

1) Frontière  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$

(1)

Demi eq:  $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$   
 Potentiel:  $E = E^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$

Frontière 1 grain de Ag  
 $[\text{Ag}^+] = \infty$

$$\Rightarrow E_F = E^0 + 0,06 \log \infty$$

2)  $\text{Ag}(\text{OH})_2/\text{Ag}(s)$

Demi équation  $\text{Ag}(\text{OH})_2 + e^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$   
 Potentiel  $E = E^0_{\text{Ag}(\text{OH})/\text{Ag}} + 0,06 \log R$

$$E_{F2} = E^0_{\text{Ag}(\text{OH})/\text{Ag}} - 0,06 \text{ pH}$$

3) ↑ de pH

$\text{Ag}^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{AgOH}$   $K = 1/K_s$   
 Pour 1 grain de Ag  $[\text{Ag}^+] = \infty$  on trouve  $\text{pH} = 7,3$  d'où  $K_s$

1) Dissolution de cuivre I

2



Calcul de K

Egalité des potentiels  $E_0 = E_2$

$$E_1^0 + 0.06 \log [\text{Cu}^+] = E_2^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

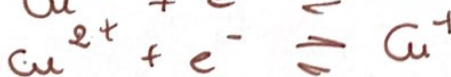
$$\log K = \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = \frac{E_1^0 - E_2^0}{0.06}$$

$$K = 10^6 \gg 1$$

Le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$



$E = E_1^0 + 0.06 \log [\text{Cu}^+]$  (1)



$E = E_2^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$  (2)

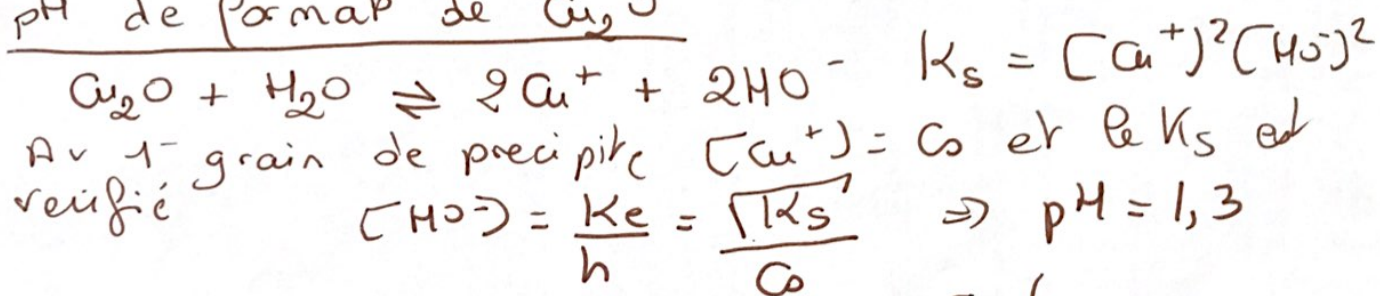
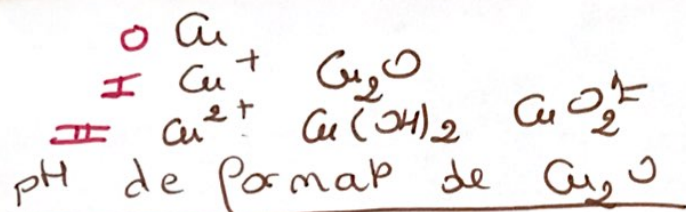


$E = E_3^0 + \frac{0.06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$

Unité des potentiels

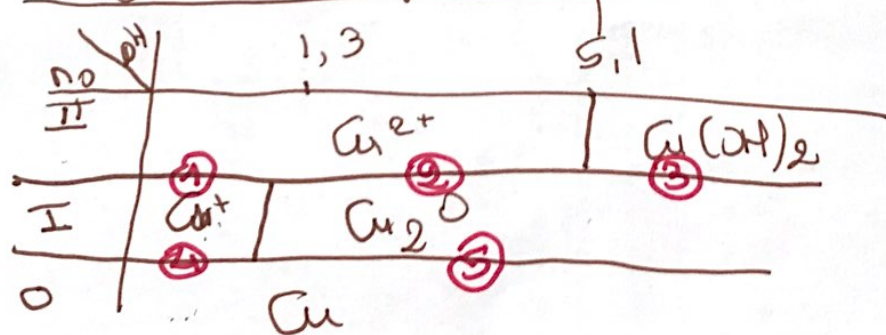
(1) + (2)  $2E = E_1^0 + E_2^0 + 0.06 \log [\text{Cu}^{2+}]$   
 par identifier  $E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 0.34 \text{ V}$

③



$\text{Cu}(\text{OH})_2$  début 5,05 fin 14,95 !

Diagramme primitif





Frontière 1  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ \text{ pH} < 1,3$

(4)

Demi équation  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$   
 Potentiel  $E = E_2^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$

Frontière :  $E_{F1} = E_2^0$  car  $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^+]$

Frontière 2  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$   $1,3 < \text{pH} < 5,1$

Demi équation  $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$

Potentiel :  $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}}^0 + 0.03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{h^2}$

Frontière 1 grain de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $[\text{Cu}^{2+}] = c_0$

$E_{F2} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}}^0 + 0.06 \log c_0 + 0.06 \log \text{pH}$

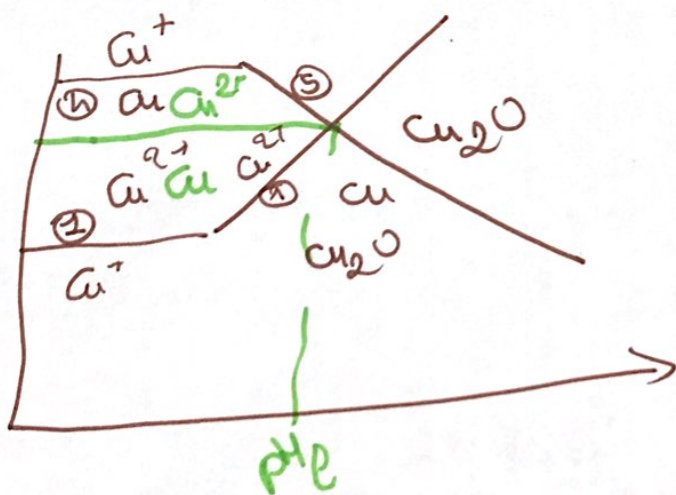
continuité du diagramme  
 à  $\text{pH} = 1,3$

$E_{F1} = E_{F2}$

$0,16 = E_2^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}}^0 - 0,06 \times 2 + 0,06 \times 1,3$

$E_{F2} = 0,082 + 0,06 \text{ pH}$

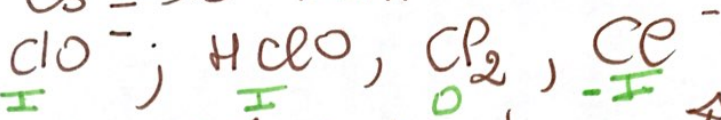
⑤

$$\underline{E_{FL} = E_1 + 0,06 P_{avg} C_0 = 0,40V}$$


⑥

Exo 4

$$C_0 = 10^{-2} \text{ mol/l}$$



plus le  $E^\circ$  et plus le no  $\nearrow$   
plus le pH et plus l'espèce est basique  
Diagramme primitif

no / pH		
+I	<u>I</u> $\text{HClO}$	$\text{ClO}^-$ <u>IV</u>
0	<u>II</u>	$\text{Cl}_2$
-I	<u>III</u>	$\text{Cl}^-$

2) le pKa

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \text{pOg} \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

A la frontière  $\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 1$   $\text{pH} = \text{pK}_A = 7,5$

(5)



4a. Frontière IV / III

Demiéquation  $\text{ClO}^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

potentiel  $E = E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} [\text{ClO}^-]}{[\text{Cl}^-]}$

frontière :  $[\text{Cl}^\cdot] = [\text{ClO}^-]$

$$E_F = E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^\cdot}^0 - 0.06 \text{ pH}$$

pente  $-0.06 \text{ V/unité pH}$