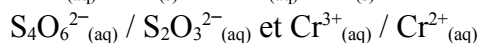
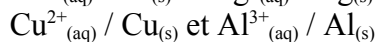
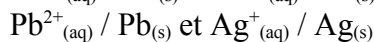
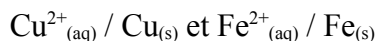


Exercice 1: Constantes d'équilibre

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 »



Exercice 2: Piles et accumulateurs

1. 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.

2. 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 $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cd}_{(\text{s})}$.

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

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

Soit l'équation de la réaction : $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Ni}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cd}_{(\text{s})} + \text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$

5. Déterminer, à 25 °C, le potentiel des deux couples redox constituant chaque demi-pile, à l'état initial.

6. En déduire le sens d'évolution spontanée du système chimique constituant la pile.

7. Écrire l'équation de fonctionnement de la pile puis déterminer sa constante d'équilibre K° à 25 °C.

8. 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 : $E^\circ(\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Ni}_{(\text{s})}) = -0,26 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cd}_{(\text{s})}) = -0,40 \text{ V}$

Exercice 3 :

On étudie l'équilibre mettant en jeu les couples suivants : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Sg}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Sg}^{2+}_{(\text{aq})}$ de potentiel standard $E^\circ(\text{Sg}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Sg}^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,734 \text{ V}$.

1. Écrire les demi-équations des couples et en déduire l'équation de l'équilibre qui s'établit.

2. Calculer la constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction correspondante.

On dispose de 10 mL de chacune des solutions suivantes à $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$: chlorure de fer III, sulfate de fer II, chlorure de Sg III et sulfate de Sg II. On mélange dans un bécher ces quatre solutions.

3. Déterminer les concentrations en ions $[\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}]$, $[\text{Sg}^{3+}_{(\text{aq})}]$, $[\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}]$ et $[\text{Sg}^{2+}_{(\text{aq})}]$ dans la solution juste après le mélange.

4. En déduire la valeur du quotient de réaction à cet instant.

5. Dans quel sens l'équilibre va-t-il se déplacer ?

6. Calculer les valeurs des potentiels de chaque couple juste après le mélange.

Le système est maintenant à l'équilibre.

7. Quelle est alors la valeur du quotient de réaction ?

8. À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre.

9. Calculer les potentiels de chaque couple à l'équilibre. Que remarquez-vous ?

10. Pourquoi peut-on parler de potentiel de la solution à l'équilibre ?