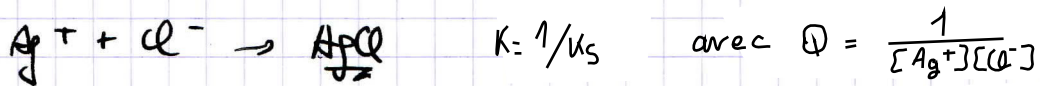


LA SONDE de CLARK.

1) $\boxed{[Cl^-] = \frac{175}{(39,1 + 35,45)} = 2,35 \text{ mol. L}^{-1}}$



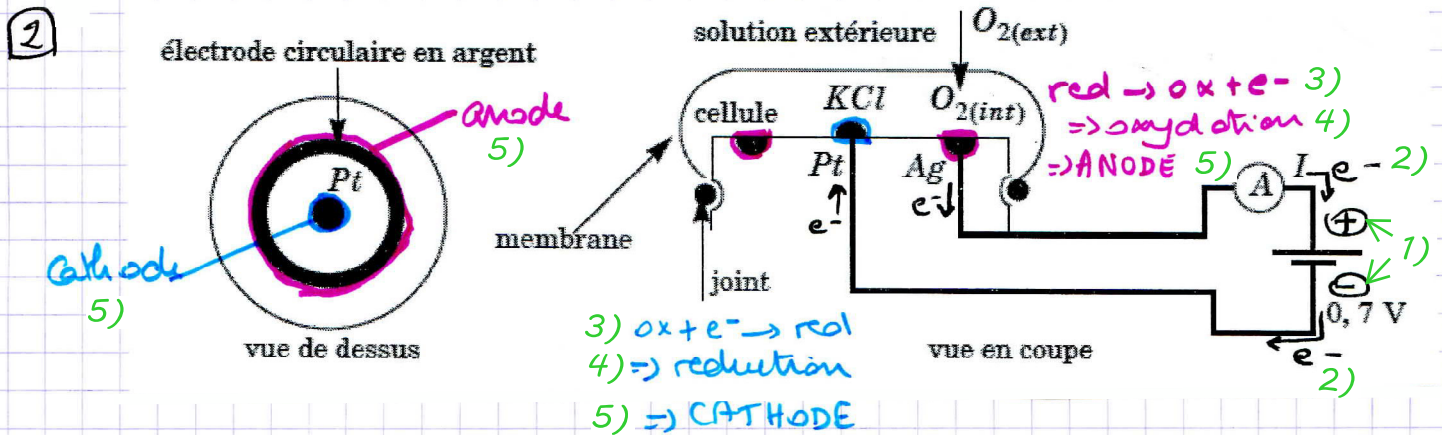
se produit si $\Delta_r G < 0 \Leftrightarrow \Delta_r G = RT \ln \frac{K_s}{[Ag^+][Cl^-]} < 0$
(ou $\Delta_r G \cdot d\xi < 0 \Rightarrow d\xi > 0$)

$\Rightarrow [Ag^+][Cl^-] > K_s$

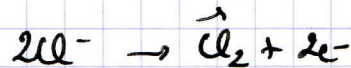
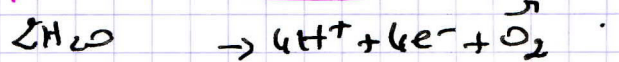
$\Rightarrow [Ag^+] > 2 \cdot 10^{-11} / 2,35$

$\Rightarrow [Ag^+] > 10^{-11,1} \text{ mol. L}^{-1}$

Dans ces conditions Ag^+ n'existe pas dans le milieu.
Seul $AgCl$ peut se former.



3) Anode : oxydations possible : $\boxed{Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-} \quad (2)$



Évaluation des potentiels de seuil : $E^\circ(H_2O/O_2) = 1,23 \text{ V}$

$E_N(pH=7) = 1,23 - 0,06 \times 7 = 0,81 \text{ V}$

$\Rightarrow E_S(H_2O/O_2) \geq 0,81 \text{ V (si } \eta_a)$

$E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,36 \text{ V}$

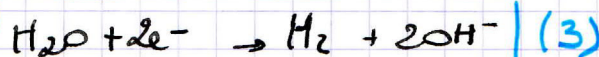
$\Rightarrow E_N = 1,36 + 0,03 \log \frac{1}{[Cl^-]^2}$

$\Rightarrow E_S(Cl_2/Cl^-) \geq 1,34 \text{ V (si } \eta_a)$

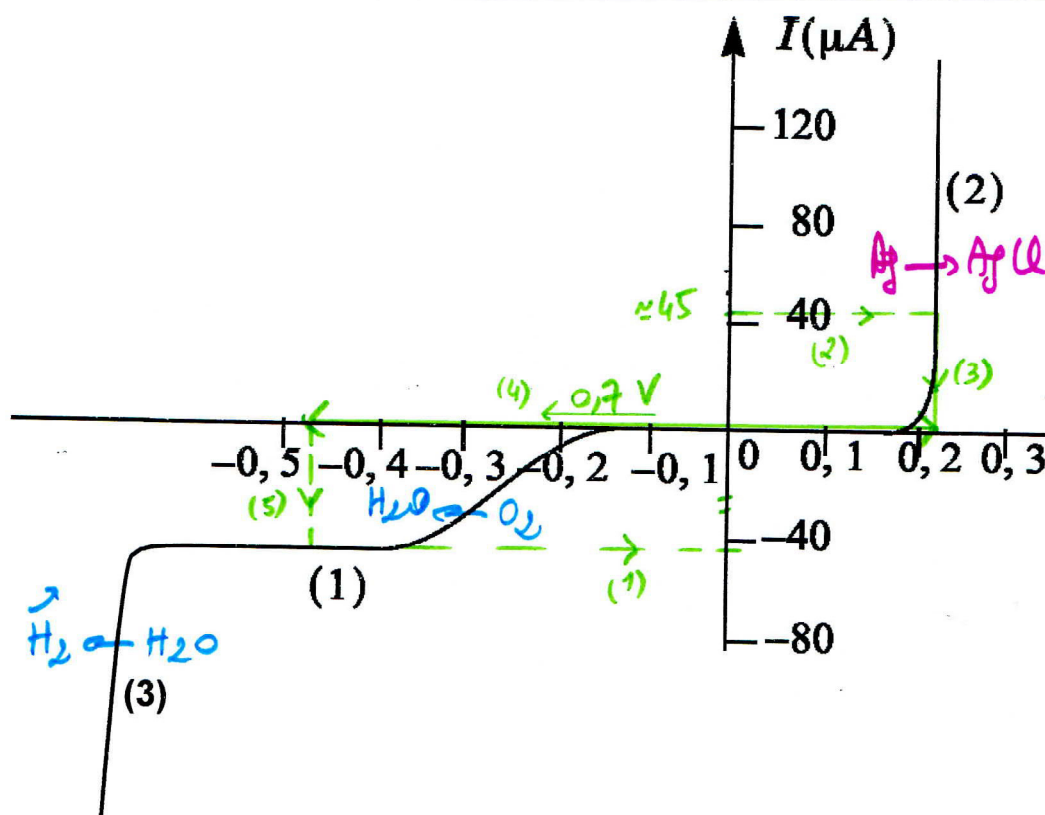
$\Rightarrow$ Seul $Ag \rightarrow AgCl$ est converable à $E \approx 0,2 \text{ V}$.

La courbe présente un mur car le réducteur est le métal de l'électrode, toujours présent.

Cathode Réductions possibles



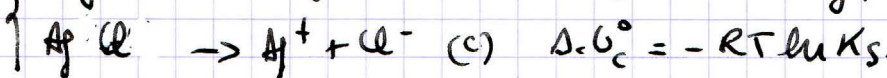
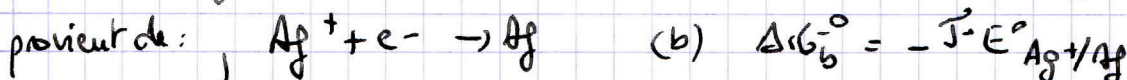
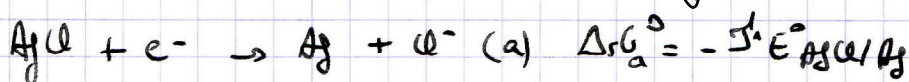
Seul O_2 peut donner une plate de diffusion, seul H_2O peut donner un "mur du solvant".



④ Calcul de $E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$.

méthode "au $\Delta_r G^\circ$ "

méthode "aux K "



$$\text{ou } (a) = (b) + (c) \Rightarrow \Delta_r G_a^\circ = \Delta_r G_b^\circ + \Delta_r G_c^\circ$$

$$\Rightarrow -F \cdot E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = -F \cdot E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + RT \ln K_s$$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,06 \text{ p}K_s$$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,80 + 0,06 \log 2,1 \cdot 10^{-10}$$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,16 \text{ V}$$

$$K^\circ_{(a)} = K^\circ_{(b)} \times K^\circ_{(c)}$$

$$\Rightarrow 10^{1/0,06 E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}}} = 10^{1/0,06 E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}} \times 10^{-10,68}$$

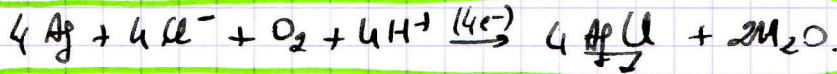
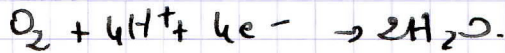
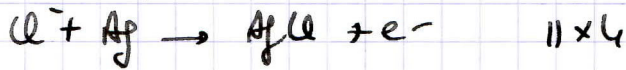
$$\Rightarrow E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,06 \times 10,68$$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,80 - 0,06 \times 10,68$$

$$\Rightarrow \text{Si couple rapide } \boxed{E_s = E_N = 0,16 + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} = 0,14 \text{ V}}$$

Valeur tout à fait cohérente avec le graphique fourni.

[5] Voir $\hookrightarrow$ sur le graph par la disposition de la ddp en fonctionnement $\Rightarrow$.



[6] A la cathode le courant correspond au palier de diffusion, a priori proportionnel à $[\text{O}_2]$ à l'oxygène, ce qui doit être démontré.

[7] Equilibre atteint pour O_2 dans et au bord de la membrane $\Leftrightarrow p_{\text{O}_2}^m = p_{\text{O}_2}^{\text{ap}}$ valide aux 2 bords $\frac{[\text{O}_2]_{\text{aq ext}}}{[\text{O}_2]_{\text{m ext}}} \text{ ou } \frac{[\text{O}_2]_{\text{m int}}}{[\text{O}_2]_{\text{aq int}}}$

$$\Leftrightarrow p_{\text{O}_2}^{\text{om}}(T) + RT \ln [\text{O}_2]_m = p_{\text{O}_2}^{\text{ap}}(T) + RT \ln [\text{O}_2]_{\text{ap}}.$$

$$\Rightarrow RT \ln \frac{[\text{O}_2]_m}{[\text{O}_2]_{\text{ap}}} = p_{\text{O}_2}^{\text{ap}}(T) - p_{\text{O}_2}^{\text{om}}(T)$$

$$\Leftrightarrow \frac{[\text{O}_2]_m}{[\text{O}_2]_{\text{ap}}} = \exp \left(\frac{p_{\text{O}_2}^{\text{ap}}(T) - p_{\text{O}_2}^{\text{om}}(T)}{RT} \right) = K.$$

$$\Leftrightarrow [\text{O}_2]_m = K [\text{O}_2]_{\text{ap}} \quad \text{CQFD.}$$

[8] loi de Fick : $j_{\text{O}_2} = -D_{\text{O}_2} \cdot \frac{dc}{dx}$ avec $\frac{dc}{dx}$ en $\frac{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}}{\text{m}}$ et j_{O_2} en $\frac{\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$.
 où j_{O_2} = flux de O_2 à travers la surface S de la membrane = $\frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} \times \frac{1}{S}$ en $\frac{\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{m}^2}$.

dc = gradient de concentration de O_2 dans la membrane
 $= [\text{O}_2]_{\text{m int}} - [\text{O}_2]_{\text{m ext}}$ car membrane très fine (Hyp) en $\frac{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}}{\text{m}}$.

dx = distance parcourue par O_2 dans la membrane = δ_m car membrane très fine (Hyp).

$$\text{donc } j_{\text{O}_2} = \frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} \times \frac{1}{S} = -D_{\text{O}_2} \cdot \frac{([\text{O}_2]_{\text{m int}} - [\text{O}_2]_{\text{m ext}})}{\delta_m}$$

note I_{O_2} dans le texte (courant particulier).

$$\Rightarrow I_{\text{O}_2} = -D_{\text{O}_2} \cdot \frac{S}{\delta_m} \cdot ([\text{O}_2]_{\text{m int}} - [\text{O}_2]_{\text{m ext}})$$

$$\text{Or } [\text{O}_2]_{\text{m int}} = K [\text{O}_2]_{\text{aq int}} \text{ et } [\text{O}_2]_{\text{m ext}} = K [\text{O}_2]_{\text{aq ext}}$$

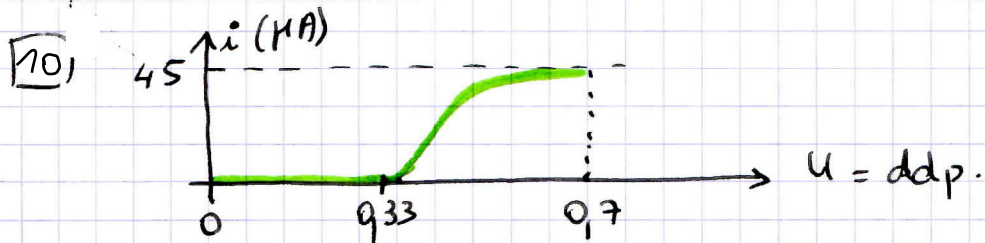
$$\Rightarrow I_{\text{O}_2} = +D_{\text{O}_2} \cdot \frac{S}{\delta_m} \cdot K ([\text{O}_2]_{\text{aq int}} - [\text{O}_2]_{\text{aq ext}})$$

Or pour une mole de O_2 traversant, $4F$ coulombs sont échangés

$$\Rightarrow i = 4 F \cdot \overset{\substack{\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}}}{J_{\text{O}_2}} \cdot \overset{\substack{\text{mol}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}}{\frac{S}{\delta} D_{\text{O}_2} K} ([\text{O}_2]_{\text{ext}} - [\text{O}_2]_{\text{int}}) \overset{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}}{}$$

9) $i_{\text{max}} \Leftrightarrow [\text{O}_2]_{\text{int}} = 0 \Rightarrow i_{\text{max}} = 4 F \frac{S}{\delta} D_{\text{O}_2} K [\text{O}_2]_{\text{ext}}$

Le courant de limite de diffusion correspond donc bien à i_{max} proportionnel à $[\text{O}_2]_{\text{ext}}$.



11) Il est impératif d'avoir atteint le plateau de diffusion pour que i soit proportionnel à $[\text{O}_2]_{\text{ext}}$.

12) Risque d'atteindre le mur du solvant qui fausserait tous les résultats, en permettant un énorme courant.