

TD Système chimique

Exercice 1 : Pile à combustible (134, 137)

Une pile à combustible est un générateur dans lequel la production d'électricité se fait grâce à la réduction d'un comburant et l'oxydation d'un combustible, tous deux étant fournis au fur et à mesure de leur consommation. Ainsi, une pile à combustible peut fonctionner aussi longtemps que l'approvisionnement est assuré. Le comburant est le dioxygène gazeux. Sauf indication contraire, dans tout l'exercice, l'eau sera à l'état liquide.

Le combustible est le plus souvent le dihydrogène. A température ambiante, le dihydrogène est gazeux et extrêmement inflammable, et pose des problèmes de stockage. Il présente cependant l'avantage du seul rejet d'eau par la pile à combustible.

1. Ecrire l'équation bilan correspondant au fonctionnement de cette pile. Quelle est la nature de cette transformation et pourquoi ?

Un autre combustible possible est le méthanol. Il est toxique, mais bien plus facile à manipuler et à stocker que le dihydrogène, car il est liquide à température ambiante.

2. Sachant que les espèces produites lors du fonctionnement de la pile sont les mêmes que lors de la combustion, écrire l'équation bilan correspondant au fonctionnement de cette pile.

Le méthane gazeux peut aussi être utilisé comme combustible. Afin d'améliorer le rendement, le méthane est transformé en dihydrogène préalablement à son entrée dans la pile à combustible.

3. Ecrire l'équation bilan de la réaction entre le méthane et la vapeur d'eau, qui produit le dihydrogène, ainsi que du monoxyde de carbone.
4. Ecrire l'équation bilan de la réaction de fonctionnement de la pile à combustible au méthane.

Exercice 2 : Activité (135, 139, 140)

Un volume $V = 2,50 \text{ L}$ de solution aqueuse est préparé en dissolvant, dans un volume suffisant d'eau, 250 mmol d'acide nitrique ($\text{H}^+, \text{NO}_3^-$) ; $10,1 \text{ g}$ de nitrate de fer (III) nonahydraté [$(\text{Fe}^{3+}, 3(\text{NO}_3^-), 9 \text{H}_2\text{O})$] ; et $20,0 \text{ g}$ de sulfate de fer (III) anhydre ($2\text{Fe}^{3+}, 3\text{SO}_4^{2-}$). On donne les masses molaires en gramme par mole du soufre (32), du fer (55,8), de l'oxygène (16), de l'azote (14) et de l'hydrogène (1).

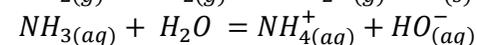
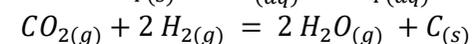
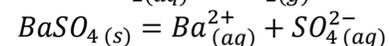
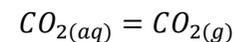
1. Déterminer la quantité, puis la concentration et enfin l'activité de chacune des espèces ioniques présentes dans cette solution. On admettra que chaque soluté est totalement dissocié en ions.

Un système est constitué des gaz argon (Ar), hélium (He) et néon (Ne). Les pressions partielles de ces gaz valent $p(\text{Ar}) = 0,42 \text{ bar}$; $p(\text{He}) = 210 \text{ kPa}$ et $p(\text{Ne}) = 150 \text{ mmHg}$.

2. Déterminer l'activité de chacun de ces gaz. On rappelle que $1,00 \text{ bar} = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$.

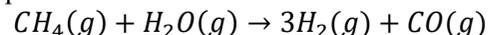
Exercice 3 : Quotient de réaction (140, 141)

Déterminer les quotients de réaction des réactions chimiques suivantes :



Exercice 4 : Production d' H_2 (141, 142, 143, 144)

Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gazeuse d'équation suivante :

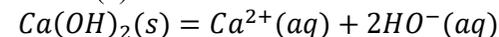


La réaction se déroule sous une pression totale constante $p_{tot} = 10 \text{ bar}$. La température du système demeure constante et telle que la constante d'équilibre K° est égale à 15. Initialement le système contient 10 mol de méthane, 30 mol d'eau, 5 mol de monoxyde de carbone et 15 mol de dihydrogène.

1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants et de $p^\circ = 1 \text{ bar}$.
2. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot} et de $p^\circ = 1 \text{ bar}$. Calculer la valeur de Q dans l'état initial.
3. Le système est-il à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse.
4. Si le système n'est pas à l'équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ? Dans un nouvel état initial, le système ne contient que 10 mol de méthane et 10 mol d'eau.
5. Déterminer la composition du système à l'équilibre, en partant de ce nouvel état initial. La pression totale reste égale à 10 bar.
6. Au système dans l'état d'équilibre précédemment obtenu, on ajoute de façon isotherme et isobare (température et pressions constantes), une mole de monoxyde de carbone. Dans quel sens se produira l'évolution ultérieure du système ? Justifier.

Exercice 5 : Le béton (141, 142, 143, 144)

On étudie quelques constituants du béton. L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2(s)$ confère au béton ses propriétés basiques. Il se dissout en solution aqueuse selon la réaction (1) :



de constante d'équilibre $K_1^\circ = 10^{-5,2}$ à 298 K.

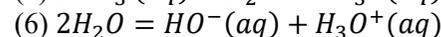
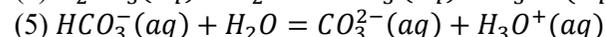
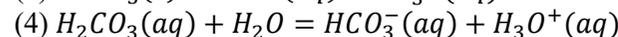
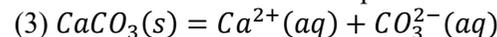
On introduit en solution aqueuse un net excès d'hydroxyde de calcium (la phase solide est présente en fin d'évolution).

1. Calculer les concentrations de chacun des ions présents à l'équilibre.

Dans certains cas, la pollution urbaine liée à l'humidité entraîne la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans l'eau à l'intérieur du béton (sous forme H_2CO_3), provoquant la carbonatation du béton (formation de carbonate de calcium $CaCO_3(s)$ par réaction de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2(s)$ avec la forme H_2CO_3).

2. Écrire la réaction (2) mise en jeu dans la carbonatation du béton et calculer sa constante d'équilibre K_2° à 298 K.

On donne à 298 K les constantes d'équilibre des réactions suivantes :



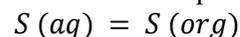
$K_3^\circ = 10^{-8,4}$, $K_4^\circ = 10^{-6,4}$, $K_5^\circ = 10^{-10,3}$, $K_6^\circ = 10^{-14}$. En présence de H_2CO_3 , le carbonate de calcium évolue par formation d'ions Ca^{2+} et d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^- . Cette évolution n'est pas étudiée ici.

Résolution de problème

Déterminer la masse d'air présente dans la salle de cours.

Oral de concours : Centrale 2012

Un soluté S est soluble dans deux solvants, l'un organique et l'autre est l'eau. On notera avec les indices org et aq les grandeurs relatives respectivement au solvant organique et au solvant eau. Les deux solvants ne sont pas miscibles et forment deux phases, la phase organique surnageant la phase aqueuse. V_{org} est le volume de la phase organique et V_{aq} celui de la phase aqueuse. Le soluté S est présent dans les deux phases. Il s'établit un équilibre :



de constante d'équilibre K_{ex} , appelée constante d'extraction (ou coefficient de partage). On fait l'hypothèse que les solutions sont suffisamment diluées pour que les activités soient identifiées aux concentrations.

1. Initialement, S est uniquement présent dans la phase aqueuse, en quantité N_0 (exprimée en mole). Quelle est la quantité maximale N du soluté S que l'on peut obtenir dans la phase organique ? On écrira N sous la forme $N = \frac{N_0}{1+\alpha}$ et on exprimera α en fonction de K_{ex} , V_{org} et V_{aq} .

Application numérique : pour $K_{ex} = 1,0 \cdot 10^{-5}$, calculer le rapport des volumes $\frac{V_{org}}{V_{aq}}$ permettant d'extraire 99 % du soluté de la phase aqueuse.

Commenter.

La constante d'extraction est en général très faible pour des composés comme les thiocyanates alcalins $M(SCN)$. Pour augmenter l'efficacité de l'extraction, on utilise les propriétés de molécules organiques (dites ligands) comme les calixarènes. Le solvant organique (dichlorométhane) contient en solution le ligand, neutre, noté L , susceptible de réagir avec le thiocyanate alcalin $M(SCN)(org)$ selon la réaction de constante d'équilibre K_f :



La molécule L est totalement insoluble dans la phase aqueuse, comme la forme $L_n M(SCN)$.

2. Exprimer, à l'équilibre entre les deux phases, la quantité totale N_0 de thiocyanate alcalin extraite de la phase aqueuse, en fonction de N_0 , K_f , $[L(org)]$, n et α .

Application numérique : pour $K_f = 10^{8,5}$, $n = 1$ et des volumes V_{org} et V_{aq} égaux, calculer la concentration du ligand $[L(org)]$ pour extraire 99 % du thiocyanate alcalin. Commenter.

3. La présence de ligand revient à remplacer la constante d'extraction K_{ex} par une nouvelle constante K'_{ex} telle que :

$$K'_{ex} = \frac{\text{concentration en thiocyanate extrait en phase organique}}{\text{concentration résiduelle en thiocyanate en phase aqueuse}}$$

Exprimer K'_{ex} en fonction de K_{ex} , K_f , $[L(org)]$ et n .