**ENONCE SERIE N°3 METHODES ELECTROCHIMIQUES D'ANALYSE (H.TISSAOUI)**

**Exercice 1**: La chaine suivante est représentative du dosage de cadmium en présence d' ions chlorure. Ag │AgCl(s) Cl-(0,200M), Cd++ (0,0050M) │Cd

Calculer la tension U' qu'il faut appliquer

1. Pour empêcher que ne passe aucun courant lorsque les deux électrodes sont connectées à un circuit extérieur.
2. Pour que se développe un courant d'électrolyse de – 2,00 mA si la résistance interne de la cellule vaut 15 Ω.

Données: E°(Cd2+/Cd) = -0,403 V et E°(AgCl/Ag) = +0,222 V.

**Exercice 2**: Est-il en principe possible de séparer quantitativement Cu++ et Pb++ par électrodéposition? si oui quel est le domaine de potentiel (vs ECS) à utiliser? Admettez que l'échantillon de solution est initialement 0,1M en chacun des ions et que la précipitation d'un ion est quantitative lorsque qu'il en reste en solution qu'un dix-millième. Données: E°(Cd2+/Cd) = -0,337 V et E°(Pb2+/Pb) = -0,126 V.

**Exercice 3**: Calculer la tension théorique nécessaire pour que commence le dépôt:

1. de cuivre à partir d'une solution 0,150 M en Cu(II) et tamponnée à pH 3. L'oxygène se dégage à l'anode sous une pression de 1 atm.
2. De bromure d'argent sur une anode d'argent à partir d'une solution

0,0864 M en Br(-I) et tamponnée à pH 3,4. L'hydrogène se dégage à la cathode sous une pression de 765 torr.

Données: E°(O2/H2O) = +1,229 Vet E°(AgBr/Ag) = +0,073 V.

**Exercice 4**: On se propose de déposer de l'argent à partir d'une solution 0,15 M

En Ag(CN)2-, 0,320 M en KCN et tamponnée à pH 10. De l'oxygène se dégage à l'anode sous une pression partielle de 1 atm. La cellule a une résistance de

2,9 Ω, la température est de 25°C. Calculer

1. La tension Uop nécessaire pour que l'argent commence à se déposer à partir de cette solution.
2. La chute ohmique associée à un courant de 0,12 A.
3. La tension minimale à appliquer sachant que la surtension de O2 est de 0,80V.
4. La tension à appliquer lorsque la concentration de Ag(CN)2- vaut 10-5 M, en admettant que la chute ohmique et la surtension de O2 restent inchangées.

**Exercice 5**: Calculer le temps nécessaire pour déposer 0,5 g de Co(II) par un courant constant de 0,961 A sous forme de:

1. Cobalt élémentaire sur la surface d'une cathode.
2. Co3O4 sur une anode.

**Exercice 6:** Le nitrobenzène contenu dans 200 mg d'un mélange organique est réduit en phénylhydroxylamine à un potentiel constant de 0,96 V (vs ECS)appliqué à une cathode de mercure:

C6H5NO2  + 4H+ + 4 e → C6H5NHOH + H2O

L'échantillon est dessous dans 100 ml de méthanol, après une électrolyse de

30 mn, la réaction est estimée complète. Un coulomètre électronique en série, avec la cellule indique que la réduction a requis 26,74 C. Calculer le pourcentage de C6H5NO2 dans l'échantillon.

**CORRECTION SERIE N°3 METHODES ELECTROCHIMIQUES D'ANALYSE (H.TISSAOUI)**

**Exercice 1:**

On a la cellule suivante: Ag│AgCl(s) Cl-(0,200M), Cd++ (0,0050M) │Cd

1. On calcule le potentiel de chaque demi-pile en appliquant la loi de Nernst.

On a Cd++ + 2 e ↔ Cd et AgCl + 1 e ↔ Ag + Cl-

E (Cd++/ Cd) = E°(Cd++/ Cd) + (0,0592/2) log [Cd++]

E (Cd++/ Cd) = -0,403 + (0,0592/2) log 0,005 = -0,471 V.

E(AgCl/Ag) = E° (AgCl/Ag) + 0,0592 log (1/[Cl-])

E(AgCl/Ag) = 0,222 + 0,0592 log (1/0,2) = +0,263 V

U = E(AgCl/Ag) - E (Cd++/ Cd) = +0,263 V – (-0,471 V) = +0,734 V

U est la tension de la cellule pour le fonctionnement en pile. Pour que la pile

ne débite aucun courant électrique il faut appliquer une tension opposée de

-0,734 V.

1. La chute ohmique se calcule comme suit: ΔU = -RI = - 15\*2\*10-3 =

= -0,03 V. Donc la tension Uap à appliquer est:

Uap = -0,734V – 0,03 = - 0,764 V.

**Exercice 2:**

En comparant les deux potentiels normaux E°(Cu++/Cu) ˃ E°(Pb++/Pb) d'une

part et vu qu'on a les mêmes concentrations [Cu++] = [Pb++] = 0,1M

d'autre part et on suppose qu'il n'y a pas un blocage cinétique on que ceux

sont les ions Cu(II) qui vont se déposer les premiers.

Calculons le potentiel ou les ions Cu(II) se déposent quantitativement

Dans ce cas la concentration de ions Cu(II) restants est 0,1/10000= 10-5M.

E (Cu++/ Cu) = E°(Cu++/ Cu) + (0,0592/2) log [Cu++]

E (Cu++/ Cu) = +0;337 + (0,0592/2) log 10-5 = +0,189 V/ENH

E (Cu++/ Cu)/ ECS = E (Cu++/ Cu)/ ENH – E(ECS)/ENH =

= +0,189 – (+0,244) = - 0,055V.

Calculons le potentiel de début de dépôt des ions Pb(II).

E (Pb++/ Pb) = E°(Pb++/ Pb) + (0,0592/2) log [Pb++]

E (Pb++/ Pb) = - 0,126 + (0,0592/2) log 0,1 ≈ - 0,156 V/ENH

E (Pb++/ Pb)/ ECS = E (Pb++/ Pb)/ ENH – E(ECS)/ENH =

= - 0,156 –(+0,244) = - 0,40 V/ECS

On conclut que la séparation des ions Cu(II) et Pb(II) est possible

car le dépôt des ions Cu(II) est à – 0,055 V/ECS et le début de dépôt

des ions Pb(II) est à – 0,40V/ECS.

Pour séparer les ions Cu(II) le potentiel imposé à la cathode doit être

maintenu entre – 0,055 V et – 0,40 V par rapport à l'ECS.

**Exercice 3:**

1. Calcul du potentiel de la demi-cellule comportant l'électrode de cuivre.

E (Cu++/ Cu) = E°(Cu++/ Cu) + (0,0592/2) log [Cu++]

E (Cu++/ Cu) = +0;337 + (0,0592/2) log 0,15 = +0,3126 V/ENH

Calcul du potentiel de l'autre demi-cellule

Le dioxygène se dégage à l'anode: 2H2O ↔ O2 + 4 H+ + 4 e

E(O2/H2O) = E°(O2/H2O) + (0,0592/4)log (Po2\*[H+]4

E(O2/H2O) = 1,23 + (0,0592/4)log (1\*[10-3]4) = 1,0524V

Quand la cellule fonctionne en pile il y a oxydation du Cu et réduction

de O2 on a:

U = 1,0524 – 0,3126 = 0,7398 V.

Pour que la cellule fonctionne en électrolyseur (réduction des ions Cu++ et

Oxydation de l'eau) on doit lui appliquer une tension Uop opposée à U:

Uop = - U = - 0,7398 V.

1. C'est le même raisonnement que (a) il faut que l'argent s'oxyde (anode)

pour qu'il y ait dépôt de AgBr;

Ag → Ag+ + 1 e et par la suite Ag+ + Br- → AgBr (dépôt à peser)

On a AgBr + 1 e ↔ Ag + Br-

Par application de la loi de Nernst on a:

E(AgBr/Ag) = E°(AgBr/Ag) + 0,0592log(1/[Br-])

E(AgBr/Ag) = 0,073 + 0,0592log(1/0,0864) = 0,1359 V.

On a

2 H+ + 2 e ↔ H2 et E(H+/H2) = E(H+/H2) + 0,0592log ([H+]/ PH2)

pH = 3,4 → [H+] = 10-3,4 = 3,98\*10-4 M

E(H+/H2) = 0,0 + 0,0592log( [3,98\*10-4]2/ (765/760)) = - 0, 2013 V.

Note: un torr = 1mm Hg, 1 atm = 760 mm Hg = 760 torr.

U = E(AgBr/Ag) - E(H+/H2) = 0,1359 – ( -0,2013) = 0,337 V.

La tension U correspond au fonctionnement en pile de la cellule (réduction

de l'argent) il faut opposer une tension Uop pour que cette cellule travaille en cellule d'électrolyse (oxydation de l'argent).

Uop = - U = - 0,337 V.

**Exercice 4:**

1. Calcul de U

On a: Ag(CN)─2 + 1 e ↔ Ag + 2CN─ E°( Ag(CN)─2) = - 0,31 V.

E(Ag(CN)─2 /Ag) = E°( Ag(CN)─2/Ag) + 0,0592log( [Ag(CN)─2]/[CN─]2)

E(Ag(CN)─2/Ag) = - 0,31 + 0,0592log( [0,15/(0,32)2] = - 0,30 V

A l'anode on a la réaction : 2H2O ↔ O2 + 4 H+ + 4 e

E(O2/H2O) = E°(O2/H2O) + (0,0592/4)log (Po2\*[H+]4

E(O2/H2O) = 1,23 + (0,0592/4)log (1\*[10-10]4) = +0,638 V.

U = E(O2/H2O) - E(Ag(CN)─2 /Ag) = 0,638- (-0,30) = +0,938 V ≈ + 0,94 V.

La tension U correspond au fonctionnement en pile de la cellule (réduction

de O2) il faut opposer une tension Uop pour que cette cellule travaille en cellule d'électrolyse (réduction de l'argent).

Uop = - U = - 0,94 V.

1. ΔU = - iR (on polarise dans le sens négatif i ˂ 0)

ΔU = - 0,12\*2,90 = - 0,348 V ≈ -0,35 V.

1. Ut = U + ΔU + ɳ (ɳ surtension de dégagement de O2)

Ut = - 0,94 – 0,35 – 0,80 = - 2,09 V

1. On calcule le potentiel de l'électrode d'argent quand les ions argent ont totalement précipités c’est-à-dire [Ag(CN)─2] = 10-5 M.

E(Ag(CN)─2/Ag) = - 0,31 + 0,0592log( [10-5/(0,32)2] = - 0,547 V ≈ - 0,55V

U = E(O2/H2O) - E(Ag(CN)─2 /Ag) = 0,638- (-0,55) = +0,938 V ≈ + 1,188 V.

La tension U correspond au fonctionnement en pile de la cellule (réduction

de O2) il faut opposer une tension Uop pour que cette cellule travaille en cellule d'électrolyse (réduction de l'argent).

Uop = - U = - 1,188 V.

La tension totale Ut à appliquer est (fin de l'électrolyse):

Ut = -1,188 -0,35 -0,80 = -2,338V ≈ -2,4V.

**Exercice 5:**

1. Masse molaire de Co = 58,93 g (pour une mole d'atomes).

1F = 96485 C (pour une mole d'électrons).

Co2+ + 2 e ↔ Co

Pour déposer 58,93 de Co il faut 2\*96485C

Pour déposer 0,5g de Co → x = (0,5\*2\*96485)/5893 = 1637,28 C

Q = It (pour un courant constant) → t = Q/I = 1637,28/0,961 = 1723,72s

= 28,4 min

1. Le Co3O4 c'est l'oxyde mixte suivant Co\*OCo2\*\*O3

Co\* manifeste le nombre d'oxydation +2 donc il ne s'oxyde pas car il existe déjà en solution sous cette forme (Co2+).

Le Co\*\* manifeste le nombre d'oxydation +3 donc il doit s'oxyder car il existe en solution sous forme Co2+.

Dans la structure Co\*OCo2\*\*O3 on a le rapport suivant:

Co\*:Co\*\* = 1:2 c’est-à-dire un atome (ou une mole d'atomes) de Co\* pour deux atomes (ou deux moles d'atomes) de Co\*\*. Par conséquent on aura:

0,5g/3 en masse de Co\* pour (0,5g/3)\*2 en masse de Co\*\*

Donc on aura (0,5g/3)\*2

D'après Co2+ ↔ Co3+ + 1 e (oxydation au niveau de l'anode).

58,93g de Co2+ libèrent 96485 C

(0,5\*2)/3 de Co2+ libèrent x = (0,5\*2\*96485)/(3\*58,93) = 545,76 C

Q = It (pour un courant constant) →

t = Q/I = 545,76/0,961 = 567,90s = 9,465 min ≈ 9,47 min.

**Exercice6 :**

C6H5NO2  + 4H+ + 4 e → C6H5NHOH + H2O

Une mole de C6H5NO2 (123g) nécessite 4\*96485C = 385940 C

385940 C → 123g de C6H5NO2

26,74 C → y = (25,74\*123)/ 385940 = 8,52\*10-3g = 8,52 mg.

Pourcentage de C6H5NO2 dans l'échantillon.

210 mg représente 100%

8,52 mg représente z = (8,52\*100)/210 = 4,06 %.