

CHIMIE INDUSTRIELLE

Exercice 1 : Étude d'une pile

On associe les demi-piles ci-dessous pour constituer une pile :

- Pt/MnO₄⁻, Mn²⁺ demi-pile 1
- Pt/Fe³⁺, Fe²⁺ demi-pile 2

Les questions 1 et 2 sont indépendantes.

1) Diagramme E = f(pH)

- Écrire la demi-équation électronique relative à la demi-pile 1.
- Déterminer le potentiel de la demi-pile 1 en fonction du pH.
- Écrire la demi-équation électronique relative à la demi-pile 2.
- Déterminer la valeur du potentiel de la demi-pile 2.
- À partir du graphique représenté page 4 Annexe 1, déterminer la valeur du pH pour laquelle la pile ne pourra pas fonctionner.

2) Maintenant on pose E₁ = 0,91V et E₂ = 0,71V (pH = 6,25)

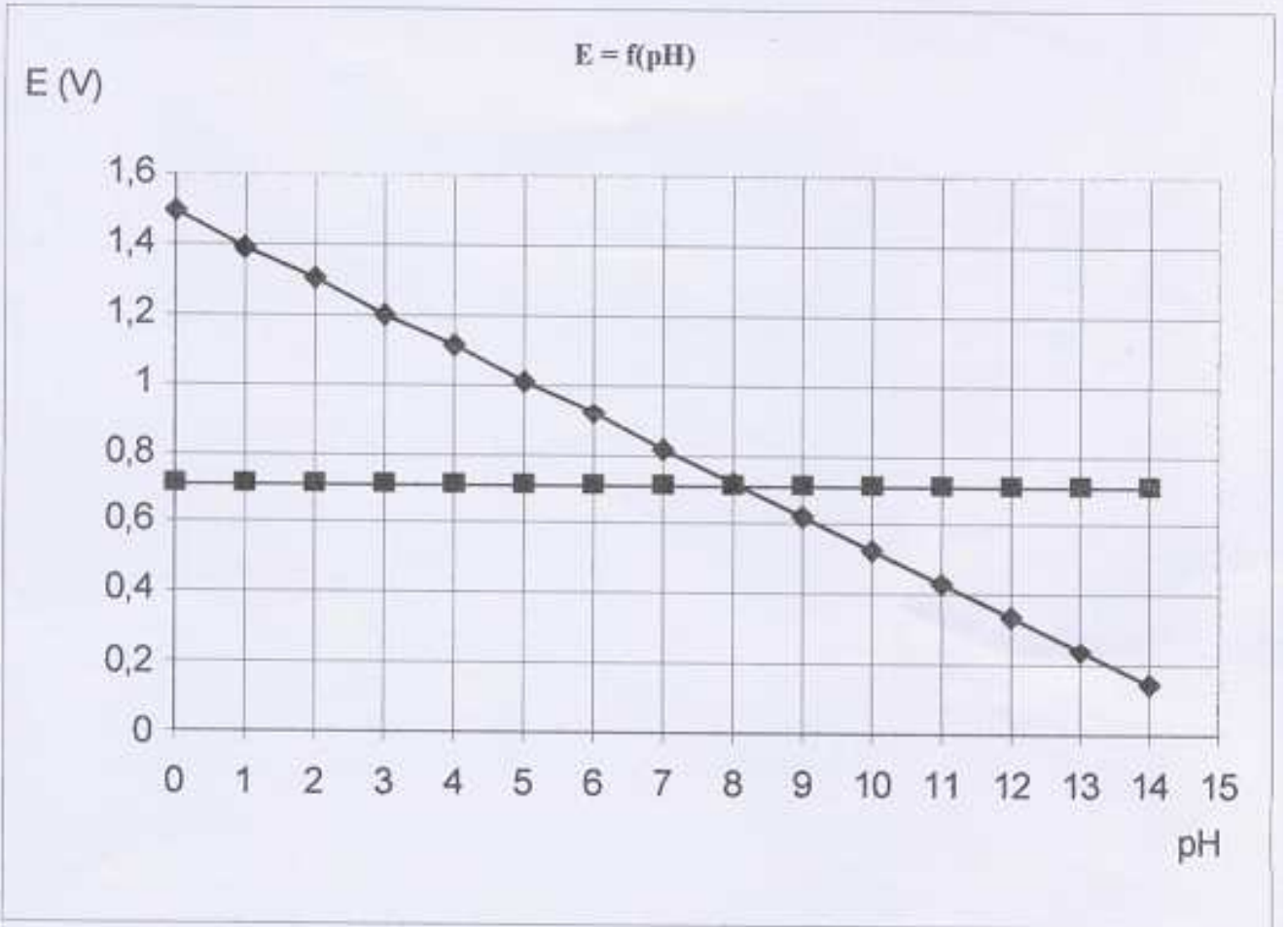
- Faire une représentation de la pile.
- Indiquer les polarités. **Justifier votre réponse.**
- Indiquer le sens de déplacement des électrons lorsque la pile débite du courant. **Justifier votre réponse.**
- Indiquer alors les réactions au niveau de chaque électrode. **Justifier votre réponse.**
- Donner la valeur de la f.e.m. de la pile au début de son fonctionnement.
- Donner l'équation globale de la pile en fonctionnement.

Données : C_{MnO₄⁻} = 1 mol.L⁻¹ ; C_{Mn²⁺} = 1 mol.L⁻¹ ; C_{Fe²⁺} = 10⁻² mol.L⁻¹ ; C_{Fe³⁺} = 10⁻³ mol.L⁻¹

On prendra $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \text{ Log}(x)$ (On travaille à 25°C)

E°(MnO₄⁻/Mn²⁺) = 1,51 V et E°(Fe³⁺/Fe²⁺) = 0,77 V

ANNEXE 1



Exercice 2 : Cinétique d'une saponification

La réaction de saponification de l'acétate d'éthyle par la soude est une réaction totale, lente, dont le bilan s'écrit :



En solution aqueuse à 80°C, pour un mélange initial équimolaire $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{HO}^-] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient les résultats suivants par dosage des ions hydroxydes :

t (min)	0	10	20	30	40	50
[HO ⁻] (mol.L ⁻¹)	0,10	0,071	0,055	0,045	0,038	0,033

1. Donner l'expression de la vitesse de réaction v en fonction de la concentration en ions hydroxydes.
2. La réaction est d'ordre global 2, soit des ordres partiels égaux à 1 pour chaque réactif.
 - 2.1. Donner l'expression de v en fonction de la constante de vitesse k et des concentrations.
 - 2.2. Dans le cas étudié ici (mélange initial équimolaire), montrer qu'à chaque instant $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{HO}^-]$. En déduire une expression de v en fonction de k et de $[\text{HO}^-]$.
 - 2.3. Montrer que dans ce cas, la concentration en ions hydroxydes varie au cours du temps selon la relation :

$$\frac{1}{[\text{HO}^-]_{(t)}} - \frac{1}{[\text{HO}^-]_{(t=0)}} = kt$$

- 2.4. Tracer le graphique représentant les variations de $1/[\text{HO}^-]$ en fonction de t , préciser l'unité de $1/[\text{HO}^-]$; en déduire que la réaction est bien d'ordre 2. (*Voir annexe 2, page 5*)
- 2.5. Déterminer graphiquement la constante de vitesse k .

