(s)} \mid \text{Ag}_{(s)} (+)$

- 1- Ecrire les réactions aux électrodes ainsi que la réaction globale de la pile.
- 2- Etablir l'expression donnant la force électromotrice  $E$  en fonction du produit de solubilité  $K_S$  de l'acétate d'argent, de la concentration  $C_1$  en acétate de sodium et de la concentration  $C_2$  en acétate de cuivre (II).
- 3- Calculer cette force électromotrice, en prenant  $C_1 = 0,022 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $C_2 = 0,011 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $K_S = 1,23 \cdot 10^{-3}$ .

On confondra activité et concentration.

Données :  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$  et  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$ , par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

EPREUVE : Electrochimie (sans document)

Durée : 2 h

**I- Force ionique**

- a) Pourquoi ne peut-on pas assimiler activité et concentration pour une solution de  $\text{FeCl}_2$  à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ?  
 b) Calculer les coefficients d'activité des ions présents. On utilisera la formule de Debye et Hückel simplifiée.

**II- Electrodéposition**

Le bleu de Prusse est un composé insoluble qui peut être synthétisé chimiquement à partir d'hexacyanoferrate de Fe (II) et de Fe(III). Décrire la formation d'un film de bleu de Prusse par voie électrochimique.

**III- Pile**

On considère la cellule électrochimique :  $(-) \text{Cu} | \text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 | \text{Ag}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{(s)} | \text{Ag} (+)$

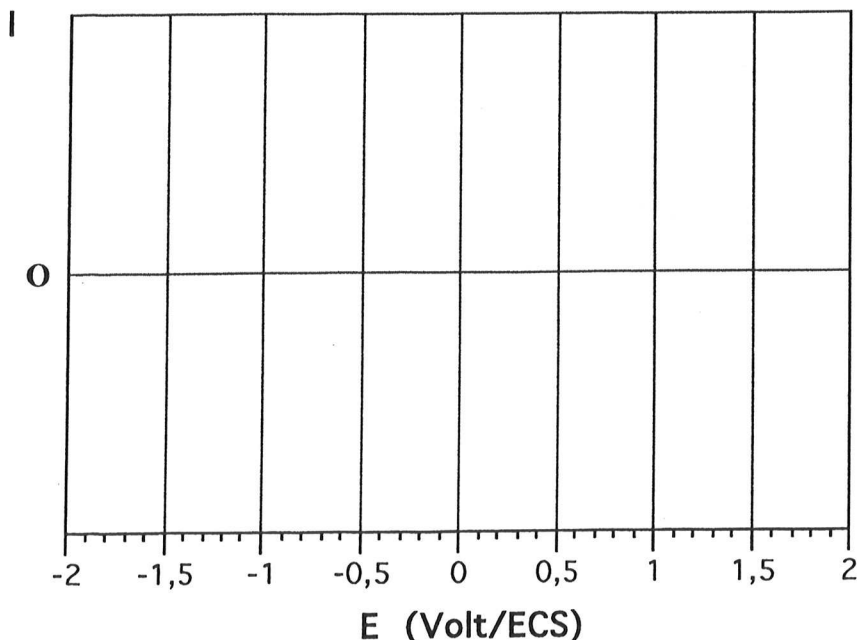
- Ecrire les réactions aux électrodes ainsi que la réaction globale de la pile.
- Etablir l'expression donnant la force électromotrice  $E$  en fonction du produit de solubilité  $K_s$  de l'acétate d'argent et de la concentration  $C_1$  de l'acétate de cuivre (II).
- Calculer cette force électromotrice en prenant  $C_1 = 0,011 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $K_s = 1,23 \cdot 10^{-3}$ .

On confondra activité et concentration.

Données :  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$  et  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$ , par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

**IV- Courbes intensité-potentiel**

Représenter sur le schéma suivant la courbe intensité-potentiel pour un système en régime de diffusion stationnaire comprenant une électrode de travail inattaquable plongée dans une solution aqueuse désaérée contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  (et sans  $\text{Fe}^{3+}$ ) en quantité justifiant l'existence d'un courant limite. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS). On admettra que les « murs de solvant » sont déterminés par les demi-réactions rapides de l'eau (en supposant  $\text{pH}=0$ ). Indiquer sur le schéma les valeurs numériques pertinentes de potentiel, ainsi que les réactions mises en jeu. Expliquer. Que devient cette courbe si le  $\text{pH}$  augmente d'une unité ?



Données :

$$E(\text{ECS})_{/\text{ENH}} = +0,24 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})_{/\text{ENH}} = +0,77 \text{ V}$$

$$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)_{/\text{ENH}} = +0 \text{ V (à pH = 0)}$$

$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})_{/\text{ENH}} = +1,23 \text{ V (à pH = 0)}$$

EPREUVE : Electrochimie (sans document)

Durée : 2 h

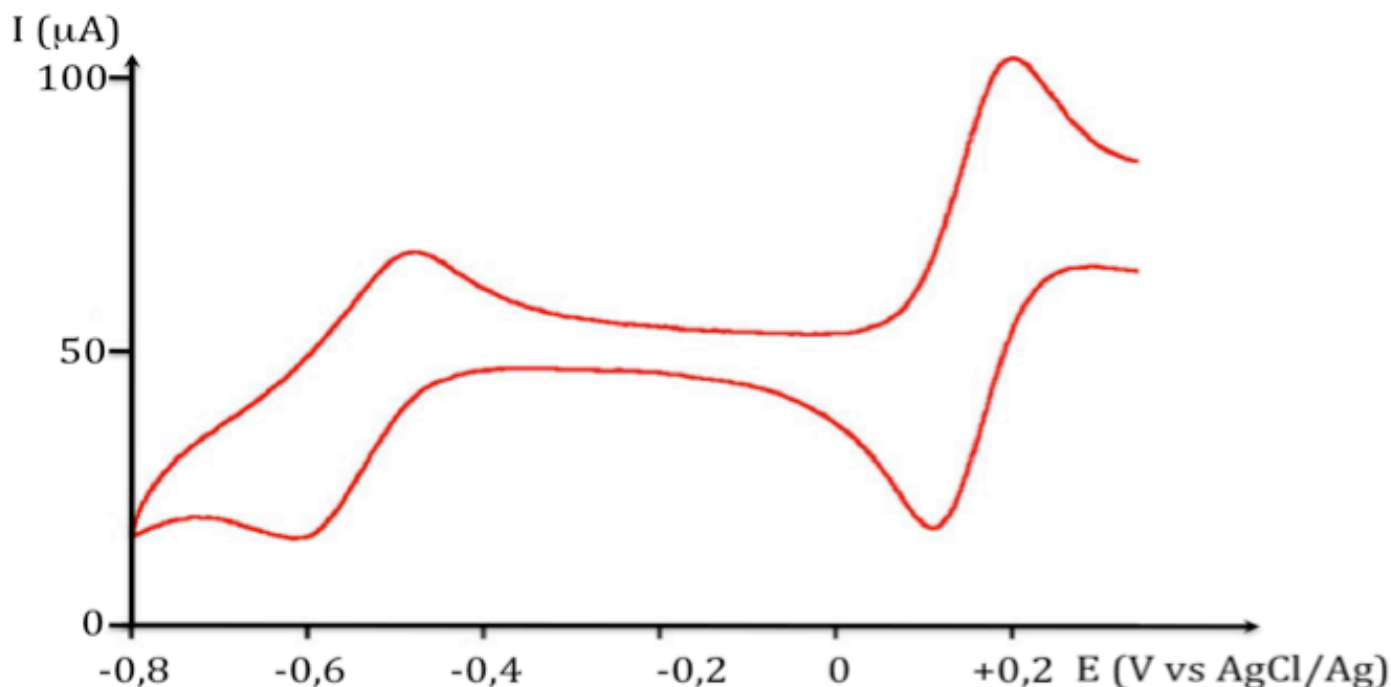
**I- Chronoampérométrie (/3)**

Considérons, à la surface d'une électrode, la réaction d'oxydation du ferrocène en ferricinium, sans agitation et à potentiel constant.

- 1- Comment varie la concentration en ferrocène à la surface de l'électrode en fonction du temps? Expliquer.
- 2- Comment varie le courant mesuré en fonction du temps? Vous donnerez les différents paramètres dont dépend ce courant et l'allure de la courbe courant = f(temps).

**II- Voltammétrie cyclique (/4)**

- 1- Quel montage doit-on réaliser pour enregistrer un voltammogramme cyclique?
- 2- Décrire le protocole expérimental pour observer un voltammogramme cyclique du ferrocène.



- 3- A partir de la courbe ci-dessus obtenue avec une solution contenant du ferrocène à  $10^{-3}$  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 à hydrogène?
- 4- Sachant que les quinones se réduisent en échangeant deux électrons, déterminer la concentration en quinone de cette solution.

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

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

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

- 1- Calculer la force ionique, puis les coefficients d'activité des ions présents. On utilisera la formule de Debye et Hückel simplifiée.
- 2- A la solution précédente, on ajuste le pH à 12 en ajoutant de la soude, NaOH. Calculer alors la force ionique, puis les coefficients d'activité des ions présents. On utilisera la formule de Debye et Hückel simplifiée.



## II- 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- Calculer la conductivité molaire limite du nitrate d'argent.
- 3- Calculer la conductivité d'une solution 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 si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à cette solution? Expliquer.
- 6- Comment varie, qualitativement, la conductivité de la solution si l'on ajoute du chlorure de sodium à cette solution?
- 7- Calculer la conductivité de la solution si l'on ajoute du chlorure de sodium ( $[\text{NaCl}]$ ) à cette solution 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  $25^\circ\text{C}$ ,  $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 6,19 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7,14 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,01 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\lambda^\circ(\text{H}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,04 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $K_s(\text{AgCl}) \approx 10^{-10}$

EPREUVE : Méthodes électrochimiques d'analyse – 2h

**Remarque préalable** : vous veillerez à expliquer les phénomènes ayant lieu à chaque fois que cela est possible

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

On considère une solution aqueuse à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  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- Chronoampérométrie (/6)**

Considérons une solution électrolytique aqueuse, non agitée, contenant de la p-benzoquinone (BQ) susceptible de se réduire en p-dihydroquinone ( $\text{H}_2\text{Q}$ ) à la surface d'une électrode de travail selon la réaction redox suivante :  $\text{BQ} + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Q}$

- 1- Quel est le potentiel standard du couple BQ/ $\text{H}_2\text{Q}$  par rapport à l'électrode au calomel saturée?
- 2- Comment varie le potentiel en fonction du pH de la solution?
- 3- Sur un graphe, représenter le profil des concentrations  $C_{\text{BQ}}$  et  $C_{\text{H}_2\text{Q}}$  des deux espèces en fonction de la distance à l'électrode de travail, et leur évolution dans le temps. Expliquer.
- 4- Donner l'allure de la courbe intensité = f(temps) lorsqu'une tension constante  $E = 0,1 \text{ V}$  est appliquée entre l'électrode de travail et une électrode au calomel saturée. Expliquer.
- 5- Que devient cette courbe intensité = f(temps) si l'on agite la solution avec un barreau magnétique?

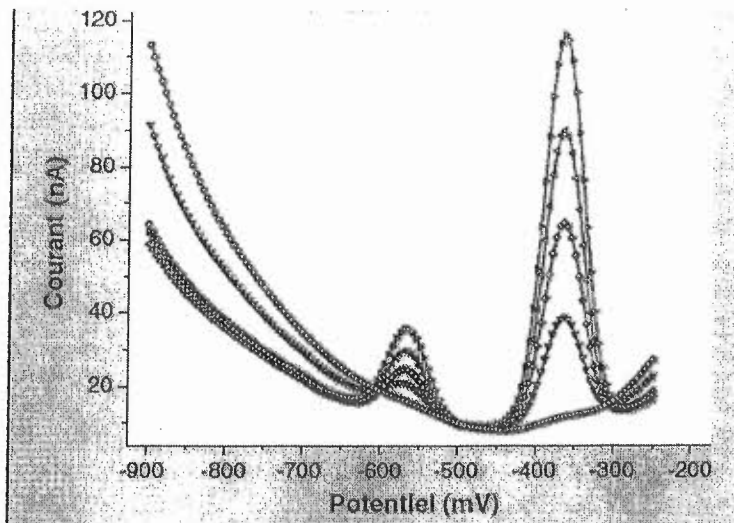
Données :  $E^0(\text{BQ}/\text{H}_2\text{Q})_{\text{ENH}} = +0,70 \text{ V}$   $E^0(\text{ECS})_{\text{ENH}} = +0,22 \text{ V}$

**III- Redissolution anodique (/6)**

La polarographie à redissolution anodique à impulsions différentielles sur une électrode à goutte de mercure pendante est une méthode électroanalytique qui permet de doser les métaux présents à l'état de trace dans une solution, par exemple doser les traces de métaux lourds dans le sang.

- 1- Calculer les potentiels standards de réduction des couples  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg})$  et  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{Hg})$ , sur goutte de mercure, par rapport à l'électrode AgCl/Ag/KCl saturée.
- 2- Attribuer les deux pics de la figure ci-dessous aux deux cations présents.
- 3- En considérant que la ligne de base se situe à 12 nA pour chacun des deux pics,
  - a- relever pour le signal se situant vers  $-0,35 \text{ V}$  par rapport à l'électrode de référence utilisée, dans un tableau, les valeurs du courant associées aux différents volumes ajoutés,

b- tracer la courbe courant – volume d'échantillon ajouté.



Polarogramme enregistré pour des solutions contenant des concentrations croissantes de cadmium et de plomb obtenues par des ajouts de 10, 20, 30 et 40  $\mu\text{L}$  d'échantillon à doser dans 1 mL de solution.

L'électrode de référence utilisée est une électrode  $\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{KCl}$  saturée.

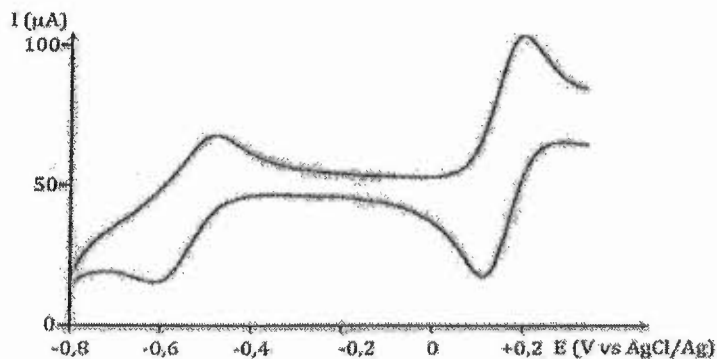
4- Si la concentration pour l'ion présentant un signal se situant vers  $-0,55 \text{ V}$  par rapport à l'électrode de référence utilisée est de  $6,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , en déduire celle de l'autre ion présent, en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  puis en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

5- Quel courant obtiendrait-on à partir de  $10 \mu\text{L}$  de sang contenant  $21,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  d'ions  $\text{Pb}^{2+}$ ?

Données :  $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg}))_{\text{ENH}} = -0,35 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{Hg}))_{\text{ENH}} = -0,12 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{KCl saturée})_{\text{ENH}} = +0,22 \text{ V}$ ;  $M_{\text{Cd}} = 112,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

#### 4- Voltammétrie cyclique (/3)

1- Quel montage permet d'enregistrer un voltammogramme cyclique d'une espèce soluble dans l'eau?



2- A partir de la courbe ci-dessus obtenue avec une solution contenant du ferrocène à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (signal compris entre 0 et  $+0,3 \text{ V}$ ) et une quinone substituée (signal compris entre  $-0,7$  et  $-0,4 \text{ V}$ ) déterminer le potentiel standard de réduction du couple ferrocène/ferricinium par rapport à l'électrode à hydrogène?

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

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

EPREUVE : Méthodes électrochimiques d'analyse – 2h

### I- Redissolution anodique (/7)

La polarographie à redissolution anodique à impulsions différentielles sur une électrode à goutte de mercure pendant est une méthode électroanalytique qui permet de doser les métaux présents à l'état de trace dans une solution, par exemple doser les traces de métaux lourds dans le sang.

1- Ecrire la réaction chimique qui a lieu lors du dépôt et lors de l'étape de redissolution dans le cas du plomb.

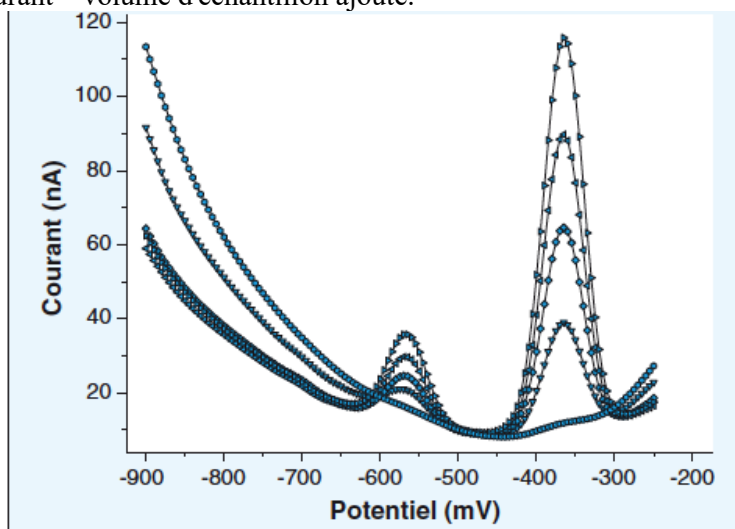
2- Calculer les potentiels standards de réduction des couples  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg})$  et  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{Hg})$ , sur goutte de mercure, par rapport à l'électrode  $\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{KCl}$  saturée.

3- Attribuer les deux pics de la figure ci-dessous aux deux cations présents.

4- En considérant que la ligne de base se situe à 12 nA pour chacun des deux pics,

a- relever pour le signal se situant vers -0,35 V par rapport à l'électrode de référence utilisée, dans un tableau, les valeurs du courant associées aux différents volumes ajoutés,

b- tracer la courbe courant – volume d'échantillon ajouté.



Polarogramme enregistré pour des solutions contenant des concentrations croissantes de cadmium et de plomb obtenues par des ajouts de 10, 20, 30 et 40  $\mu\text{L}$  d'échantillon à doser dans 1 mL de solution.

L'électrode de référence utilisée est une électrode  $\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{KCl}$  saturée.

5- Si la concentration pour l'ion présentant un signal se situant vers -0,55 V par rapport à l'électrode de référence utilisée est de  $6,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , en déduire celle de l'autre ion présent, en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  puis en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Données :**  $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg}))_{\text{ENH}} = -0,35 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{Hg}))_{\text{ENH}} = -0,12 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{KCl saturée})_{\text{ENH}} = +0,22 \text{ V}$ ;  $M_{\text{Cd}} = 112,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### II- Conductivité (/7)

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- Calculer la conductivité molaire limite du nitrate d'argent à  $25^\circ\text{C}$ .

3- Calculer la conductivité d'une solution de nitrate d'argent à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  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 si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à cette solution? Expliquer.

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

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

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

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

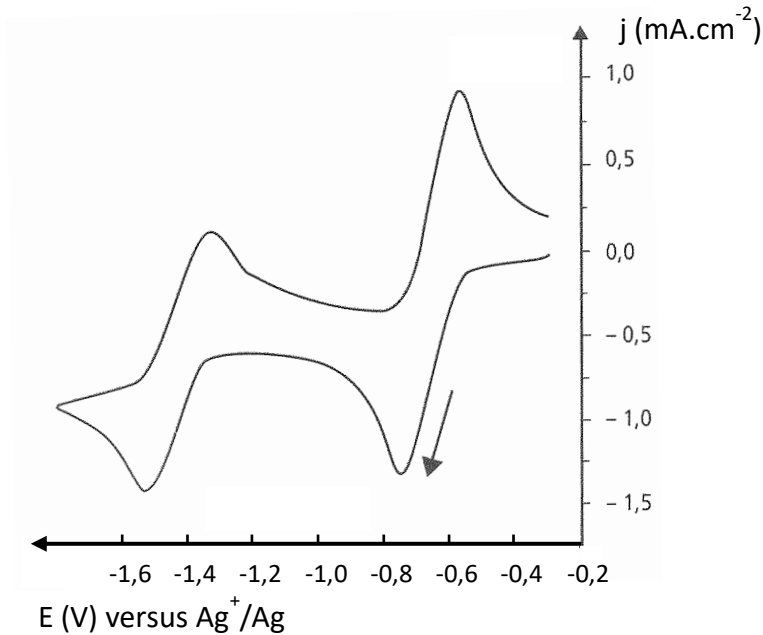
c)  $[\text{NaCl}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

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

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

### III- Voltampérométrie cyclique (/6)

Sur le voltampérogramme cyclique ci-dessous, le signal visible entre  $-0,4$  et  $-0,8 \text{ V}$  est associé à une benzoquinone substituée, que l'on notera BQ, et dont la forme réduite est la dihydroquinone notée  $\text{H}_2\text{Q}$ . Le second signal est celui dû à la présence en solution d'une molécule que l'on notera M et qui se réduit à un seul électron.



1- Donner le schéma du montage nécessaire à l'acquisition d'un tel voltampérogramme cyclique.

2- De quels paramètres dépend la densité de courant  $j$ , en  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ?

3- Pour le couple  $\text{BQ}/\text{H}_2\text{Q}$ , donnez les réactions redox qui ont lieu lorsque le courant  $I$  est négatif et lorsque  $I$  est positif.

4- Quel est le potentiel standard de réduction du couple  $\text{BQ}/\text{H}_2\text{Q}$ , par rapport à  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ?

5- Quel est le potentiel standard de réduction du couple  $\text{BQ}/\text{H}_2\text{Q}$ , par rapport à l'électrode normale à hydrogène ?

6- Quel est le potentiel standard de réduction du second couple.

**Donnée :**  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})_{\text{ENH}} = +0,80 \text{ V}$

EPREUVE : Méthodes électrochimiques d'analyse – 2h

**Remarque préalable :** vous veillerez à expliquer les phénomènes ayant lieu à chaque fois que cela est possible

**I- Force ionique (/6)**

On considère une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à une concentration de  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

- 1- Que représente la force ionique d'une solution ?
- 2- Calculer la force ionique de la solution.
- 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 de soude pour amener le pH de la solution à 12.
  - a- Calculer la concentration de toutes les espèces présentes. On négligera l'effet de dilution.
  - b- Calculer la force ionique, puis les coefficients d'activité des ions présents. On utilisera la formule de Debye et Hückel simplifiée.

**II- Chronoampérométrie (/6)**

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. La demi équation associée au couple redox BQ/H<sub>2</sub>Q est la suivante :  $BQ + 2 e^- + 2 H^+ \rightleftharpoons H_2Q$

- 1- Quel est le potentiel standard du couple BQ/H<sub>2</sub>Q par rapport à l'électrode au calomel saturée ? Justifiez votre calcul.
- 2- 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 dans le temps au cours de la réaction d'oxydation, effectuée avec un montage à trois électrodes dont une électrode au calomel saturée. Expliquer.
- 3- Donner l'allure de la courbe intensité = f(temps) lorsqu'une tension constante E = +0,6 V est appliquée sur l'électrode de travail par rapport à l'électrode au calomel saturée. Expliquer.
- 4- Que devient cette courbe intensité = f(temps) si l'on agite la solution avec un barreau magnétique ?

Données :  $E^0(BQ/H_2Q)_{ENH} = +0,70$  V ;  $E^0(ECS)_{ENH} = +0,22$  V

### III- Solubilité et conductivité (/8)

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

- 1- Rappeler la relation entre la conductivité  $\sigma$  de la solution, les concentrations molaires  $C_i$  et les conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  des différentes espèces  $i$ .
- 2- Calculer la conductivité molaire limite du nitrate d'argent à 25°C.
- 3- Calculer la conductivité d'une solution de nitrate d'argent à  $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , à 25°C.
- 4- Comment varie, qualitativement, la conductivité de la solution si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique en petite quantité, puis en grande quantité, à cette solution? Expliquer.
- 5- Tracer l'allure de la courbe conductivité = f(quantité d'HCl ajoutée).
- 6- Si à 100 cm<sup>3</sup> de la solution de nitrate d'argent on ajoute 10<sup>-4</sup> mol d'acide chlorhydrique calculer la concentration de toutes les espèces présentes. On négligera l'effet d'une éventuelle dilution.

**Données :** à 25°C,  $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 6,19 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7,14 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\lambda^\circ(\text{H}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,04 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $K_S(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$