

EPREUVE : Electrochimie – 2h

Remarques préalables :

- 1- La calculatrice est autorisée
- 2- Vous veillerez à justifier vos réponses

I- Solubilité, force ionique et conduction ionique (/8)

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.
- 3- Calculer les coefficients d'activités des ions présents et leurs activités respectives.

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

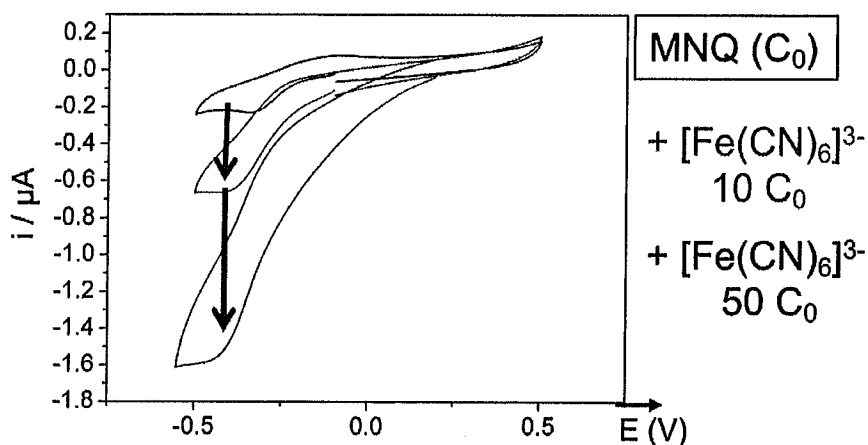
$M_{\text{Ba}} = 137,33 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{S}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}} = 35,45 \text{ g.mol}^{-1}$.

II- Médiateur redox (/4)

Considérons un montage à 3 électrodes dont une électrode de travail en or recouverte d'une couche auto-assemblée obtenue à partir d'un thiol à longue chaîne terminée portant une fonction carboxylate terminale, une contre-électrode et une électrode AgCl/Ag/KCl_{sat}. La courbe ci-dessous montre les voltamogrammes cycliques $i=f(E \text{ vs AgCl/Ag/KCl}_{\text{sat}})$ successifs obtenus en présence de 2-méthylnaphtoquinone (MNQ) à la concentration C_0 (haut), après ajouts d'hexacyanoferrate de fer à la concentration $10 C_0$ (milieu) et $50 C_0$ (bas).

- 1- Pourquoi ne voit-on pas de signal associé à l'hexacyanoferrate ?
- 2- Qu'observez-vous lors des ajouts de l'hexacyanoferrate ? Expliquer

Donnée : $E^{\circ}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = +0,2 \text{ V vs AgCl/Ag/KCl}_{\text{sat}}$



III- Redissolution anodique (/8)

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- Ecrire les réactions qui ont lieu lors du dépôt et lors de l'étape de redissolution, dans le cas du plomb.

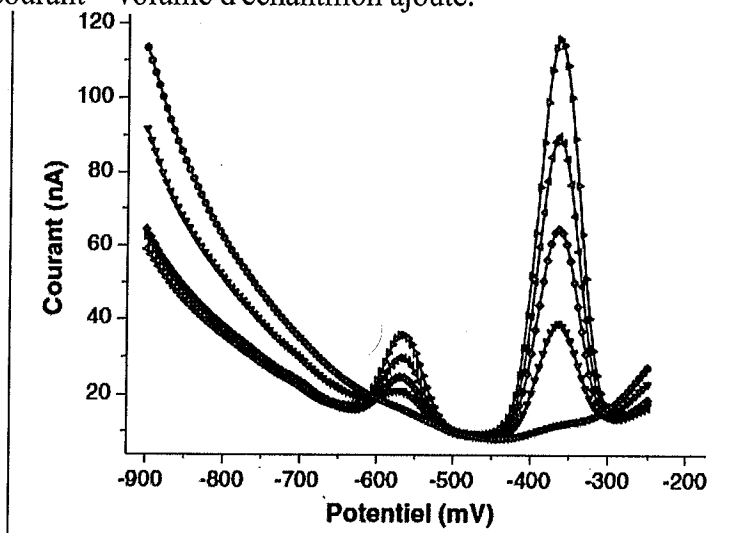
2- Calculer les potentiels standards de réduction des couples $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg})$ et $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{Hg})$, sur goutte de mercure, par rapport à l'électrode $\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{KCl}$ saturée.

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 μL 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) $_{\text{ENH}} = +0,22 \text{ V}$; $M_{\text{Cd}} = 112,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$