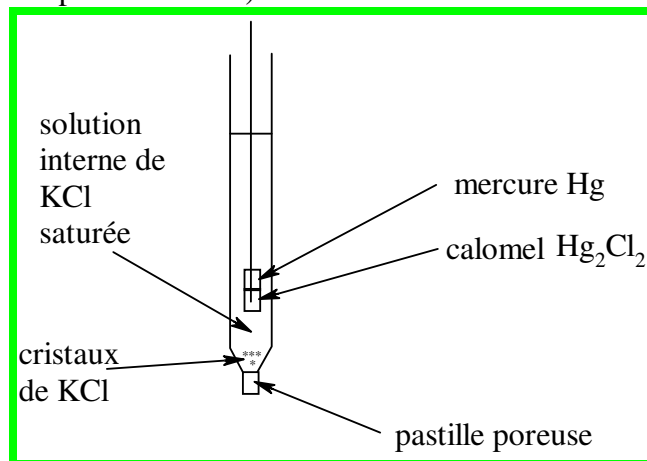


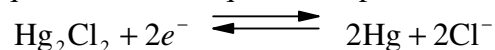
## INTERROGATION ÉCRITE DE CHIMIE

**Corrigé**

1) Faire un dessin annoté d'une électrode au calomel (utilisée habituellement comme électrode de référence en potentiométrie) :



2) On rappelle la demi-équation électronique du couple calomel/mercure :



Exprimer le potentiel d'électrode de l'ECS avec la formule de Nernst à une température  $T$  :

$$E = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

... et dire, en justifiant très brièvement, à quelle condition cette électrode est une électrode de référence :

Pour que le potentiel précédent soit défini et constant, il faut :

- que la température soit constante (ce qui fixe  $E^0$  et le terme  $\frac{RT}{2F}$ ) ;

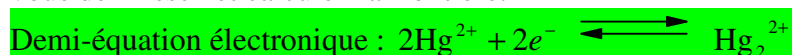
- que le mercure et le calomel soient présents (l'électrode ne doit pas débiter) ;

- que l'activité des ions chlorure soit constante : ceci est assuré tant que la solution interne est une **solution de KCl saturée** (présence de cristaux) ; une éventuelle diffusion d'ions à travers la pastille poreuse est compensée par dissolution des cristaux.

3) On note  $E^0_1$  le potentiel standard du couple  $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$

On note  $C_{\text{tr}}$  la concentration de tracé.

Tracer le diagramme de prédominance pour ce couple, en expliquant soigneusement comment vous définissez et calculez la frontière.



Potentiel d'une solution contenant ces ions :

$$E = E^0_1 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$$

On choisit une **convention de frontière** : par exemple, égalité des concentrations en élément mercure (I) et en élément mercure (II), soit  $2[\text{Hg}_2^{2+}]_{fr} = [\text{Hg}^{2+}]_{fr}$ .

$$\text{D'où } E_{fr} = E^0_1 + \frac{0,059}{2} \log(4[\text{Hg}_2^{2+}])$$

La concentration de tracé est définie par la quantité totale en élément mercure dissous, soit

$$C_{tra} = [\text{Hg}^{2+}] + 2[\text{Hg}_2^{2+}], \text{ soit à la frontière } [\text{Hg}_2^{2+}]_{fr} = \frac{C_{tra}}{4}.$$

Enfin, avec cette convention de frontière, on trouve :

$$E_{fr} = E^0_1 + \frac{0,059}{2} \log C_{tra}$$

