

EPREUVE : Electrochimie – 2h

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

I- Solubilité, force ionique et conductivité (/13)

A- Solubilité et force ionique (/5)

On considère une solution aqueuse saturée d'un sel d'argent de formule chimique AgX . Le dosage des ions Ag^+ en solution indique une concentration de $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 1- Ecrire l'équilibre de dissolution du sel.
- 2- Calculer la force ionique de la solution.
- 3- Calculer le coefficient d'activité des ions Ag^+ et X^- .
- 4- En déduire l'activité des ions Ag^+ et X^- .
- 5- Calculer le produit de solubilité K_S de ce sel d'argent ?

B- Conductivité (/8)

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

- 1- Rappeler la relation entre la conductivité σ de la solution, les concentrations molaires C_i et les conductivités molaires ioniques λ_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 $5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25°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°C , $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 6,19 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7,14 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,01 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{H}^+) = 35,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,04 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $K_S(\text{AgCl}) \approx 10^{-10}$

II- Chronoampérométrie et voltampérométrie cyclique (/7)

Considérons, à la surface d'une électrode de platine, la réaction de réduction d'une molécule M en solution aqueuse, sans agitation. Le montage comprend trois électrodes dont une électrode de référence AgCl/Ag/KCl saturée et une contre-électrode.

- 1) Quel est le potentiel standard de réduction du couple ox/red considéré, par rapport à l'électrode AgCl/Ag/KCl saturée ?
- 2) Si l'on applique un potentiel constant de $-0,30$ V à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence AgCl/Ag/KCl saturée, comment varie le courant mesuré en fonction du temps ? Vous donnerez l'allure de la courbe courant = f(temps). Expliquez.
- 3) De quels paramètres dépend le courant mesuré ?
- 4) Sur un graphe, représenter le profil des concentrations C_{Mox} et C_{Mred} des deux formes redox de la molécule M en fonction de la distance à l'électrode de travail, et leur évolution avec le temps d'électrolyse. Expliquer.
- 5) Si maintenant on balaye le potentiel entre 0 et $-1,0$ V, puis entre $-1,0$ V et 0 V, comment varie le courant en fonction du potentiel ? Expliquer.

Données : $E^0(ox/red)_{ENH} = + 0,10$ V, $E^0(AgCl/Ag/KCl \text{ saturée})_{ENH} = + 0,22$ V