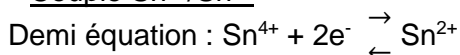


## Exercice 1

### 1. Domaines de prédominance

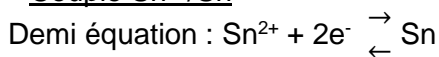
#### • Couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$



$$\text{Potentiel : } E = E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + 0,03 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$\text{A la frontière } [\text{Sn}^{4+}] = [\text{Sn}^{2+}] \Rightarrow E_{F1} = E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15\text{V}$$

#### • Couple $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$

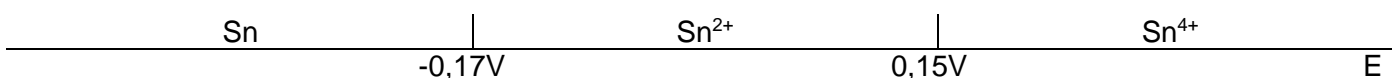


$$\text{Potentiel : } E = E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} + 0,03 \log [\text{Sn}^{2+}]$$

$$\text{A la frontière on a un premier grain de Sn et } [\text{Sn}^{2+}] \approx C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow E_{F2} = E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} + 0,03 \log C_0 = -0,17\text{V}$$

D'où le diagramme :



Conclusion :  $\text{Sn}^{2+}$  ne se dismut pas

## 2. Réaction



$$\text{A l'équilibre il y a égalité des potentiels : } E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + 0,03 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} + 0,03 \log [\text{Sn}^{2+}]$$

$$\text{D'où } \log K = \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{4+}]} = (E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} - E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}})/0,03$$

$$K = 10^{9,7}$$

La réaction est donc quasi totale.

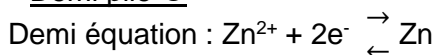
$$\text{A l'équilibre } [\text{Sn}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Sn}^{4+}] = [\text{Sn}^{2+}]^2/K = 8,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

## Exercice n°4

### 1. Polarité de la pile

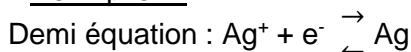
Il faut calculer les potentiels d'électrode

#### • Demi pile ①



$$\text{Potentiel : } E_1 = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,03 \log [\text{Zn}^{2+}] = -0,79 \text{ V}$$

#### • Demi pile ②



$$\text{Potentiel : } E_2 = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log [\text{Ag}^+] = 0,74 \text{ V}$$

**L'électrode de zinc est le pôle – l'électrode d'argent le pôle +**

$$\text{• La fem : } e = E_2 - E_1 = 1,53 \text{ V}$$

## 2.1. Réaction d'électrode

Anode : oxydation :  $\text{Zn} \xrightarrow{\quad} \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Cathode : réduction  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \xrightarrow{\quad} \text{Ag}$

Réaction globale :  $2\text{Ag}^+ + \text{Zn} \xrightarrow{\quad} 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$

---

## 2.2. Le sens du courant

Les électrons vont de l'électrode Zn vers l'électrode Ag, le courant va en sens inverse de l'électrode Ag vers l'électrode Zn.

---

## 2.3. La constante d'équilibre

A l'équilibre il y a égalité des potentiels :  $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,03 \text{ Log}[\text{Zn}^{2+}] = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \text{ Log}[\text{Ag}^+]$

$$\text{Log } K = \text{Log} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = (E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}})/0,03$$

$$K = 10^{52}$$

---

## 2.4. Concentrations si $e = 0,99\text{V}$

$$e = E_2 - E_1 = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,03 \text{ Log} \frac{[\text{Ag}^+]^2(t)}{[\text{Zn}^{2+}](t)} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,03 \text{ Log} \frac{(0,1-2x)^2}{(0,1+x)}$$

On en déduit  $x = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

La concentration en argent(I) est très faible

---

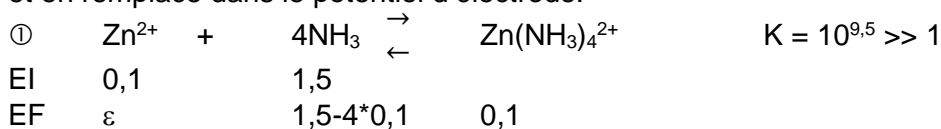
## 3. Ajout d'ammoniac

Dans chaque compartiment il va y avoir formation d'un complexe (voir données en fin d'exercice). Ainsi la concentration en ion métallique va diminuer et donc le potentiel de chaque électrode va diminuer.

---

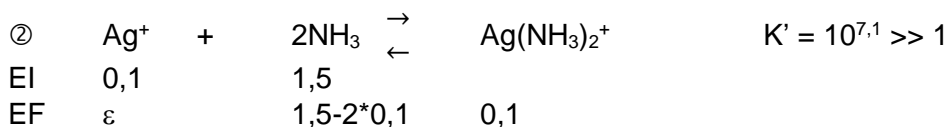
## 4. La pile

Pour chaque demi pile on réalise un tableau d'avancement pour calculer la concentration en ion métallique et on remplace dans le potentiel d'électrode.



$$[\text{Zn}^{2+}] = K[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]/[\text{NH}_3]^4 = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E'_1 = -1,08 \text{ V}$$



$$[\text{Ag}^+] = K'[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]/[\text{NH}_3]^2 = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E'_2 = 0,33 \text{ V}$$

• La fem :  $e = E'_2 - E'_1 = 1,41 \text{ V}$