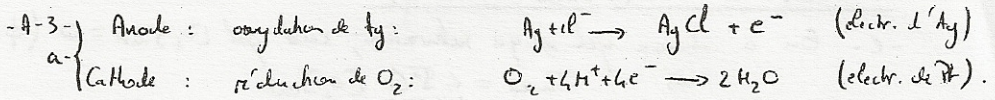


$$A-2- [KCl] = 175 \text{ g L}^{-1} \Leftrightarrow \frac{175}{M_{KCl}} \text{ mol/L} = \frac{175}{74,5} = 2,39 \text{ mol L}^{-1}$$

Ainsi, dans la cellule: $[Cl^-] = 2,39 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_S}{[Cl^-]}$ s'il y a du Z

$$\text{Soit: } [Ag^+] = \frac{2,1 \cdot 10^{-11}}{2,39} = 8,94 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \text{ pour saturer la précipité}$$



- b- (1): Cathode (2): Anode.

- c- s'il y a le couple $AgCl/Ag$, il y a aussi des $Ag^+ \rightarrow$ couple Ag^+/Ag .

$$\left. \begin{array}{l} Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag \Leftrightarrow E = E_0(Ag^+/Ag) + \frac{0,06}{1} \log [Ag^+] \quad (a) \\ AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^- \Leftrightarrow E = E'_0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{1}{[Cl^-]} \quad (b) \end{array} \right\}$$

ces 2 couples coexistent dans la même solution: le potentiel E est donc le même par les 2 calculs.

$$\begin{aligned} E'_0 &= E_0(Ag^+/Ag) + 0,06 \log [Ag^+] - 0,06 \log [Cl^-] \\ &= E_0(Ag^+/Ag) + 0,06 \log [Ag^+][Cl^-] \end{aligned}$$

Comme il y a $AgCl$ (saturé, la) n'a pas lieu! : $K_S = [Ag^+][Cl^-]$

$$\text{Ainsi: pour le couple } AgCl/Ag: \underline{E'_0 = E_0(Ag^+/Ag) - 0,06 pK_S = 0,159 \text{ V}}$$

$$\text{Ainsi: } \underline{E = E'_0 + 0,06 \log [Cl^-]} = \frac{0,137 \text{ V}}{[Cl^-] = 2,39 \text{ mol L}^{-1}}$$

La courbe (2) est telle que $I > 0$ si $E_{app} \geq 1,5 \text{ V}$, proche de $E_{calculée}$!

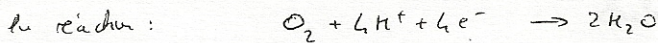
L'écart peut être dû à une faible surtension cathodique: on peut en déduire que la cinétique de la l'oxydation de Ag en $AgCl$ est RAPIDE.

- d- Comme $E_{(2)} \approx 0,2 \text{ V}$ dès que $I_{(1)} \neq 0$, on aura une ddp $E_{(2)} - E_{(1)} = 0,7 \text{ V}$
 si: $E_{(1)} = E_{(2)} - 0,7 = 0,2 - 0,7 = -0,5 \text{ V}$; ds ce cas: $I_{(1)} = I_{sat} \approx -45 \mu A$

$$\text{Comme } I_{(1)} = -I_{(2)} = -I: \underline{I = 45 \mu A}$$

- e- On constate qu'il y a un palier de diffusion pour la courbe (1)
 Le seul réactif susceptible de diffuser LENTEMENT sur (1) est O_2 (H^+ me limite jamais le courant, l'arrivée de H^+ de l'eau ne nécessite pas de déplacement de matière.) C'est donc bien la diffusion ^{lente} de O_2 qui a tel effet sur le palier (saturation au courant \Leftrightarrow vitesse limite de réaction).

$$11-4-2 \quad \psi = \psi(L_{\text{cat}} - L_{\text{an}})$$



Ainsi: $I_1 = -\frac{dn_{e^-}}{dt} \cdot \mathcal{F}$ (n_e : nbre de mole d' e^- échange / unité de tps)
 $= -4 \phi \mathcal{F}$ (10^2 mole O_2 qui réagit consomme 4 Faraday)
 $= -4 \mathcal{F} G ([O_2]_{\text{ext}} - [O_2]_{\text{int}})$

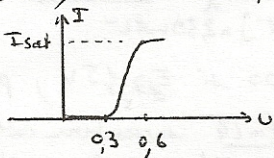
Or: $I = -I_1 = 4 \mathcal{F} G ([O_2]_{\text{ext}} - [O_2]_{\text{int}})$

-c- On a I_{max} qd il y a saturation, c'est qd $[O_2]_{\text{int}} = 0$ ($\phi = \phi_{\text{max}}$)
 $\Rightarrow I_{\text{max}} = 4 \mathcal{F} G [O_2]_{\text{ext}}$

Ainsi: I_{max} (constant de sat.) ~~est~~ proportionnel à $[O_2]_{\text{ext}}$. Après un établissement \rightarrow mesure de $4 \mathcal{F} G$, on voit que la valeur de I_{max} donne $[O_2]_{\text{ext}}$.
cte indépendante QUE de la membrane.

-A- Sa-D'après le graphique $I(E)$, on commence à avoir I_1 et I_2 non nuls.
 - si: $E_1 < -0,1V$ et $E_2 > 0,2V \Rightarrow U = E_2 - E_1 > 0,3V$. ($I_2 = -I_1 = I$)
 Le courant de saturation est atteint dès que $E_2 < -0,4V$; dans ce cas: $I_2 = -I_1^{\text{sat}}$ et $E_2 = 0,2V$.
 $\Rightarrow U_{\text{sat}} = 0,2 - (-0,4) = 0,6V$.

Si $U > U_{\text{sat}}$, I est limité par $I_2^{\text{sat}} (= I_1)$



-b- si $U < 0,6V$, $I < I_{\text{sat}} \Rightarrow \phi < \phi_{\text{sat}}$; dans ce cas: $I = 4 \mathcal{F} G ([O_2]_{\text{ext}} - [O_2]_{\text{int}})$
 n'est plus proportionnel à $[O_2]_{\text{ext}}$!

-c- si U trop grand, on risque d'avoir, à la cathode, une autre réaction
 la réduction de l'eau: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. Dans ce cas,
 I n'est plus non plus prop. à $[O_2]_{\text{ext}}$ (il y a du courant correspond
 à la réduction de l'eau.)