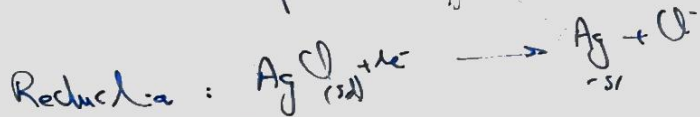
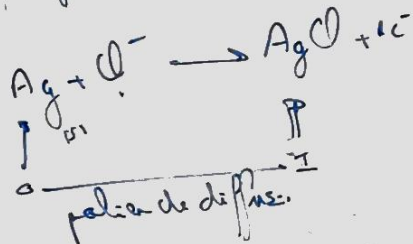
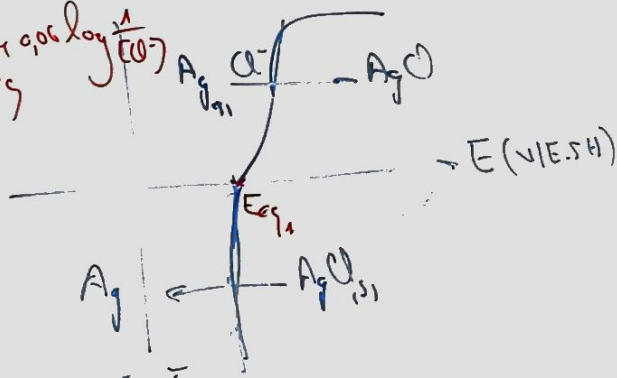




oxydation:

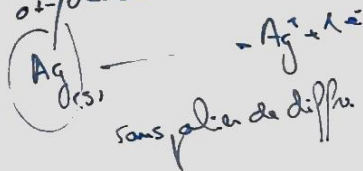


$$E_g = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$



$$\text{Ag}^+ / \text{Ag} \quad E_{g2} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_0$$

oxydation



Reduction



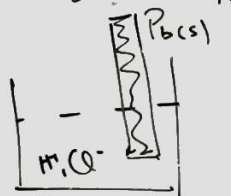
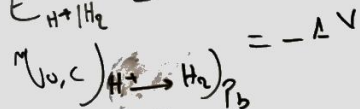
branch polar de diffu. $[\text{Ag}^+]_0 = 10^{-5} \text{ mol/l}$



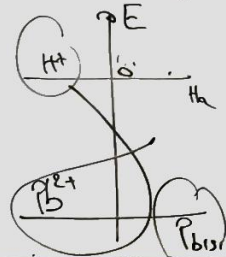
Ex n°2 -

e) $E_{Pb^{2+}/Pb}^{\circ} = -0,13 \text{ (V/E.S.H)}$

$E_{H^{+}/H_2}^{\circ} = 0 \text{ V}$



$C_p = 1 \text{ M (pH} \approx 0)$



Thermodynamiquement
l'oxydation de $Pb_{(s)}$ par $H^{+}(H_2O)$
est possible mais expérimentalement
cette oxydation n'est pas observée.

$E_{c(i)} = E_{eq.(H^{+}/H_2)} + M_{Vc}$
 $= -0,06 \text{ pH} + M_{Vc}$

$E_{c(i=0)} = -0,06 \text{ pH} + M_{Vc(Pb)}$
 $= -1$

Les deux courbes (1) et (2) présentent
un point de contact qui montre $i_a = -i_c = 0$
 $\Rightarrow$ la réaction d'oxydation de Pb par H^{+}
est cinétiquement défavorisée :
Car la réduction de $H^{+} \rightarrow H_2$ sur Pb
a subi un blocage cinétique car $M_{Vc(Pb)}$ est très

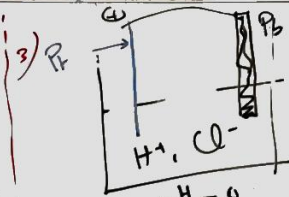
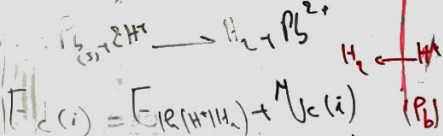


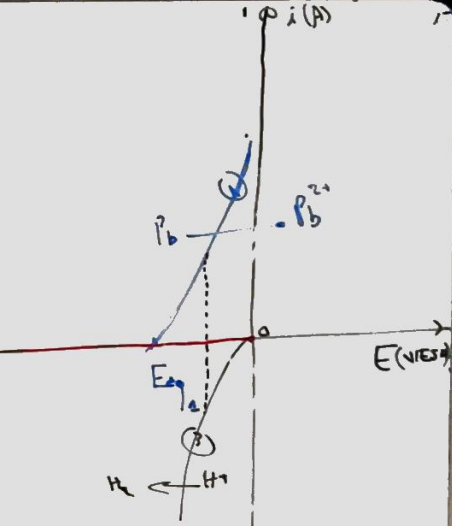
diagramme d'un gaz H_2 sur Pt
Electrode Pt : $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$
(Cathode) réduction

Electrode (Pb) : oxydation
Anode (-) $Pb_{(s)} \rightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$



$E_{c(i)} = E_{eq.(H^{+}/H_2)} + M_{Vc(i)}$

$E_{c(i=0)} = -0,06 \text{ pH} + M_{Vc(Pb)}$
 $E_{c(i=0)} = -0,06 \text{ (V/E.S.H)}$



Les courbes (1) et (2) partent d'un
zone commune $\Rightarrow$ présence d'un
point de fonctionnement d'abscisse
 E_m (Potential mixte) pour lequel
 $i_a = -i_c = i_{con} \neq 0$

Concours P.C 2019

- ①: Electrode de référence: E.R (E.C.S)
- ②: Electrode Travail: E.T (Te)
- ③: Contre Electrode: C.E (Pt)

- ④: Voltmètre
- ⑤: Générateur
- ⑥: Ampèremètre

Zone (a): la cinétique est limitée par le transfert de matière

Zone (b): la cinétique est limitée par le transfert de charge

4/ Porteur ①: deux branches cathodiques: réductions

$$\begin{cases} \text{HTeO}_2^+ \rightarrow \text{Te} \\ \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 \end{cases}$$

Porteur

Porteur ②: branche anodique: oxydation

$$\text{Te}_{(s)} \rightarrow \text{HTeO}_2^+$$

5/ Porteur ①

1^{ère} réduction: $\text{HTeO}_2^+ / \text{Te}$

$$\text{HTeO}_2^+ + 4\text{e}^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$$

2^{ème} réduction H^+ / H_2

$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$$

Porteur ②: oxydation: $\text{HTeO}_2^+ / \text{Te}$

$$\text{Te}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HTeO}_2^+ + 4\text{e}^- + 3\text{H}^+$$

6/ pellicule de diffusion: $\delta(PA)$

transfert matière:

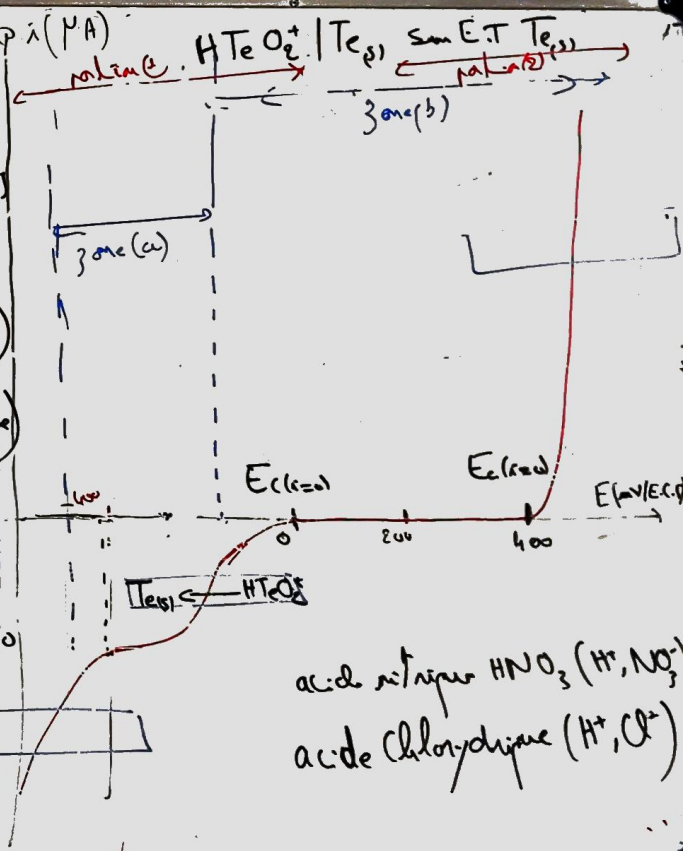
- + diffusion: grad T
- + migration ($\vec{E}$) (espèces chargées)
- + convection (agitation mécanique)

7/ 10. Porteur de charge

diffusion de HTeO_2^+

(HTeO₂)₀

+ H^+ échangé



Concours P.C 2019

- 1) ①: Electrode de référence: E.R (E.C.S)
 ②: Electrode Travail: E.T (Te)
 ③: Contre Electrode: C.E (Pt)

- 2) ④: Voltmètre
 ⑤: Générateur
 ⑥: Ampèremètre

- 3) Zone (a): la cinétique est limitée
 par le transfert de matière
 Zone (b): la cinétique est limitée
 par le transfert de charge

4) Porteur ①: deux
 branches cathodiques:
 réductions
 $\text{HTeO}_2^+ \rightarrow \text{Te}$
 $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$
 Porteur ②

Porteur ②: branche
 anodique: oxydation
 $\text{Te}_{(s)} \rightarrow \text{HTeO}_2^+$

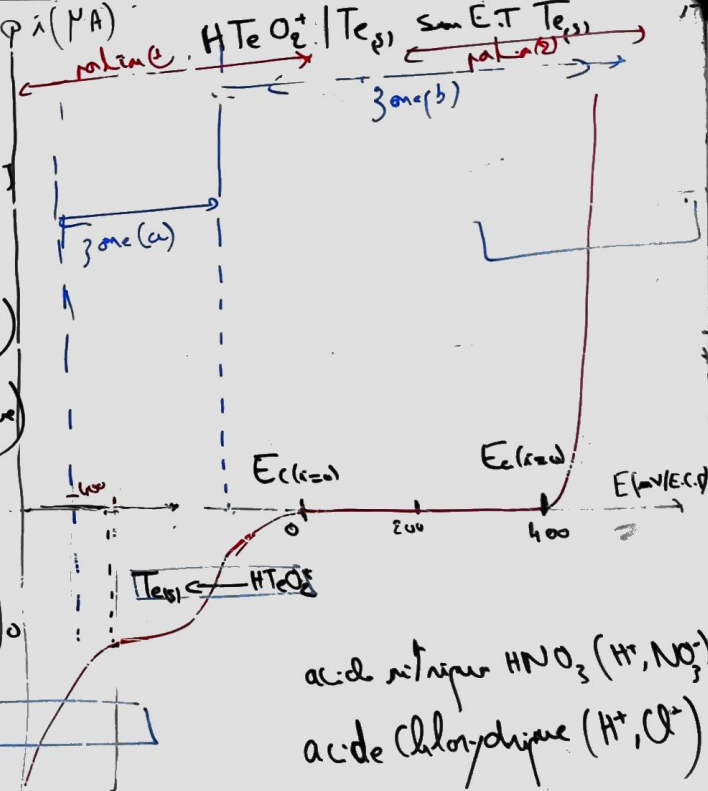
5) Porteur ①
 réduction: $\text{HTeO}_2^+ / \text{Te}$
 $\text{HTeO}_2^+ + 4\text{e}^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$
 " "
 réduction H^+ / H_2
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Porteur ②: oxydation: $\text{HTeO}_2^+ / \text{Te}$
 $\text{Te}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HTeO}_2^+ + 4\text{e}^- + 3\text{H}^+$

6) polarisation de diffusion: $P_i(\text{mA})$

transfert matière:
 + diffusion: grad T
 + migration ($\vec{E}$)
 (espèces chargées)
 + convection
 (agitation mécanique)

7) le courant de polarisation
 de diffusion dépend
 + [espèces électroactives]
 $(\text{HTeO}_2^+)_0$
 + $\text{ab}(\text{e}^-)$ échange



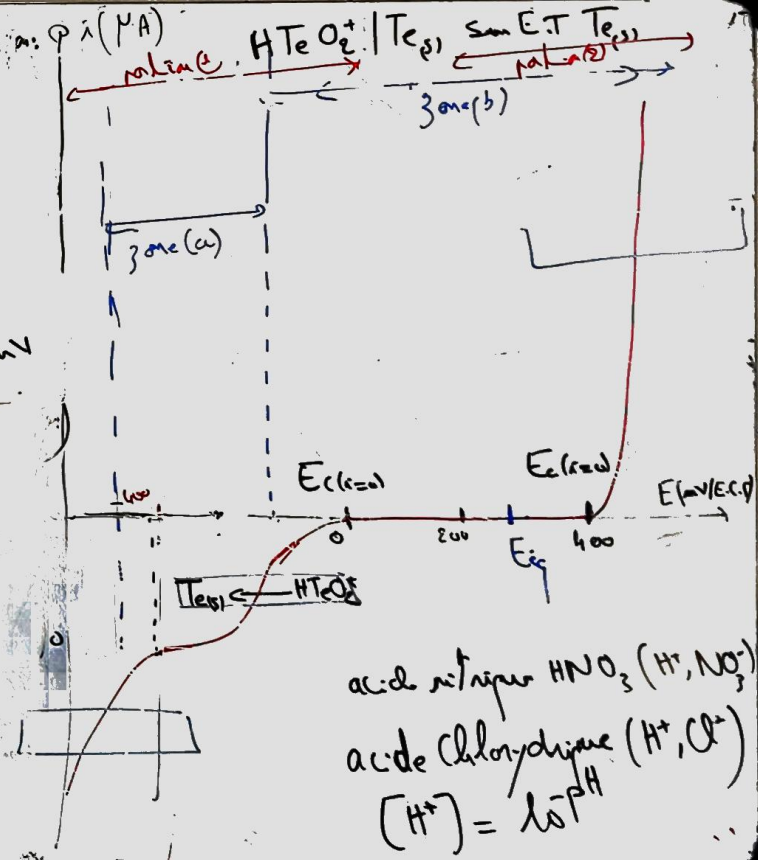
Exercice P.C 2019

8) La courbe $i = f(E)$ d'un système $\text{HTeO}_2^+ / \text{Te}$ sans E.T. (Te) sans E.T. (Te)
 avec l'axe des abscisses en plus en
 volts pour $i = 0$ donc on peut
 par déterminer graphiquement $E_{eq} = E(i=0)$

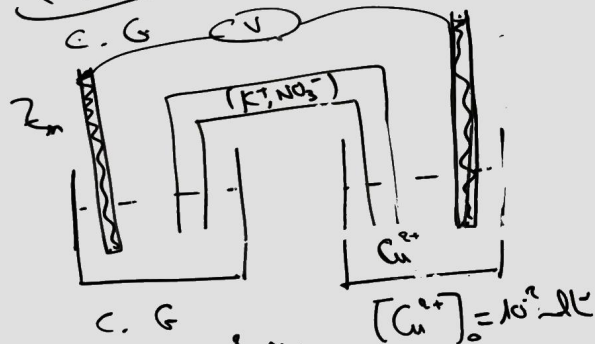
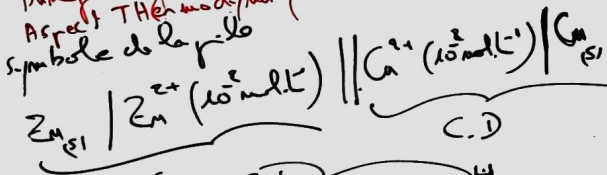
9) $E_{eq} = E_{\text{R}}(\text{HTeO}_2^+) = E_{\text{HTeO}_2^+ / \text{Te}} - E_{\text{ref}}$
 $\text{HTeO}_2^+ / \text{Te} : \text{HTeO}_2^+ + 4e^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $E_{eq} = E_{\text{HTeO}_2^+ / \text{Te}} + \frac{0.06}{4} \log \frac{[\text{HTeO}_2^+][\text{H}^+]^3}{1} - 0.244$
 $E_{eq} = E(i=0) = 0.551 + \frac{0.06}{4} \log 5.8 \times 10^{-3} - 0.244$
 $E_{eq} = 0.273 \text{ V/E.S.C} = 273 \text{ (mV/E.C.S)}$

10) $E_c(i) = E_{eq} + V_{oc}(i)$
 $E_c(i=0) = E_{eq} + V_{oc}(i=0)$
 $E_c(i=0) = E_{eq} + V_{oc}$
 $V_{oc} = E_c(i=0) - E_{eq}$
 $= 400 - 273 = 127 \text{ mV}$

$E_c(i) = E_{eq} + V_{oc}(i)$
 $E_c(i=0) = E_{eq} + V_{oc}(i=0)$
 $E_c(i=0) = E_{eq} + V_{oc}$
 $V_{oc} = E_c(i=0) - E_{eq}$
 $= 0 - 273$
 $= -273 \text{ mV}$



Principe de fonctionnement d'une pile
Aspect Thermodynamique
Symbole de la pile



Réaction de la pile:
 $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$

$$1 \quad \Delta E_0 = \Delta E^\circ - \frac{0,06}{n} \log Q$$

$$\Delta_r G = -nF \Delta E$$

$$\Delta E = E_D - E_G$$

$$\Delta E^\circ = E_D^\circ - E_G^\circ$$

$$\Delta E > 0 : \Delta_r G < 0$$

la spontanéité de la réaction



$$\Delta E > 0 \quad E_D > E_G$$

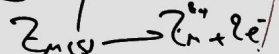
$$E_D > E_G$$

Electrode dle (+):

Sig d'une réduction:

Electrode gche (-):

Sig d'une oxydation:



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\Delta E^\circ = E_D^\circ - E_G^\circ$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = E_D^\circ = 0,34 \text{ V / E.S.N.}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = E_G^\circ = -0,76 \text{ V / E.S.N.}$$

$$\Delta E^\circ = E_D^\circ - E_G^\circ = 1,1 \text{ V}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ = 1,1 \text{ V}$$

Aspect Cinétique

$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ sur $\text{Cu}_{(s)}$: synap de

$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ sur $\text{Zn}_{(s)}$: synap de

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

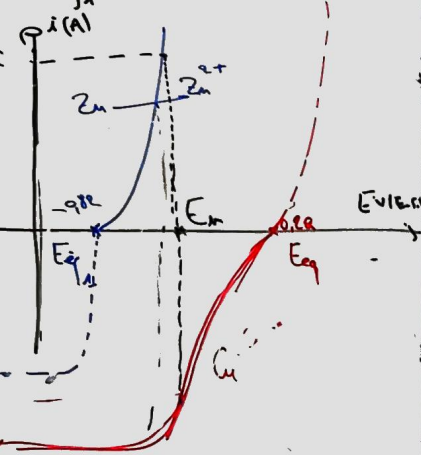
$$= 0,28 \text{ V}$$

$$E_{\text{eq}} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E_{\text{eq}} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$E_{\text{eq}} = -0,82 \text{ V / E.S.N.}$$

$$E_{\text{eq}} = -0,82 \text{ V / E.S.N.}$$



Principe de fonctionnement de Pile

Aspect Cinétique

le pile fonctionne $\rightarrow i \neq 0$
 pile se comporte comme une génératrice
 $DE(i=0) = DE_0 = E_0$

$$E_c(i) = E_0(i=0) - r_i$$

$$DE(i) = E_c(i) - E_a(i) = (DE)_0 - r_i$$

$$DE(i=0) = E_c(i=0) - E_a(i=0) = (E_{eq_2} + M_{Voc_2}) - (E_{eq_1} + M_{Voc_1})$$

$$DE(i=0) = (E_{eq_2} + M_{Voc_2}) - (E_{eq_1} + M_{Voc_1})$$

$$DE(i=0) = (E_{eq_2} - E_{eq_1}) - (M_{Voc_1} - M_{Voc_2})$$

$$DE(i=0) = E_0 = (E_{R_2} - E_{R_1}) - (M_{Voc_1} - M_{Voc_2})$$

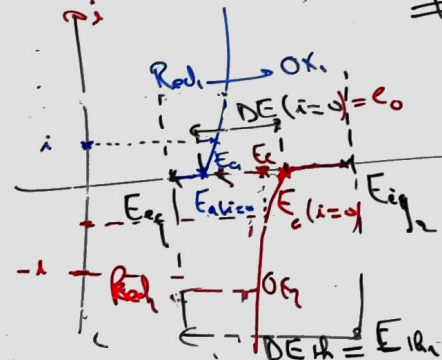
$$DE(i=0) = \underbrace{(E_{R_2} - E_{R_1})}_{\text{tension THO}} - \underbrace{(M_{Voc_1} - M_{Voc_2})}_{\text{tension cinétique}}$$

$s_{ys}(2) \cup s_{ys}(1) : 2 \text{ sys n'ay-dnt pas } \begin{cases} M_{Voc_1} = 0 \\ M_{Voc_2} = 0 \end{cases}$

$$DE(i=0) = (E_{R_2} - E_{R_1})$$

$s_{ys}(2) \cup s_{ys}(1) : \text{éléments } \begin{cases} M_{Voc_1} > 0 \\ M_{Voc_2} < 0 \end{cases}$

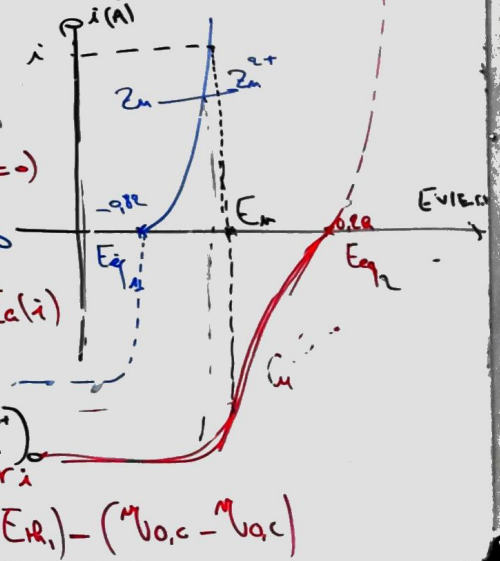
$$DE(i=0) = (E_{R_2} - E_{R_1}) - (M_{Voc_1} - M_{Voc_2}) \neq 0$$



$$E_{eq_1}(Z_n/Z_2) = E_{R_1}(Z_n/Z_2)$$

$$E_{eq_1} = E_{eq_1}^0 + \frac{0.06}{n} \log[Z_n]$$

$$E_0 = E_c(i=0) - E_a(i=0) \quad E_{eq_1} = -0.82 \text{ V / E.S.}$$



le pile fonctionne $\rightarrow i \neq 0$

$$DE(i) = E_c(i) - E_a(i)$$

$$DE = E_0 - r_i$$

$$DE(i=0) = DE_0 = (E_{R_2} - E_{R_1}) - (M_{Voc_1} - M_{Voc_2})$$