

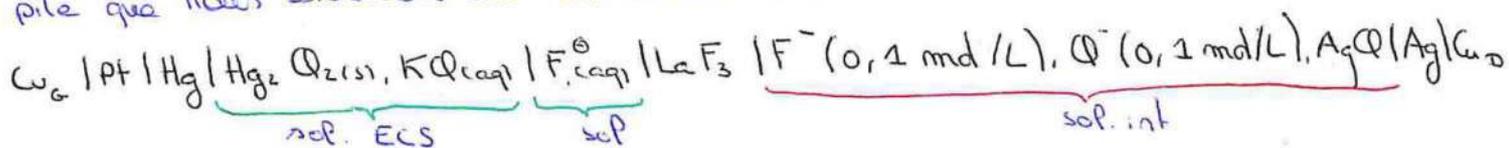
Electrode spécifique aux ions de fluor

l'objectif ici est de reprendre en exercice sur les électrodes spécifiques non pas parce que l'électrode au fluor nous est indispensable mais parce que cela nous permet de démontrer l'équation de Nikolski.

et exercice et cette correction est été proposée par Vincent

Diocznny que je remercie chaleureusement.

la pile que nous étudions est la suivante :



on peut écrire les équilibres électrochimiques à chaque interface

Ⓐ $\text{Cu}_0 | \text{Ag}$ - équilibre $e^-(\text{Cu}) = e^-(\text{Ag})$

$$\begin{aligned} \text{d'où } \tilde{\mu}_{e^-, \text{Cu}} &= \tilde{\mu}_{e^-, \text{Ag}} \Leftrightarrow \mu_{e^-, \text{Cu}} - F\phi_{\text{Cu},0} = \mu_{e^-, \text{Ag}} - F\phi_{\text{Ag}} \\ &\Leftrightarrow (\mu_{e^-, \text{Cu}} - \mu_{e^-, \text{Ag}}) \frac{1}{F} = \phi_{\text{Cu},0} - \phi_{\text{Ag}} \end{aligned}$$

Ⓑ électrode $\text{AgCl} | \text{Ag}$ - équilibre $\text{AgCl}(s) + e^-_{\text{Ag}} = \text{Ag} + \text{Cl}^{\ominus}_{\text{sol.int}}$

$$\begin{aligned} \text{d'où } \tilde{\mu}_{\text{AgCl}} + \tilde{\mu}_{e^-, \text{Ag}} &= \tilde{\mu}_{\text{Ag}} + \tilde{\mu}_{\text{Cl}^{\ominus}, \text{sol.int}} \\ \mu_{\text{AgCl}} + \mu_{e^-, \text{Ag}} - F\phi_{\text{Ag}} &= \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{Cl}^{\ominus}, \text{sol.int}} - F\phi_{\text{sol.int}} \\ \text{soit : } \phi_{\text{Ag}} - \phi_{\text{sol.int}} &= \frac{1}{F} (\mu_{\text{AgCl}} + \mu_{e^-, \text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Cl}^{\ominus}, \text{sol.int}}) \end{aligned}$$

Ⓒ $\text{F}^{\ominus}_{\text{sol.int}} = \text{F}^{\ominus}_{\text{monob}}$

$$\text{d'où } \tilde{\mu}_{\text{F}^{\ominus}, \text{sol.int}} = \tilde{\mu}_{\text{F}^{\ominus}, \text{monob}} \Leftrightarrow \phi_{\text{sol.int}} - \phi_{\text{monob}} = \frac{1}{F} (\mu_{\text{F}^{\ominus}, \text{sol.int}} - \mu_{\text{F}^{\ominus}, \text{monob}})$$

Ⓓ $\text{F}^{\ominus}_{\text{monob}} = \text{F}^{\ominus}_{\text{sol}}$

$$\text{d'où } \tilde{\mu}_{\text{F}^{\ominus}, \text{monob}} = \tilde{\mu}_{\text{F}^{\ominus}, \text{sol}} \Leftrightarrow \phi_{\text{monob}} - \phi_{\text{sol.int}} = \frac{1}{F} (\mu_{\text{F}^{\ominus}, \text{monob}} - \mu_{\text{F}^{\ominus}, \text{sol.int}})$$

Ⓔ $\text{KCl}(aq) | \text{F}^{\ominus}(sol)$ → potentiel de jonction supposé négligeable $\phi_{\text{sol.int}} - \phi_{\text{sol.ECS}} \approx 0$

Ⓕ $\text{Hg} | \text{Hg}_2 \text{Cl}_2(s), \text{KCl}(aq)$ électrode au calomel saturé - équilibre $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2(s) + 2e^-(\text{Hg}) = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^{\ominus}_{\text{sol.ECS}}$

$$\begin{aligned} \text{d'où } \tilde{\mu}_{\text{Hg}_2 \text{Cl}_2} + 2\tilde{\mu}_{e^-, \text{Hg}} &= 2\tilde{\mu}_{\text{Hg}} + 2\tilde{\mu}_{\text{Cl}^{\ominus}, \text{sol.ECS}} \\ \mu_{\text{Hg}_2 \text{Cl}_2} + 2\mu_{e^-, \text{Hg}} - 2F\phi_{\text{Hg}} &= 2\mu_{\text{Hg}} + 2\mu_{\text{Cl}^{\ominus}, \text{sol.ECS}} - 2F\phi_{\text{sol.ECS}} \\ \text{soit : } \phi_{\text{sol.ECS}} - \phi_{\text{Hg}} &= \frac{1}{F} (\mu_{\text{Hg}} + \mu_{\text{Cl}^{\ominus}, \text{sol.ECS}} - \frac{1}{2}\mu_{\text{Hg}_2 \text{Cl}_2} - \mu_{e^-, \text{Hg}}) \end{aligned}$$

a) Hg | Pt $e_{Hg}^- = e_{Pt}^-$ d'où $\tilde{\mu}_{e^-, Hg} = \tilde{\mu}_{e^-, Pt}$ et $\phi_{Hg} - \phi_{Pt} = \frac{1}{F} (\mu_{Hg}^- - \mu_{Pt}^-)$

b) Pt | Cu₂O $e_{Pt}^- = e_{Cu}^-$ d'où $\tilde{\mu}_{e^-, Pt} = \tilde{\mu}_{e^-, Cu}$ et $\phi_{Pt} - \phi_{Cu} = \frac{1}{F} (\mu_{e^-, Pt} - \mu_{e^-, Cu})$

on exprime la différence de potentiel entre les deux fils de cuivre, notée

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \phi_{Cu_2O} - \phi_{Cu} \\ &= (\phi_{Cu_2O} - \phi_{Ag}) + (\phi_{Ag} - \phi_{sd.int}) + (\phi_{sd.int} - \phi_{mons}) + (\phi_{mons} - \phi_{sol}) \\ &\quad + (\phi_{sol} - \phi_{sd.ECS}) + (\phi_{sd.ECS} - \phi_{Hg}) + (\phi_{Hg} - \phi_{Pt}) + (\phi_{Pt} - \phi_{Cu}) \end{aligned}$$

En remplaçant par les potentiels d'électrode et les coeff. de potentiel déterminés via la condition d'équilibre électrochimique, il vient :

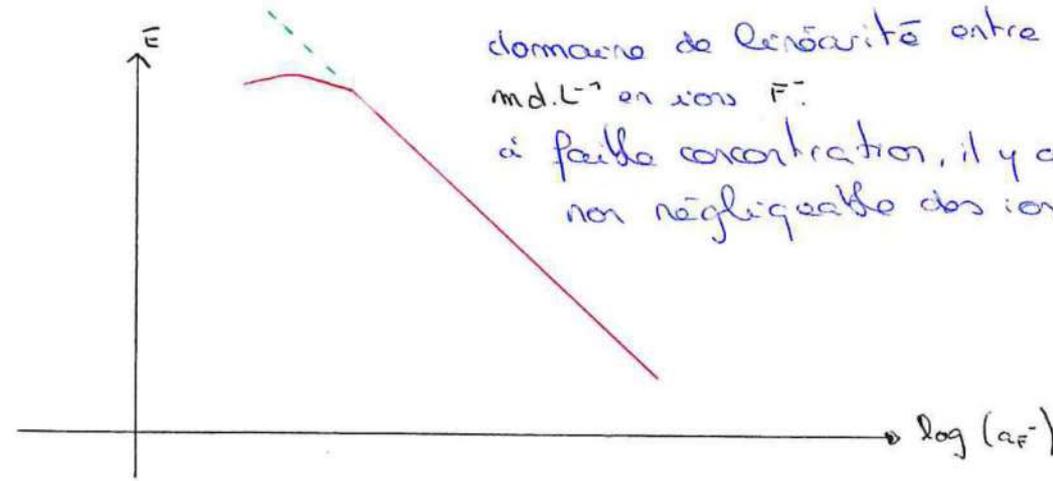
$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{1}{F} (\mu_{e^-, Cu} - \mu_{e^-, Ag}) + \frac{1}{F} (\mu_{Ag} + \mu_{e^-, Ag} - \mu_{Ag} - \mu_{e^-, sd.int}) + \frac{1}{F} (\mu_{e^-, sd.int} - \mu_{e^-, mons}) \\ &\quad + \frac{1}{F} (\mu_{e^-, mons} - \mu_{e^-, sol}) + 0 + \frac{1}{F} (\mu_{Ag} + \mu_{e^-, sd.ECS} - \frac{1}{2} \mu_{Hg_2Cl_2} - \mu_{e^-, Hg}) \\ &\quad + \frac{1}{F} (\mu_{e^-, Hg} - \mu_{e^-, Pt}) + \frac{1}{F} (\mu_{e^-, Pt} - \mu_{e^-, Cu}) \end{aligned}$$

d'où : $\bar{E} = \frac{1}{F} (\mu_{Ag} + \mu_{e^-, sd.int} + \mu_{e^-, sd.int} - \mu_{e^-, sol} + \mu_{Hg} + \mu_{e^-, sd.ECS} - \frac{1}{2} \mu_{Hg_2Cl_2})$

avec : $\mu_{Ag} = \mu_{Ag}^0$, $\mu_{e^-, sol} = cte$ car $[e^-]_{sol} = cte$ et $\mu_{e^-, sol} = \mu_{e^-, sol}^0 + RT \ln(a_{e^-})$
 $\mu_{Ag} = \mu_{Ag}^0$, $\mu_{e^-, sd.int} = cte$ car $[e^-]_{int} = cte$
 $\mu_{Hg} = \mu_{Hg}^0$, $\mu_{e^-, sd.ECS} = cte$ car $[e^-]_{ECS} = cte$
 $\mu_{Hg_2Cl_2} = \mu_{Hg_2Cl_2}^0$

inalement : $\bar{E} = \frac{1}{F} (\mu_{Ag}^0 - \mu_{Ag}^0 - \mu_{e^-, sd.int} + \mu_{e^-, sd.int} - \mu_{e^-, sol}^0 + \mu_{Hg}^0 + \mu_{e^-, sd.ECS} - \frac{1}{2} \mu_{Hg_2Cl_2}^0) - \frac{RT}{F} \ln a_{e^-}$
 $\bar{E} = K - \frac{RT}{F} \ln a_{e^-}$ Remarque à noter mais n'est pas noté

Si on trace :



domaine de concentration entre 10^{-6} et 10^{-7} mol.L⁻¹ on voit F^- .
 à faible concentration, il y a une influence non négligeable des ions interférents.