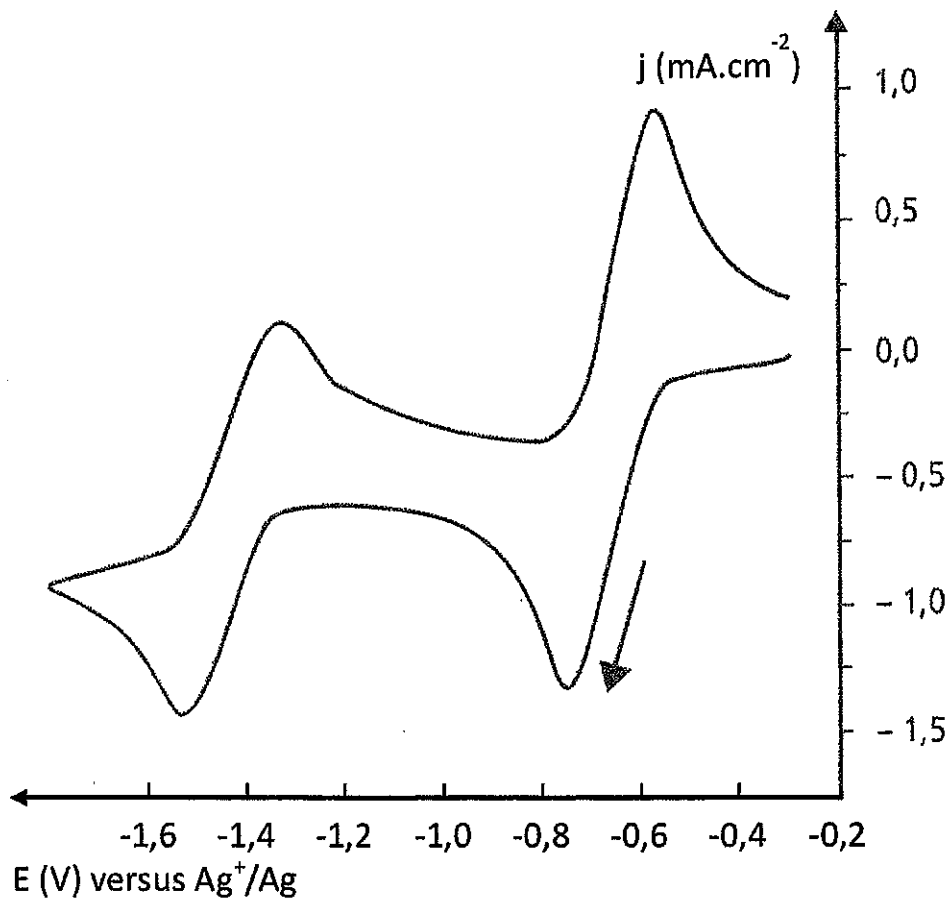


EPREUVE : Electrochimique – 2h

I- Voltampérométrie cyclique (7)

Sur le voltampérogramme cyclique ci-dessous, 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 H₂Q. 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 mA/cm^2 ?
- 3- Pour le couple BQ/H₂Q, donnez les réactions redox qui ont lieu lorsque I est négatif et lorsque I est positif.
- 4- Quel est le potentiel standard de réduction du couple BQ/H₂Q, par rapport à Ag⁺/Ag ?
- 5- Quel est le potentiel standard de réduction du couple BQ/H₂Q, par rapport à l'électrode normale à hydrogène ?
- 6- Quel est le potentiel standard de réduction du second couple.
- 7- Si la concentration C_M en molécule M est de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, quelle est la concentration en benzoquinone dans la solution ?

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

II- Conduction ionique et dosage acide-base (/13)

A- Considérons une solution S1 obtenue à 25°C en mélangeant 50 cm³ d'acide chlorhydrique à 10⁻² mol.L⁻¹ et 50 cm³ de sulfate de sodium à 0,71 g de sel par litre.

- 1- Calculer la concentration de chacune des espèces présentes dans la solution S1.
- 2- Calculer la conductivité ionique σ_1 de la solution S1.
- 3- La résistance R de la solution étant de 255 Ω , calculer la constante de cellule c égale au rapport entre la distance entre les électrodes de la sonde conductimétrique et leur surface en regard.
- 4- Si les deux électrodes de platine de la sonde conductimétrique sont espacées de 5 mm, en déduire la surface en regard de ces électrodes.

B-A la solution précédente on ajoute de la soude à la concentration C_0 .

- 1- Comment varie la conductivité ionique de la solution lorsque l'on ajoute les premières gouttes de soude ?
- 2- Si l'on continue à ajouter de la soude comment va varier la conductivité ?
- 3- Si à 20 mL de solution S1 on ajoute 5 mL de soude, avec $C_0 = 10^{-1}$ mol.L⁻¹, en appelant S2 cette nouvelle solution,
 - a- Calculer la concentration de toutes les espèces présentes dans la solution S2.
 - b- Quelle sera alors la valeur de la conductivité ionique σ_2 de la solution S2 ?
- 4- Tracer l'allure de la courbe conductivité = f(volume de soude ajouté).

C- Force ionique et activité

- 1- Calculer la force ionique de la solution initiale S1.
- 2- En utilisant la formule de Debye et Hückel simplifiée, calculer l'activité de tous les ions présents.

Données :

$$M_{\text{Na}} = 23 ; M_{\text{S}} = 32 \text{ et } M_{\text{O}} = 16 \text{ g. mol}^{-1}$$

A la température du dosage, les conductivités ioniques molaires en $\Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$ sont les suivantes :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 350 \cdot 10^{-4} ; \lambda_{\text{H}_2\text{O}} = 200 \cdot 10^{-4} ; \lambda_{\text{Na}^+} = 50 \cdot 10^{-4} ; \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 160 \cdot 10^{-4} ; \lambda_{\text{Cl}^-} = 75 \cdot 10^{-4}$$