

CORRIGE CHIMIE TSI 2011

Le dihydrogène : un carburant vert

Partie A : La pollution atmosphérique : étude des pluies acides

A-1-

A-1-1-

a- 6 : numéro atomique = nombre de protons = nombre d'électrons

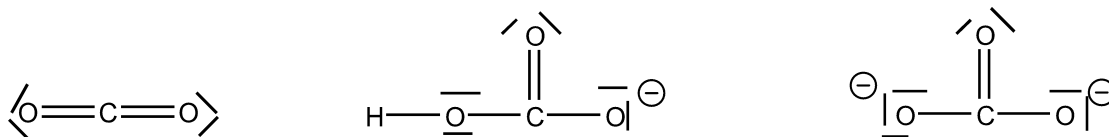
13 : nombre de masse = nombre de nucléons

b- 7 neutrons

A-1-2-

$$M = xM(C_{13}) + (1-x)M(C_{12}) \text{ d'où } x = 0,01115$$

A-1-3-



A-2-

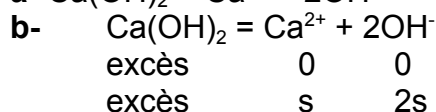
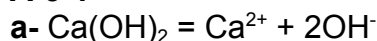
a- $[CO_{2(aq)}] = K^o P_{CO_2} = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

b- $pH = \frac{1}{2} (pK_a + pC) \text{ d'où } pH = 5,7$
 $pH < pK_{a2} - 1 \text{ et } pH < 6,5.$

c- La concentration en $[CO_{2(aq)}]$ augmente, et donc le pH diminue.

d- $NO_2, SO_2.$

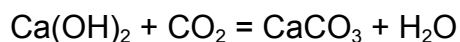
A-3-1-



$$K_s = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 4s^3 \text{ d'où } s = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

c- $[HO^-] = 0,0232 \text{ mol.L}^{-1} \quad pH = 12,4 \quad (pH > 7,5)$

A-3-2-



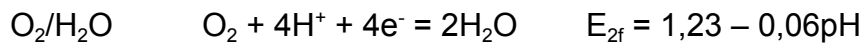
A-3-3-

a- Fe : 0 ; Fe^{2+} : +II; Fe^{3+} : +III; Fe_2O_3 : + III; Fe_3O_4 : +8/3

b- L'espèce la plus oxydée est située dans le haut du diagramme.

Les espèces les plus basiques à droite du diagramme. Cf diagramme.

c- Couples redox de l'eau $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ ou H^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$



d- cf graphe.

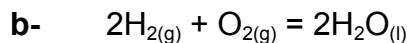
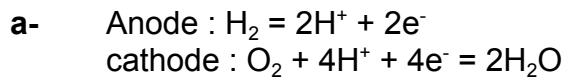
e- formation de Fe_2O_3 selon la réaction : $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$.
Le fer est passivé, l'oxydation s'arrête.

f- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ prenant plus de place, le béton éclate. CO_2 est responsable, il a fait diminuer le pH.

Partie B : H_2 : un carburant propre ; Etude d'une pile à combustible

B-1-

B-1-1-



c- $E_a = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,066/2 \log(([\text{H}^+]^2/P_{\text{H}_2}))$
 $E_c = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,066/4 \log([\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2})$

Après calcul en remplaçant les pressions partielles par 1 bar, les $[\text{H}^+]$ se simplifiant, on trouve $e = E_c - E_a = 1,23\text{ V}$

d- Le rôle de la membrane électrolyte est d'assurer la jonction et la conduction du courant par l'intermédiaire de la conduction ionique des protons. Si elle perd sa capacité de rétention d'eau, elle conduira alors beaucoup moins les ions.

B-1-2-

a- $\Delta_f H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -575\text{ kJ.mol}^{-1}$

b- $Q_{pe} = \Delta_r H^\circ \times \xi = -286\text{ kJ}$

c- La réaction est exothermique donc T augmente.

d- Il y a un problème d'évacuation de la chaleur (notamment dans les technologies dites embarquées).

B-2-

1- $P = U.I = n.U_0.j.S$ soit $I = n.j.S = 107143\text{ A}$ $n = 858\text{ cellules}$

2- $Q = I.t = n_e.F = 2n_{\text{H}_2}.F = 2m_{\text{H}_2}.F/M_{\text{H}_2}$ $m_{\text{H}_2} = I.t.F.M_{\text{H}_2}/2$ $m_{\text{H}_2} = 4\text{ kg}$.

Partie C : La production de H_2 par réformage externe du méthane

C-1-

C-1-1-

a- $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = 206\text{ kJ.mol}^{-1}$

b- $\Delta_r S^\circ = S^\circ_m(\text{CO}) + 3 S^\circ_m(\text{H}_2) - S^\circ_m(\text{H}_2\text{O}) - S^\circ_m(\text{CH}_4) = 216 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

c- $\Delta_r H^\circ > 0$ réaction endothermique

$\Delta_r S^\circ > 0$ car $\Delta_r v_{\text{gaz}} > 0$.

C-1-2-

Attention, cette question est ambiguë car comme les $\Delta_r H^\circ$ et les S°_m sont considérés comme indépendants de la température, il en est de même de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

a- $\Delta_r H^\circ = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b- $\Delta_r S^\circ = 216 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

C-1-3-

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

$\Delta_r G^\circ = -69 \text{ kJ.mol}^{-1}$

C-1-4-

$K^\circ_1 = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$ $K^\circ_1 = 6,76.10^2$

C-2-

C-2-1-

a- Cours : loi de Van't Hoff. L'équilibre se déplace dans le sens direct si on élève la température à pression constante.

b- Cours : loi de Le Chatelier. L'équilibre se déplace dans le sens inverse si on élève la pression à température constante.

c- Pour la température, le choix est en accord avec la loi de Van't Hoff. Pour la pression, il vaut mieux diminuer la pression donc condition non favorable.

C-2-2-

a- $K^\circ_1 = (P_{\text{CO}}.P_{\text{H}_2}^3)/(P_{\text{CH}_4}.P_{\text{H}_2\text{O}}) = (n_{\text{CO}}.n_{\text{H}_2}^3)P^2/(n_{\text{CH}_4}.n_{\text{H}_2\text{O}}.n_{\text{T}}^2.P^{\circ 2})$

b- A l'équilibre $n(\text{CO}) = n_0$; $n(\text{H}_2) = 3n_0$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 2n_0$, $n(\text{CH}_4) = \varepsilon = 3.10^{-4} n_0$
 $\text{CO} : 16,66 \% \text{H}_2 : 50\% \quad \text{H}_2\text{O} : 33,33\% \quad \text{CH}_4 : 0,005\%$

c- On déplace l'équilibre vers la droite (consommation de l'eau gazeuse).

Partie D : Le problème du stockage

D-1-

D-1-1-

a- $V = mRT/MP = 0,177 \text{ m}^3 = 177 \text{ L}$

b- $m = 70,8 \text{ kg}$

D-1-2-

a- $V = m/r = 0,07 \text{ m}^3 = 70 \text{ L}$

b- $m = 28,2 \text{ kg}$

D-1-3-

a- cf Dessin

b- $n(\text{Ti}) = 8/8 = 1 \quad n(\text{Fe}) = 1 \quad n(\text{H}) = 6/2 = 3$

c- FeTiH_3

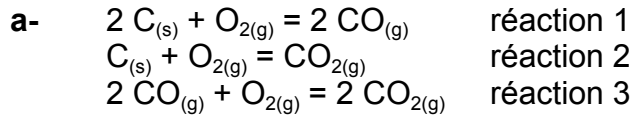
d- $n(\text{FeTiH}_{1,9}) = n_{\text{H}}/1,9 = 2 m_{\text{H}_2}/M_{\text{H}_2} * 1,9$

$m(\text{FeTiH}_{1,9}) = 2m_{\text{H}_2}M(\text{FeTiH}_{1,9})/M_{\text{H}_2} * 1,9 = 278,7\text{kg}$

e- $V_{\text{alliage}} = m/\rho = 43 \text{ L}$

D-1-4-

C'est le dernier mode de stockage qui prend le moins de place, et pas de contrainte de P ou de T.

D-2-**D-2-1-**

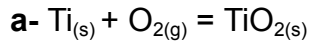
b- pente : $-\Delta_r S^\circ$ du signe inverse à $\Delta_r v_{\text{gaz}}$

réaction 1 : $\Delta_r v_{\text{gaz}} > 0$, pente < 0 droite (3)

réaction 2 : $\Delta_r v_{\text{gaz}} = 0$, pente nulle droite (1)

réaction 3 : $\Delta_r v_{\text{gaz}} < 0$, pente > 0 droite (2)

c- cf graphe

D-2-2-

$$\Delta_r H^\circ = -900 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -185 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T.\Delta_r S^\circ = -900 + 0,185T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

b- cf graphe

$$\Delta_r G^\circ(300 \text{ K}) = -844,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



d- Réaction A possible car les domaines sont disjoints pour $T > 1860 \text{ K}$.