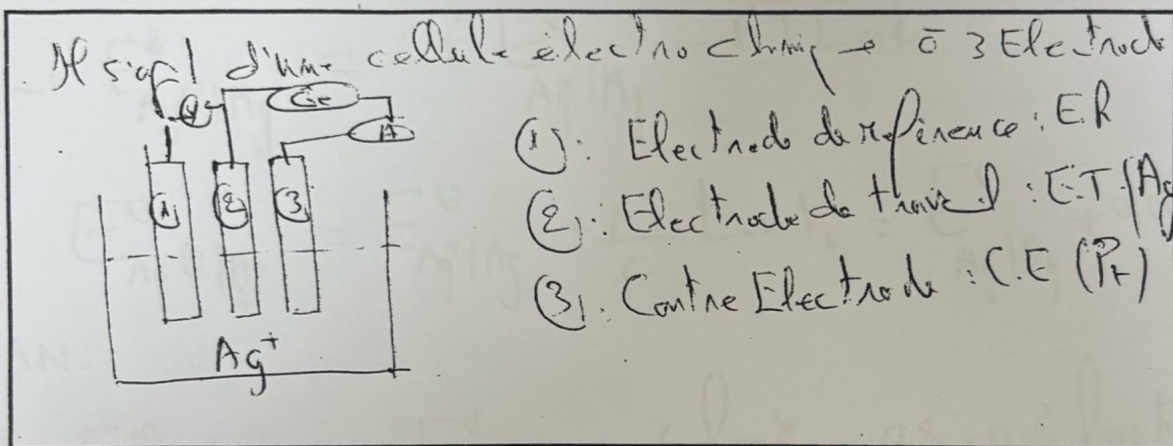


EXERCICE N°3:

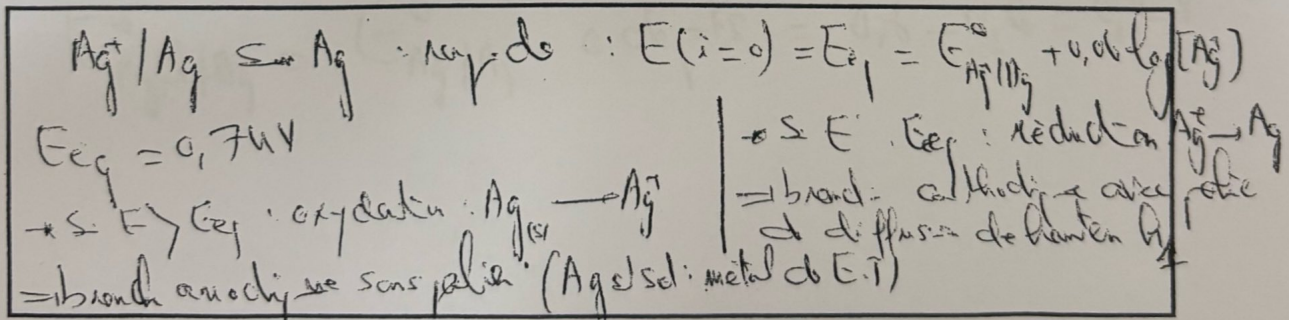
Le système Ag^+/Ag est rapide.

I. Schématiser la cellule électrochimique permettant de tracer la courbe intensité-potentiel de ce système sur une électrode de Ag en donnant toutes les informations utiles (type d'électrodes et appareils).

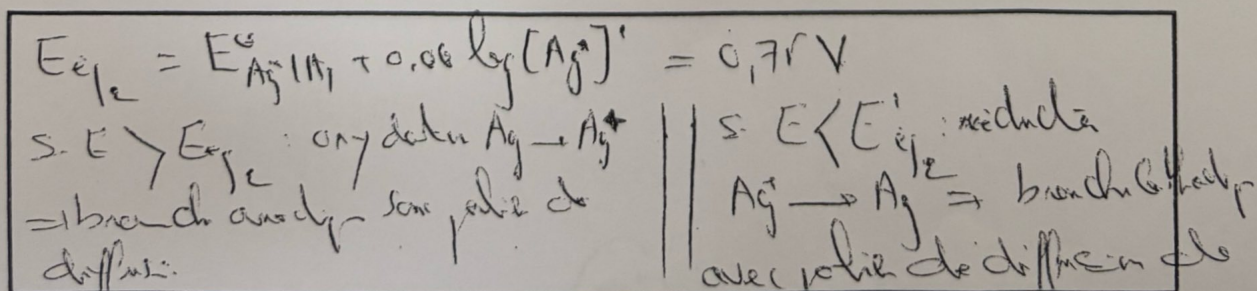


II. Tracer (en justifiant), sur un même graphe (Page 7), l'allure des courbes intensité-potentiel suivantes (on ne tiendra pas compte des couples de l'eau):

1. Une lame d'argent qui plonge dans une solution de Ag^+ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

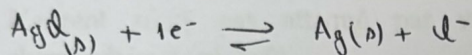


2. Une lame d'argent qui plonge dans une solution de Ag^+ à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.



Rq: la pente de la vague d'argent: $\text{Pente } R_2 = 2 \text{ V}$ 6/8

3. Une lame d'argent recouverte de chlorure d'argent qui plonge dans une solution de Cl^- à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

$$= 0,8 + 0,06 \log \left(\frac{10^{-10}}{0,1} \right) = 0,26 \text{ V}$$

si $E > E_{\text{eq}}$: oxydation $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

branche anodique limitée par diffusion de Cl^-

si $E < E_{\text{eq}} = 0,26 \text{ V}$: $\text{AgCl} \xrightarrow{\text{réduction}} \text{Ag}$
sans palier de diffusion

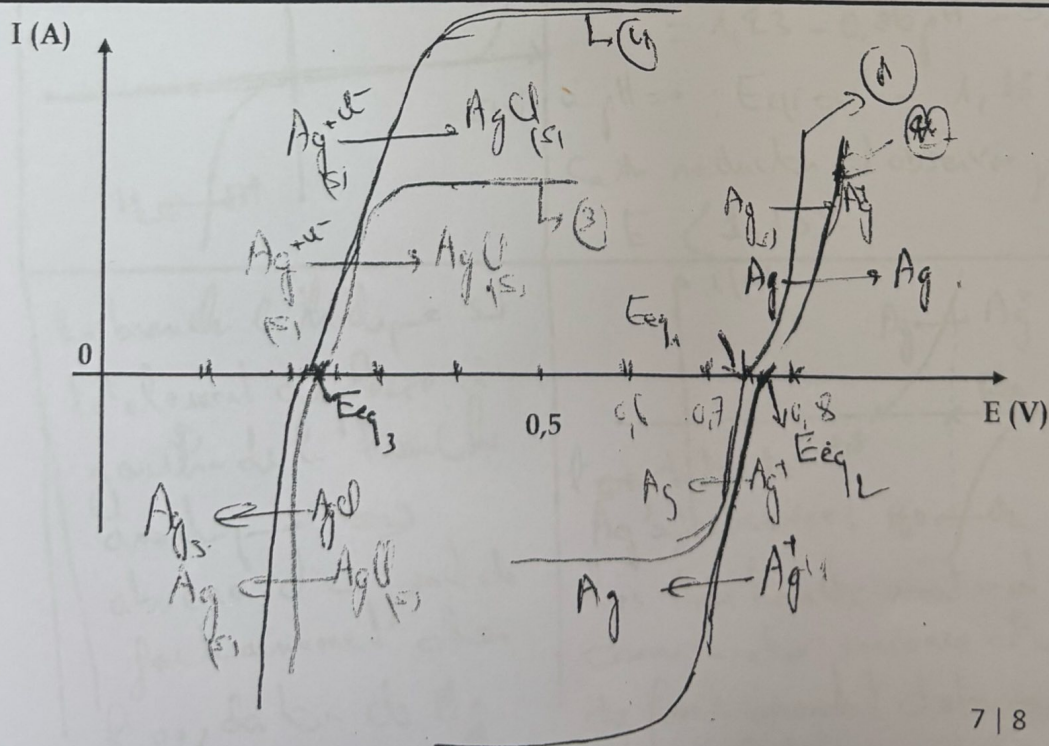
4. Une lame d'argent recouverte de chlorure d'argent qui plonge dans une solution de Cl^- à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

Compte (u)

$$E_{\text{eq}_u} = E_{\text{AgCl}}^0 + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} = 0,2 + 0,06 \log \frac{1}{0,2}$$

de m^e branche anodique avec
palier de diffusion mais $t_{\text{r}} = 2 \text{ h}$
 $[\text{Cl}^-]_{\text{e}} = 2 [\text{Cl}^-]_{\text{d}}$

branche cathodique
sans palier de diffusion



5. Tracer les courbes $I = f(E)$ pour rendre compte des résultats expérimentaux suivantes :

- L'argent n'est pas attaqué par une solution aqueuse désaérée d'acide chlorhydrique ($\text{pH} = 0$).
- L'argent est attaqué par une solution aqueuse aérée d'acide chlorhydrique ($\text{pH} = 0$).

a) Ag dans (H^+, Cl^-) désaérée

Ag^+/Ag : branche anodique

$E_{\text{eq}} \approx E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ V}$

H^+/H_2 : branche cathodique

$E_c = E_{\text{eq}}(\text{H}^+/\text{H}_2) + \eta_c$

$E_c(i=0) = -0,06 \text{ pH} + \eta_{0,c} \approx -0,1$

b) Ag dans une solution aqueuse aérée $\Rightarrow \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

* branche anodique : Ag^+/Ag

$E_{\text{eq}} = E_{\text{eq}}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) \approx 0,8 \text{ V}$

* branche cathodique :

$\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

$E_c = E_{\text{eq}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \eta_{c,c}$

$= 1,23 - 0,06 \text{ pH} - 0,1$

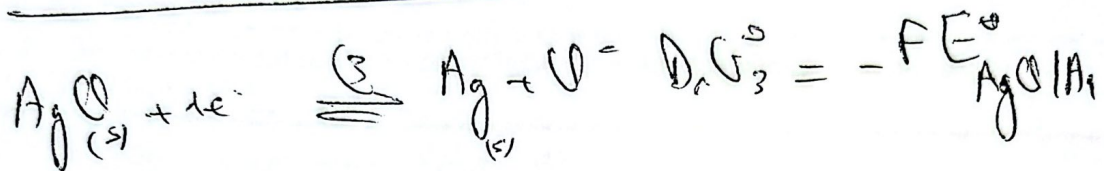
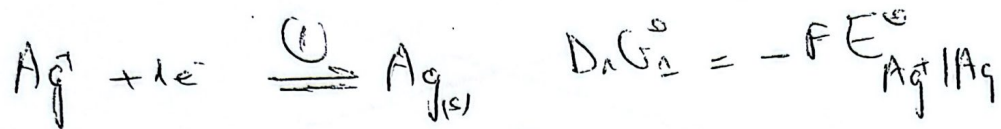
à $\text{pH} = 0$; $E_c(i=0) = 1,13 \text{ V}$

Ce redacteur est observé pour $E < 1,13 \text{ V}$.

La branche cathodique est totalement déplacée à gauche de la branche anodique $\Rightarrow$ absence de point de fonctionnement des l'oxydation de Ag

l'oxydation de Ag est observée ; $\text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{O}_2$

les deux branches montrent une zone commune de présence d'un point de fonctionnement d'abscisses E_m qui s'observe pour $(i_a = -i_c) \neq 0$



$$(3) = (1) + (2)$$

$$-F E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = -F E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - RT \ln K_s$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_s = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.06 \log K_s$$

AN-

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.06 \log K_s = 0.8 + 0.06 \log K_s$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - 0.06 \log K_s = 0.8 - 0.6 = 0.2 \text{ V}$$

(7)