20 Commençons par exprimer les constantes thermodynamiques données par l'énoncé en fonction des concentrations des différentes espèces :

$$\mathrm{Ks} = \frac{[\mathrm{Ag}^+]^2\,[\mathrm{SO_3}^{2-}]}{c^{\circ 3}} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{K} = \frac{[\mathrm{H_2SO_3}]}{c^\circ}\,\frac{p^\circ}{p_{\mathrm{SO_2}}}$$

puis

$$\mathrm{Ka}_1 = \frac{[\mathrm{HSO_3^-}]\,h}{[\mathrm{H_2SO_3}]\,c^\circ} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{Ka}_2 = \frac{[\mathrm{SO_3}^{2-}]\,h}{[\mathrm{HSO_3}^-]\,c^\circ}$$

Avant de calculer e, la force électromotrice de la pile, il est également nécessaire de connaître le potentiel standard du couple $\mathrm{Ag_2SO_{3(s)}}/\mathrm{Ag_{(s)}}$, que l'on notera $\mathrm{E_1^{\circ}}'$. Calculons-le à partir de celui du couple $\mathrm{Ag^+}/\mathrm{Ag_{(s)}}$, noté $\mathrm{E_1^\circ}$. Pour la demi-pile de gauche, le potentiel d'électrode se calcule grâce à la loi de Nernst :

$$\mathrm{E_1} = \mathrm{E_1^\circ} + 0,06\ \log\frac{[\mathrm{Ag}^+]}{c^\circ} = \mathrm{E_1^\circ} + 0,03\ \log\frac{[\mathrm{Ag}^+]^2}{c^{\circ 2}}$$

Or, on est en présence de solides ($\mathrm{Ag_{(s)}}$ et $\mathrm{Ag_2SO_{3(s)}}$) et les potentiels d'électrode exprimés par rapport à l'un ou l'autre des deux couples sont égaux. Introduisons donc dans cette expression le produit de solubilité Ks :

$$\mathrm{E_1} = \mathrm{E_1^\circ} + 0,03\ \log\frac{\mathrm{Ks}\,c^\circ}{[\mathrm{SO_3}^{2-}]}$$

puis, successivement, $\mathrm{Ka_2}$ et $\mathrm{Ka_1}$:

$$\begin{aligned}\mathrm{E_1} &= \mathrm{E_1^\circ} + 0,03\ \log\frac{\mathrm{Ks}\,h^2}{\mathrm{Ka_1}\,\mathrm{Ka_2}\,[\mathrm{H_2SO_3}]\,c^\circ}\\ &= \mathrm{E_1^\circ} + 0,03\ (\mathrm{pKa_1} + \mathrm{pKa_2} - \mathrm{pKs}) + 0,03\ \log\frac{h^2}{[\mathrm{H_2SO_3}]\,c^\circ}\end{aligned}$$

Égalisons les expressions trouvées :

$$\mathrm{E_1^\circ} + 0,03\ (\mathrm{pKa_1} + \mathrm{pKa_2} - \mathrm{pKs}) + 0,03\ \log\frac{h^2}{[\mathrm{H_2SO_3}]\,c^\circ} = \mathrm{E_1^{\circ}}' + 0,03\ \log\frac{h^2}{[\mathrm{H_2SO_3}]\,c^\circ}$$

ce qui permet d'identifier le potentiel standard recherché :

$$\mathrm{E_1^{\circ}}' = \mathrm{E_1^\circ} + 0,03\,(\mathrm{pKa_1} + \mathrm{pKa_2} - \mathrm{pKs})$$

Calculons maintenant la force électromotrice de la pile (la cathode est le pôle positif et l'anode le pôle négatif) :

$$e = \mathrm{E_+} - \mathrm{E_-} = \mathrm{E_2} - \mathrm{E_1} = \mathrm{E_2^\circ} + \frac{0,06}{4}\ \log\frac{h^4\,p_{\mathrm{O_2}}}{c^{\circ 4}\,p^\circ} - \mathrm{E_1^{\circ}}' - \frac{0,06}{2}\ \log\frac{h^2\,c^\circ}{[\mathrm{H_2SO_3}]}$$

Remplaçons $\mathrm{E_1^{\circ}}'$ par l'expression calculée ci-dessus et rassemblons les logarithmes :

$$e = \mathrm{E_2^\circ} - \mathrm{E_1^\circ} + 0,03\ (\mathrm{pKs} - \mathrm{pKa_1} - \mathrm{pKa_2}) + 0,03\ \log\frac{h^2\,[\mathrm{H_2SO_3}]\,\sqrt{p_{\mathrm{O_2}}}}{h^2\,c^\circ\sqrt{p^\circ}}$$

Or,

$$[\mathrm{H_2SO_3}] = \mathrm{K}\,p_{\mathrm{SO_2}}$$

d'où

$$e = \mathrm{E_2^\circ} - \mathrm{E_1^\circ} + 0,03\ (\mathrm{pKs} - \mathrm{pKa_1} - \mathrm{pKa_2}) + 0,03\ \log\frac{\mathrm{K}\,p_{\mathrm{SO_2}}\sqrt{p_{\mathrm{O_2}}}}{p^{\circ\,\frac{3}{2}}}$$

ce qui fournit enfin

$$\boxed{e = \mathrm{E_2^\circ} - \mathrm{E_1^\circ} + 0,03\ (\mathrm{pKs} - \mathrm{pKa_1} - \mathrm{pKa_2} - \mathrm{pK}) + 0,03\ \log\left(\frac{p_{\mathrm{SO_2}}}{p^\circ}\sqrt{\frac{p_{\mathrm{O_2}}}{p^\circ}}\right)}$$