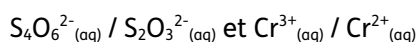
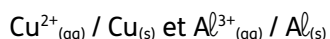
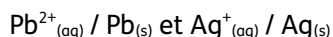
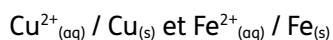


## 1. Constantes d'équilibre

Écrire les réactions d'oxydoréduction possibles entre les couples suivants, puis calculer la constante d'équilibre dans les deux cas. En déduire la réaction « thermodynamiquement favorisée » ou « spontanée »



## 2. Piles et accumulateurs

Outre le prix et la durée de vie assez courte des piles, leur recyclage n'est pas sans poser problème. Une solution est donc d'utiliser des accumulateurs, aussi appelés piles rechargeables. La pile nickel - cadmium en constitue un exemple.

La pile nickel-cadmium est constituée de deux demi-piles reliées par un pont salin et mettant en jeu les couples oxydant-réducteur  $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Ni}_{(\text{s})}$  et  $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cd}_{(\text{s})}$ .

La première demi-pile contient une solution aqueuse de sulfate de nickel de concentration en ions nickel (II)  $[\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La seconde demi-pile contient une solution aqueuse de sulfate de cadmium telle que  $[\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}]_0 = [\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}]_0$ .



- Déterminer, à 25 °C, le potentiel des deux couples redox constituant chaque demi-pile, à l'état initial.
- En déduire le sens d'évolution spontanée du système chimique constituant la pile.
- Écrire l'équation de fonctionnement de la pile puis déterminer sa constante d'équilibre  $K^\circ$  à 25 °C.
- Donner l'expression du quotient de réaction  $Q_{r,0}$ , à l'état initial. Le calculer. La valeur obtenue est-elle en accord avec le résultat de la question 2 ? Justifier.

**Données à 298 K :**  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Ni}_{(\text{s})}) = -0,26 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cd}_{(\text{s})}) = -0,40 \text{ V}$



## Potentiel standard redox $E^\circ$ en volt

$\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}$	0,8	$\text{ClO}^{-}_{(\text{aq})} / \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$	0,81	$\text{H}^{+}_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$	0,00
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Al}_{(\text{s})}$	- 1,66	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$	0,34	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	1,77
$\text{Br}_{2(\text{aq})} / \text{Br}^{-}_{(\text{aq})}$	1,09	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	0,77	$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Pb}_{(\text{s})}$	- 0,13
$\text{Cl}_{2(\text{aq})} / \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$	1,40	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$	- 0,44	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	0,08
$\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}$	- 0,41	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$	- 0,037	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} / \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	2,01
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} / \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$	1,33	$\text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$	1,507	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$	- 0,76