 IstiA Ecole d'Ingenieurs de l'Université d'Angers	ISTIA EI-2	Génie des Procédés	CC2 Sans document Calculatrice autorisée
---	---------------------------------	---------------------------	---

Exercice 1 : Cinétique d'une réaction électrochimique

On étudie la cinétique de réaction des ions mercuriques Hg^{2+} sur les ions ferreux Fe^{2+} , en solution aqueuse thermostatée, à $t = 80^\circ\text{C}$.

La réaction est suivie par spectrophotométrie, ce qui permet de déterminer la concentration en ions ferriques Fe^{3+} à différents instants. Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs obtenues :

t (s)	0	$0.5 \cdot 10^5$	10^5	$1.5 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$26 \cdot 10^5$
$[\text{Fe}^{3+}] \text{ mol.l}^{-1}$	0	$0.416 \cdot 10^{-3}$	$0.652 \cdot 10^{-3}$	$0.796 \cdot 10^{-3}$	$0.878 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}

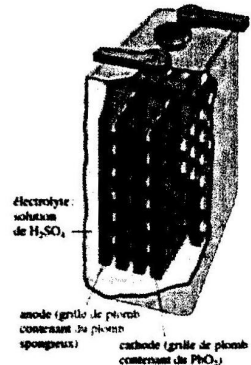
- 1) En vous servant des potentiels redox standards, écrire et équilibrer la réaction d'oxydoréduction se produisant spontanément entre les ions mercuriques Hg^{2+} et les ions ferreux Fe^{2+} . Indiquer pour chaque élément, son nombre d'oxydation (n.o.).
- 2) Définir la vitesse de la réaction (unité) ainsi que la constante de vitesse de la réaction. Vous explicitez les différents paramètres.
- 3) En vous servant des concentrations initiales, déterminer le réactif limitant.
- 4) Faire un tableau d'avancement de la réaction en concentrations molaires (volume total V étant supposé constant), en fonction du taux d'avancement α_t , aux instants $t_0 = 0$, t et t_f .
- 5) Montrer que la vitesse de réaction est d'ordre 1 par rapport à la concentration en ions mercuriques et d'ordre 0 par rapport à la concentration en ions ferreux. Vous vérifierez graphiquement l'équation établie.
- 6) En déduire la valeur de $k_{80^\circ\text{C}}$ avec deux chiffres significatifs et son unité.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0.91 \text{ V}$
 Concentrations initiales : $[\text{Fe}^{2+}]^0 = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{Hg}^{2+}]^0 = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

Exercice 2 : Batterie au plomb

En 1915, les démarreurs automatiques ont été utilisés dans les automobiles. La batterie au plomb est un accumulateur formé de plusieurs piles ou cellules en série (cf. figure) qui délivre un courant continu. Il peut fonctionner pendant plusieurs années dans des conditions de T extrêmes (-35°C à $+40^\circ\text{C}$). Cette batterie sert à alimenter les composants électriques des véhicules à moteur à explosion, particulièrement le démarreur électrique.

- 1) Dans chaque cellule, l'anode est en plomb (Pb) et la cathode est en plomb recouvert de dioxyde de plomb (PbO_2). L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 (2H^+ , SO_4^{2-}). Ecrire les demi-réactions aux électrodes et la réaction globale dans une cellule, mettant en jeu les couples ($\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$) et (PbSO_4/Pb). Vous indiquerez dans chaque composé, le nombre d'oxydation de l'élément Pb.
- 2) Faire un schéma d'une cellule indiquant les électrodes, les réactions s'y produisant, leurs polarités et le sens de circulation du courant.
- 3) Un accumulateur au plomb possède 6 cellules en série, quel est le potentiel aux bornes de l'accumulateur chargé, dans les conditions standards ?
- 4) Pour évaluer l'état de charge d'une batterie, on utilise un hydromètre permettant de mesurer la masse volumique de l'acide sulfurique. Calculer la masse volumique initiale de la solution électrolytique (38% en volume de H_2SO_4). Comment évolue la masse volumique au fur et à mesure de la décharge de la batterie ?
- 5) Le sulfate de plomb solide $\text{PbSO}_{4(s)}$ formé pendant la décharge de l'accumulateur, adhère aux plaques des électrodes. La batterie est continuellement rechargée, grâce à un alternateur actionné par le moteur du véhicule. Ecrire la réaction de recharge de la cellule en précisant dans ce cas la polarité des électrodes.



Données : Potentiels standards $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1.69 \text{ V}$; $E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0.35 \text{ V}$
 Masses volumiques H_2O pure $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g.ml}^{-1}$; H_2SO_4 pure $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.84 \text{ g.ml}^{-1}$