

EPREUVE : Electrochimie – 2h

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

I- 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 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 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C.
- 4- Comment varie, qualitativement, la conductivité de la solution si l'on ajoute du chlorure de sodium à cette solution? Expliquer.
- 5- Comment varie, qualitativement, la conductivité de la solution si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à cette solution? Expliquer.
- 6- Calculer la conductivité de la solution si l'on ajoute du chlorure de sodium ($[\text{NaCl}]_{\text{ajouté}}$) à cette solution dans les trois cas suivants :
 - 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, $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 6,19 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7,14 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,01 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,04 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $K_S(\text{AgCl}) \approx 10^{-10}$

II- Réactions redox en solution

A- Réactions redox et équation de Nernst (/6)

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

Ag^+ / Ag ; $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{BQ} / \text{H}_2\text{Q}$

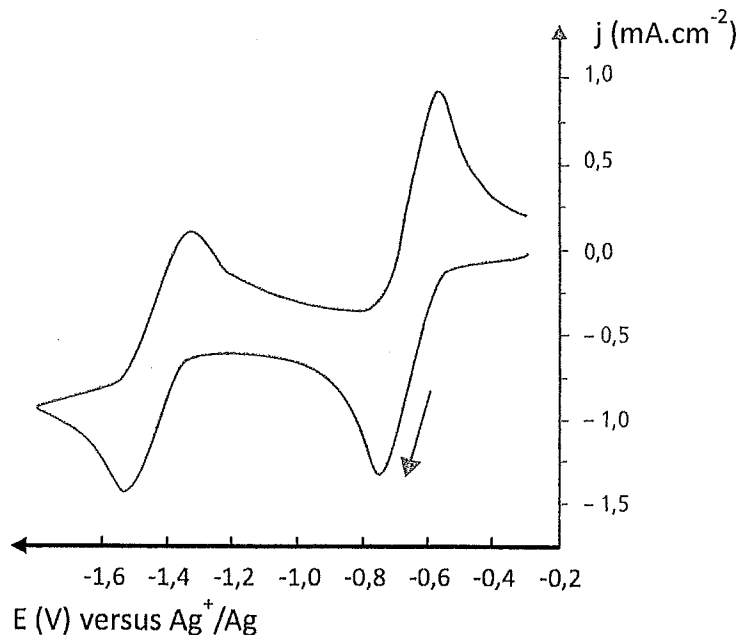
2- On dispose d'une solution aqueuse contenant Ag^+ et Cu^{2+} au contact des métaux Ag et Cu.

Quelle réaction peut se produire entre ces quatre constituants ? Sachant que $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V/ENH}$ et que $E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V/ENH}$, 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.

B- 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 H_2Q . 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. Expliquer.

2- La densité de courant étant égale au courant mesuré divisé par l'aire de l'électrode, de quels paramètres dépend-elle?

3- Quel est le potentiel standard de réduction du couple BQ/ H_2Q , par rapport à Ag^+/Ag ?

4- Quel est le potentiel standard de réduction du couple BQ/ H_2Q , par rapport à l'électrode normale à hydrogène ?

5- Quel est le potentiel standard de réduction du second couple ?

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