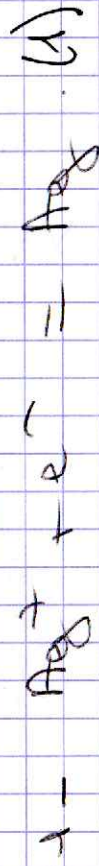
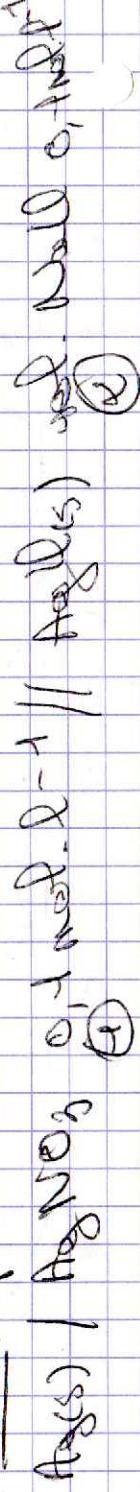


Ex 1: pile



$$E = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

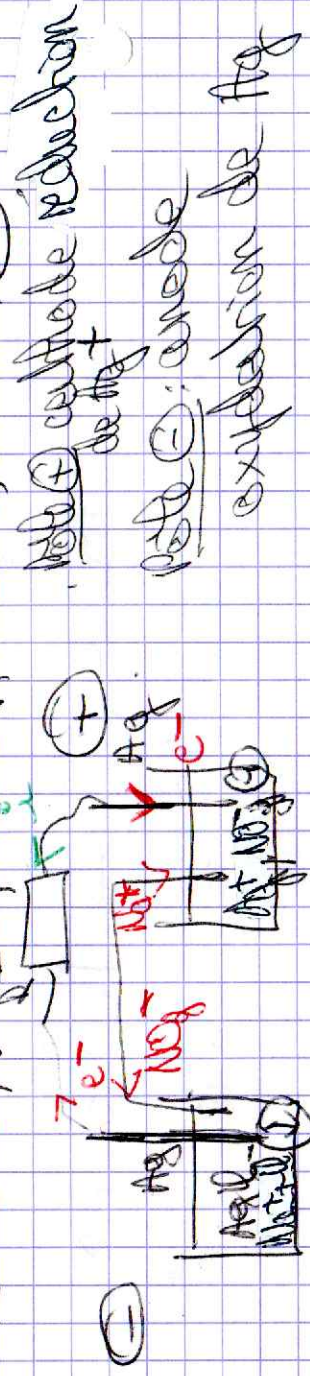
Comp A : $[\text{Ag}^+] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$$E = 0,8 - 0,06 = 0,74 \text{ V} \quad \text{(+)}$$

Comp B : $[Cl^-] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-9,8}}{10^{-1}} = 10^{-8,8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$E = 0,8 - 0,06 \times 8,8 = 0,27 \text{ V} \quad \text{(-)}$$



$$e = 0,74 - 0,27 = 0,47 \text{ V}$$

Rem: on peut également considérer, pour le composant à, le couple $\text{AgCl(s)} / \text{Ag}$
 $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ (C)

$$E_A = E^\circ(\text{AgCl(s)} / \text{Ag}) + 0,06 \log \left(\frac{1}{[Cl^-]} \right)$$



$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{1}$$

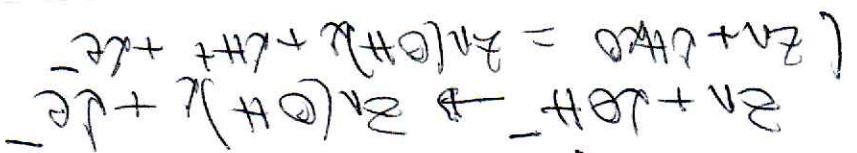
$$[Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} + [AgCl_2^-]$$

$$- E^\circ(\text{AgCl(s)} / \text{Ag}) = - E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - nT \ln K_s$$
$$E^\circ(\text{AgCl(s)} / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 \ln K_s$$

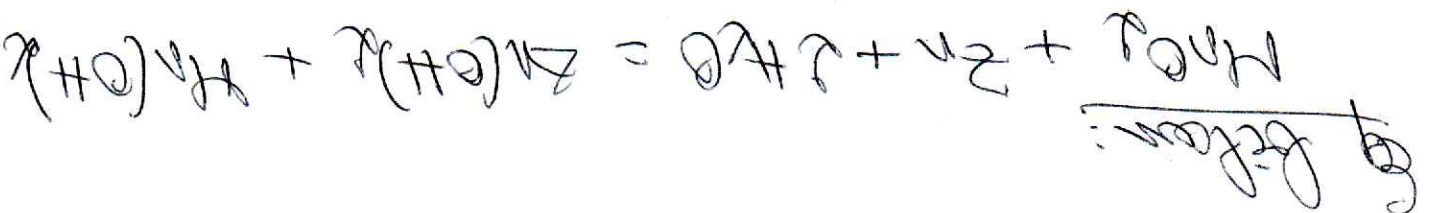
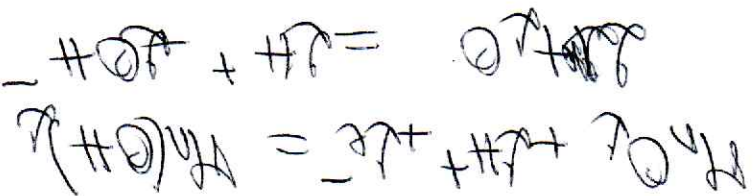
⊕

Ex: pile alcaline.

anode: oxydation du zinc



cathode: réduction de NaO_2



$$Q = 2850 \cdot 10^{-3} \times 3600 = 10260 \text{ C}$$

$$Q =$$

∴ volume de Zn consommé ∝ charge de
 transférée.
 m de Zn consommé ∝ charge
 $\frac{m}{M} \times 2F = Q$
 $m = \frac{Q \cdot M}{2F} = 3.14 \text{ g}$

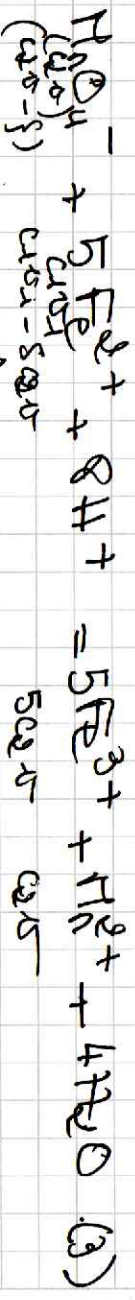
voir schéma de la pile.

Ex 2:

$v_1 = 50 \text{ ml}$ solution Fe^{2+} $C_1 = 9$

Dosage par KMnO_4 de concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

1- Electrode de Pt = mesure.
Electrode au Calomel Saturé.



(3) = (1) - 5(2).

$$- \Delta G = \Delta_r G^0 = -5F E_1^0 + 5F E_2^0$$

$$\log K_3^0 = \frac{5}{0,06} (E_1^0 - E_2^0)$$

$$K_3^0 = 10^{\frac{5}{0,06} (E_1^0 - E_2^0)} = 10^{22} \gg 1$$

réaction quantitative.

3- A l'éq

$$\frac{C_1 V_1}{5} = C_2 V_2 \quad \text{résultats en proportion molaire}$$
$$\frac{9 \times 50}{5} = \frac{5 \times 0,1 \times 8}{50} = 0,08 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_2 = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Ex: diagramme E-pH du mercure.

1- Déterminer les différents nombres d'oxydation en présence:

0	+	+	+
Hg(l)	Hg ²⁺	Hg ⁺	Hg ⁺

Les 3 n.o du mercure sont stables, plus E plus le n.o augmente.

C: domaine de stabilité de Hg(l)
 B: domaine de prédominance de Hg²⁺
 A: domaine de prédominance de Hg⁺
 Prédominance en milieu acide.

D: domaine de stabilité de HgO(s) qui se forme lorsque le pH (formation des couples de HgO par Hg²⁺).

$E = 0$: $F_1(Hg^{2+}/Hg^+) = 0,85V$ (calculé)

$eHg^+ + e^- = Hg^+$

$E_1 = E^0 + 0,03 \log \frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg^+]^2}$

sur la frontière: $[Hg^+] + 2[Hg^{2+}] = C_{Hg}$

$[Hg^{2+}] = 2[Hg^+]$

$\frac{d[Hg^{2+}]}{d[Hg^+]} = \frac{1}{2}$

$$E_1 = E_1^0 + 0,03 \log \left(\frac{C_{Hg^{2+}}}{C_{Hg^0}} \right)$$

$$E_1^0 = E_1 - 0,03 \log \left(\frac{C_{Hg^0}}{C_{Hg^{2+}}} \right)$$

$$E_1^0 = 0,95 - 0,03 \log (10^{-2}) = 0,95 + 0,06$$

$$\underline{E_1^0 = 0,91 \text{ V}}$$

$$\text{# } E_2 (Hg_2^{2+} | Hg) = 0,79 \text{ V}$$

$$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg(l)$$

$$E_2 = E_2^0 + 0,03 \log \left[\frac{C_{Hg_2^{2+}}}{C_{Hg^0}^2} \right]$$

Sans la fractionnaire : $2[Hg(l)^{2+}] = C_{Hg}$

$$E_2^0 = E_2 - 0,03 \log \left(\frac{C_{Hg}}{2C_{Hg^0}} \right)$$

$$\underline{E_2^0 = 0,80 \text{ V}}$$

$$3 - Hg_2^{2+} + 2Hg^0 = Hg_2O(s) + 2H_2O$$

$$K_S = \frac{[Hg_2^{2+}][Hg^0]^2}{[Hg_2O]}$$

A la fractionnaire dans Hg_2^{2+} et Hg^0 , $[Hg_2^{2+}] = C_{Hg}$
(le fait d'opposition de Hg^0).

$$pH = 2 \quad [H^+] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\underline{K_S = 10^{-2} \times 10^{-24} = 10^{-26}}$$

4 - > Fractionnaire : $Hg_2O(s) | Hg_2^{2+}$

$$2Hg^0 + 4H^+ + 2e^- = Hg_2^{2+} + 2H_2O$$

$$E(HgO | Hg^{2+}) = E^0(HgO | Hg^{2+}) + 0,03 \log \frac{[H^+]^4}{[Hg^{2+}]^3 \text{cof}}$$

$$E(HgO | Hg^{2+}) = A_2 - 0,12 \text{ p}H$$

peu - 0,12 V / upH

Soit le graphique : $E = 0,85 \text{ V}$ pour $\text{p}H = 2$
 $E = 0,73 \text{ V}$ pour $\text{p}H = 3$

$$\text{peu} = \frac{+0,73 - 0,85}{1} = -0,12 \text{ V / upH}$$

→ Fractionne : $HgO | Hg^{2+}$



$$E(HgO | Hg) = E^0(HgO | Hg) + 0,03 \log \frac{[H^+]^2}{\text{cof}}$$

$$E(HgO | Hg) = A_1 - 0,06 \text{ p}H$$

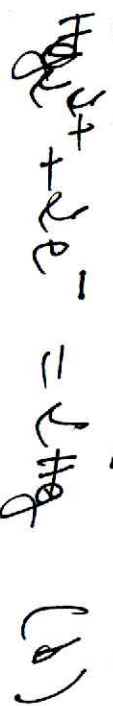
Peu - 0,06 V / upH

Soit le graphique : $E = 0,73 \text{ V}$ pour $\text{p}H = 3$

$$E = 20,5 \text{ V} \text{ pour } \text{p}H = 7$$

$$\text{peu} = \frac{0,5 - 0,73}{4} = \frac{-0,23}{4} \approx -0,06 \text{ V / upH}$$

Si pour $\text{p}H > 3$ de $\text{H}_2\text{O} + \text{I}$ de Hg disparaît,
 Hg^{2+} se dissout ou HgO de Hg .



$$(a) = (b) \times 2 \Rightarrow \underline{Hg^{2+} + H_2O = HgO + Hg + 2H^+} \quad (c)$$

Determinans $E^0(\text{Hg}_0 | \text{Hg}_2^{2+})$

Nu $\bar{\alpha}$ sa quadratică.

$$E(\text{Hg}_0 | \text{Hg}_2^{2+}) = 0,85 \text{ V } \bar{\alpha} \text{ pH} = 2$$

$$E(\text{Hg}_0 | \text{Hg}_2^{2+}) = E^0(\text{Hg}_0 | \text{Hg}_2^{2+}) - 0,03 \log \left(\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{c^0} \right) - 0,14 \text{ pH}$$

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{c^0}{2} \text{ sau sa quadratică}$$

$$E^0(\text{Hg}_0 | \text{Hg}_2^{2+}) = 0,85 + 0,12 \times 2 + 0,03 \log \left(\frac{10^{-2}}{2} \right)$$

$$\underline{E^0(\text{Hg}_0 | \text{Hg}_2^{2+}) = 1,02 \text{ V}}$$

$$\Delta rG^0 = \frac{\Delta rG^0}{2} - \frac{\Delta rG^0}{2}$$

$$-2r \text{ sau } K^0 = \frac{-2r E^0(\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}) + 2r E^0(\text{Hg}_0 | \text{Hg})}{2}$$

$$\log K^0 = \frac{E^0(\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg})}{0,06} - E^0(\text{Hg}_0 | \text{Hg})$$

$$K^0 = 10^{\frac{E^0(\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg})}{0,06} - E^0(\text{Hg}_0 | \text{Hg})}$$

$$\underline{K^0 = 10^{\frac{0,8 - 1,02}{0,06}} = 10^{-3,7} = 2 \cdot 10^{-4}}$$

Altre metode: $\bar{\alpha}$ și intersectarea din coordonate 4, 5
coexistența anilor Hg_2^{2+} , Hg_0 și Hg . $\text{pH} = 3$

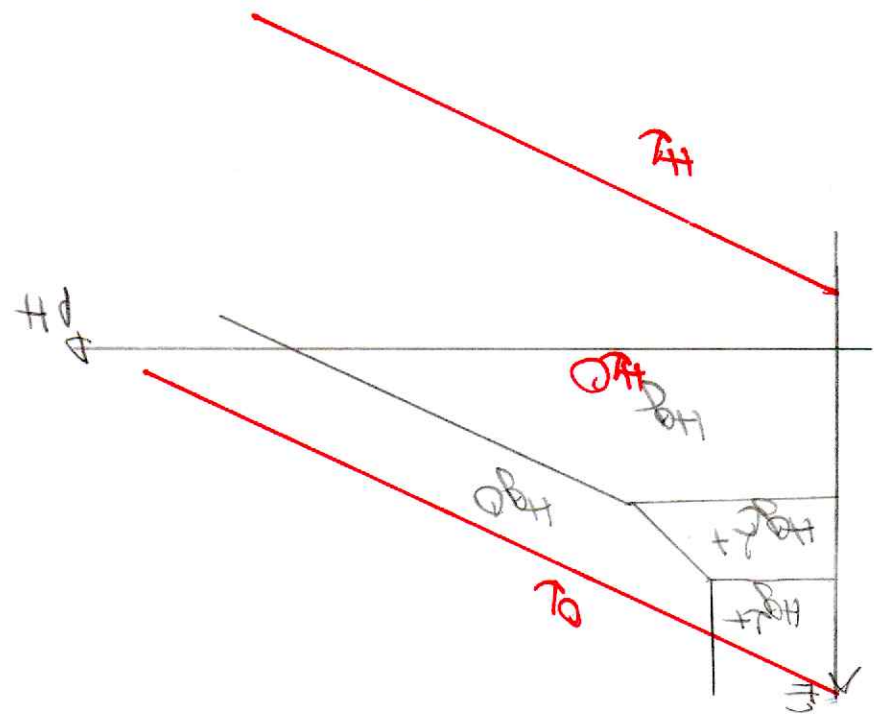
$$K^0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}] c^0}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}$$
$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{c^0}{2}$$

$$K^0 = \frac{2 \cdot 10^{-6}}{10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

5

$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$
 $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,06 \text{ pH}$



a- le mercure et l'eau ont un domaine de stabilité commun - Hg n'est pas oxydant par un acide non oxydant.

b- Toutes les espèces ont un domaine commun avec l'eau : aucune ne peut oxyder l'eau

c- la courbe relative au couple O₂/H₂O est située au dessus des 2 autres

partir de :

~~H₂O₂~~ : oxydation de Hg en Hg²⁺ pour
 de Hg²⁺ en Hg⁺ pour pH < 0 ou Hg⁺ pour
 et pH < 0

pH > 0 : oxydation de Hg en Hg⁺
 $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}$
 $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{H}_2\text{O}_2$

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
 $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{H}_2\text{O}$

Ex: 7 pile de concentration.

1. - Pile \oplus réduction de Zn^{2+} en Zn $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$
 Pile \ominus oxydation de Zn en Zn^{2+} $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$

2. - Composants 1:

$$E_1 = E^0(Zn^{2+}/Zn) + 0,03 \log \left(\frac{[Zn^{2+}]}{c^0} \right)$$

$$E_1 = -0,793 V$$

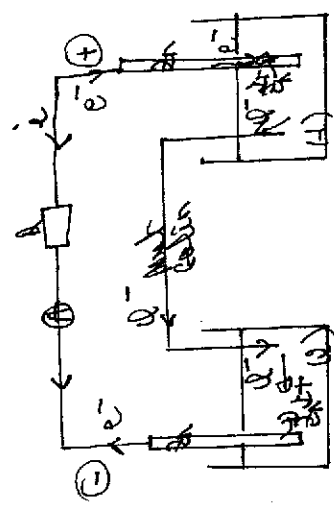
Composants 2:

$$E_2 = E^0(Zn^{2+}/Zn) + 0,03 \log \left(\frac{[Zn^{2+}]}{c^0} \right)$$

$$E_2 = -0,823 V$$

$E_1 > E_2$ composant 1: pôle \oplus cathode
 composant 2: pôle \ominus anode

$$e = E_1 - E_2 = 0,03 V$$



les ions U^- passent des composants 1) au composants 2) via le pont salin, cela permet d'équilibrer les multitudes des molécules. les ions U^- migrent vers le composant où les ions Zn^{2+} sont formés.

4 - $E_L = -0,763 - 0,12 = -0,883 V$

$$e' = E_1 - E_L = 0,08 V$$

Pile de concentration = même couple intervenant dans les 2 composants. En jouant sur les \neq de concentrations en Zn^{2+} dans les 2 composants, on modifie la d.p. Elle est d'autant plus grande que les \neq en conc. en Zn^{2+} dans les 2 composants est grande.

$$5 - n(Zn) = 65,4 g \cdot mol^{-1} \quad 1F = 96500 C$$

1 mole de Zn correspond à 1 mole d' e^- soit $2F = 2 \times 96500 C$ transférées. la charge Q transférée correspond à la consommation d'une mole m de Zn consommée telle que:

$$Q = \frac{m}{M(Zn)} \cdot 2F = \frac{100 \cdot 10^{-3}}{65,4} \times 2 \times 96500 = 295 C$$

6 - Si I est constant, $I = \frac{Q}{\Delta t}$

$$\Delta t = 59 \text{ s} \text{ soit } 1R \text{ 18 min 19 s}$$