

Epreuve de moyenne durée

Questions de cours :

1. Vrai/ Faux

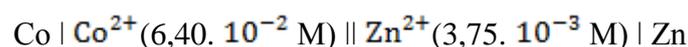
- 1) L'électrode de travail n'exerce aucun effet direct sur la réaction survenant à l'électrode de travail. Elle ne sert qu'à boucler le circuit électrique. (.....)
- 2) La membrane d'une électrode est la composante la plus importante d'une électrode indicatrice métallique car sa composition détermine la sélectivité de l'électrode. (.....)
- 3) La polarisation d'activation résulte de la vitesse finie de transport de matière de la solution à la surface de l'électrode. (.....)
- 4) Les dosages potentiométriques déterminent les activités des analytes, contrairement à la plupart des méthodes analytiques qui donnent les concentrations des analytes. (.....)
- 5) Les méthodes électrogravimétriques sont basées sur la mesure de la quantité d'électricité nécessaire pour modifier quantitativement l'état d'oxydation de l'analyte. (.....)
- 6) Lorsque la pile est débitée, le système est hors équilibre. (.....)
- 7) Dans un montage à trois électrodes, l'électrode de référence est un métal inerte qui permet la circulation du courant. (.....)
- 8) L'électrode auxiliaire est l'électrode où l'analyte est oxydé ou réduit. (.....)
- 9) Lorsque l'on impose une tension aux bornes d'une solution ionique, les ions se mettent en mouvement. (.....)
- 10) Un électrolyte support est un sel ajouté en excès à la solution d'analyte. Habituellement, c'est un sel de métal alcalin qui ne réagit pas à l'électrode de travail dans le domaine de potentiel utilisé pour doser l'analyte. (.....)

2. Définissez brièvement le potentiel de demi-vague.

3. Faites brièvement la distinction entre la polarisation de concentration et la polarisation d'activation

Exercice N°1 :

Calculer la tension initiale nécessaire pour qu'un courant de 0,078 A passe dans la cellule



si cette cellule a une résistance de 5 Ω . $E^0(\text{Co}^{2+} / \text{Co}_{(s)}) = -0.277 \text{ V}$, $E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}) = -0.763 \text{ V}$

Exercice N°2 :

- a) On donne $E^\circ = 0.354 \text{ V}$ pour la réaction $\text{AgIO}_3(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s}) + \text{IO}_3^-$
- b) Schématisez une cellule constituée d'une électrode de référence au calomel saturé et d'une électrode d'argent qui pourrait être utilisée pour la mesure de pIO_3 .
- c) Calculez pIO_3 et la concentration des ions IO_3^- , si la cellule décrite en (b) développe une tension de + 0.299 V.

Correction d'épreuve de moyenne durée

Questions de cours : (8.5 pts)

1. Vrai/ Faux (0.5 x 10)

- 1) L'électrode de travail n'exerce aucun effet direct sur la réaction survenant à l'électrode de travail. Elle ne sert qu'à boucler le circuit électrique. (F)
- 2) La membrane d'une électrode est la composante la plus importante d'une électrode indicatrice métallique car sa composition détermine la sélectivité de l'électrode. (F)
- 3) La polarisation d'activation résulte de la vitesse finie de transport de matière de la solution à la surface de l'électrode. (F)
- 4) Les dosages potentiométriques déterminent les activités des analytes, contrairement à la plupart des méthodes analytiques qui donnent les concentrations des analytes. (V)
- 5) Les méthodes électrogravimétriques sont basées sur la mesure de la quantité d'électricité nécessaire pour modifier quantitativement l'état d'oxydation de l'analyte. (F)
- 6) Lorsque la pile est débitée, le système est hors équilibre. (V)
- 7) Dans un montage à trois électrodes, l'électrode de référence est un métal inerte qui permet la circulation du courant. (F)
- 8) L'électrode auxiliaire est l'électrode où l'analyte est oxydé ou réduit. (F)
- 9) Lorsque l'on impose une tension aux bornes d'une solution ionique, les ions se mettent en mouvement. (V)
- 10) Un électrolyte support est un sel ajouté en excès à la solution d'analyte. Habituellement, c'est un sel de métal alcalin qui ne réagit pas à l'électrode de travail dans le domaine de potentiel utilisé pour doser l'analyte. (V)

2. Définition du potentiel de demi-vague.

Le potentiel pour lequel le courant est égal à la moitié de sa valeur limite est appelé le potentiel de demi-vague et est représenté par le symbole $E_{1/2}$. (1.0)

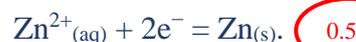
3. La distinction entre la polarisation de concentration et la polarisation d'activation

La polarisation de concentration apparaît lorsque le courant qui traverse la cellule électrochimique est limité par la vitesse à laquelle les réactifs s'approchent (ou s'éloignent) de l'électrode. (1.0)

(1.0)

La polarisation d'activation survient lorsque le courant est limité par la vitesse à laquelle les électrons sont transférés de l'électrode aux réactifs en solution. Dans les deux cas le courant cesse d'être une fonction linéaire de la tension de la cellule d'électrolyse. (0.5)

Exercice N°1 : (5.5 pts)



$$(0.5) E_{\text{gauche}} = E^0(\text{Co}^{2+} / \text{Co}_{(s)}) - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Co}^{2+}]} = -0.277 - \frac{0.0592}{2} \log (1 / (6.4 \times 10^{-2})) = -0.312 \text{ V} \quad (0.5)$$

$$E_{\text{droite}} = E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn (s)}) - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} = -0.763 - \frac{0.0592}{2} \log(1 / (3,75 \cdot 10^{-3})) = -0.8348 \text{ V} \approx -0.835 \text{ V}$$

$$E_{\text{cellule}} = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}} = -0.838 + 0.312 = -0.523 \text{ V}$$

$$E_{\text{appliquée}} = E_{\text{cellule}} + iR \quad (\text{Notez que } E_{\text{appliquée}}, E_{\text{cellule}} \text{ et } i \text{ sont ici tous négatifs})$$

$$E_{\text{app}} = -0.523 - (5 \times 0.078) = -0.913 \text{ V}$$

Exercice N°2 : (6 pts)

a) Schéma ECS $\parallel \text{IO}_3^- (x \text{ M}), \text{AgIO}_3 (\text{saturé}) \mid \text{Ag}$.

b) Calcul de la $[\text{IO}_3^-]$

$$E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} = U; E_J = 0; E_{\text{ref}} = 0.244 \text{ V/ ENH}$$

$$E_{\text{ind}} = U + E_{\text{ref}} = 0.299 + 0.244 = 0.543 \text{ V/ ENH}$$



$$E_{\text{AgIO}_3 / \text{Ag}} = E_{\text{AgIO}_3 / \text{Ag}}^0 - 0.06 \log[\text{IO}_3^-]$$

$$0.543 = 0.354 - 0.06 \log[\text{IO}_3^-]$$

$$-\log[\text{IO}_3^-] = 0.189 / (0.06) = 3.15 = \text{pIO}_3$$

$$[\text{IO}_3^-] = 10^{-3.15} = 7.079 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \approx 7.08 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$