

Corrigé IE1 Chimie 2 25/11/2019

Exercice I : Séquestration minérale du dioxyde de carbone CO ₂ (8 points)	
Questions	Réponses
1)	$\Delta_{R1}H_{298}^0 = \Delta_f H_{(FeCO_3,298)}^0 - \Delta_f H_{(FeO,298)}^0 - \Delta_f H_{(CO_2,298)}^0$ $\Delta_{R1}H_{298}^0 = -737 + 272 + 393,5 = -71,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_{R1}S_{298}^0 = S_{(FeCO_3,298)}^0 - S_{(FeO,298)}^0 - S_{(CO_2,298)}^0$ $\Delta_{R1}S_{298}^0 = 91 - 61 - 214 = -184 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
2)	$\Delta_{R1}G_{298}^0 = \Delta_{R1}H_{298}^0 - T \Delta_{R1}S_{298}^0$ $\Delta_{R1}G_{298}^0 = -71000 + 298 \times 184 = -16668 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_{R1}G_{298}^0 = -16,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
3)	$K_{298}^0 = \exp(-\Delta_{R1}G_{298}^0/RT)$ $K_{298}^0 = \exp(16668/8,31 \times 298) = 838$ Si calcul direct avec valeur ΔG° non arrondie $K_{298}^0 = \exp(16700/8,31 \times 298) = 839$ calcul avec ΔG° arrondi
4)	$P_{CO_2} = x_{CO_2} \cdot P_{atm}$ <p>Comme les gaz sont parfaits, le pourcentage volumique est égal à la fraction molaire</p> $P_{CO_2} = 0,00035 \times 1 = 0,00035 \text{ bar} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$
5)	$\Delta_{R1}G_{298} = \Delta_{R1}G_{298}^0 + RT \ln Q$ <p>où $Q = \frac{p_0}{P_{CO_2}} = \frac{1}{0,00035} =$</p> $\Delta_{R1}G_{298} = -16700 + 8,31 \times 298 \ln \frac{1}{3,5 \cdot 10^{-4}}$ $\Delta_{R1}G_{298} = +3,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{si } \Delta_{R1}G_{298}^0 \text{ arrondi}$ $\Delta_{R1}G_{298} = -16668 + 8,31 \times 298 \ln \frac{1}{3,5 \cdot 10^{-4}}$ $\Delta_{R1}G_{298} = 3,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{si } \Delta_{R1}G_{298}^0 \text{ non arrondi}$ <p>$\Delta_R G_{298} > 0$ La réaction ① ne se produit pas spontanément à 25°C compte tenu de la pression partielle de CO₂ dans l'air sous 1 bar.</p>
6)	$\Delta_{R1}G_T \leq 0 \Leftrightarrow \Delta_{R1}G_T^0 + RT \ln Q \leq 0$ $\Leftrightarrow \Delta_{R1}H_{298}^0 - T \Delta_{R1}S_{298}^0 + RT \ln Q \leq 0$ $\Leftrightarrow T(R \ln Q - \Delta_{R1}S_{298}^0) \leq -\Delta_{R1}H_{298}^0$ <p>$\ln Q > 0$ et $\Delta_{R1}S_{298}^0 < 0$ donc $T \leq -\frac{\Delta_{R1}H_{298}^0}{R \ln Q - \Delta_{R1}S_{298}^0}$</p> $T \leq \frac{71500}{8,31 \times 7,9576 + 184} \Leftrightarrow T \leq 286 \text{ K} \Leftrightarrow T \leq 13^\circ \text{C}$ <p style="text-align: center;">Condition assez facile à réaliser industriellement</p>
7)	Augmenter la pression de CO ₂ pour déplacer l'équilibre dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses soit dans le sens de formation du carbonate

Exercice II : Quantification du CO₂ résiduel après absorption (12points)

A-1)
$$K_s = \frac{[Sr^{2+}] \times [CO_3^{2-}]}{(C^0)^2} = \frac{s^2}{(C^0)^2} \text{ d'où } s = \sqrt{K_s \times (C^0)^2}$$

$$s = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-9} \times 1^2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

2)
$$SrCO_3(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \text{ avec } K_s = \frac{[Sr^{2+}] \times [CO_3^{2-}]}{(C^0)^2}$$

En début de précipitation on peut considérer que $[Sr^{2+}] = [Sr^{2+}]_i$.

Il vient alors : $[CO_3^{2-}] = \frac{K_s \times (C^0)^2}{[Sr^{2+}]_i}$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{1,6 \cdot 10^{-9} \times 1^2}{0,16} = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

3) Compte tenu du produit de solubilité, la précipitation est quantitative. On peut donc considérer que la quantité de $Sr^{2+}(aq)$ quand 0,54 mol de CO₂ a réagi est :

$$n_{Sr^{2+}_f} = n_{Sr^{2+}_i} - n_{SrCO_3 \text{ formé}} = n_{Sr^{2+}_i} - n_{CO_2 \text{ absorbé}}$$

D'où $[CO_3^{2-}]_f = \frac{K_s \times (C^0)^2}{[Sr^{2+}]_f} = \frac{K_s \times (C^0)^2}{[Sr^{2+}]_i - n_{CO_2 \text{ absorbé}}/V}$

$$[CO_3^{2-}]_f = \frac{1,6 \cdot 10^{-9} \times 1^2}{0,16 - 0,54/5} = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La constante étant constante, si la concentration en $Sr^{2+}(aq)$ diminue du fait de la précipitation de SrCO₃, alors la concentration des carbonates augmente nécessairement (par rapport au début de précipitation) d'après l'expression du produit de solubilité. Toutefois la quantité de matière de carbonates en solution ($n_{CO_3^{2-}_f} = [CO_3^{2-}]_f \times V = 15,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$) est suffisamment faible devant la quantité de précipité formée (environ 0,54 mol) pour être négligeable et pour qu'il soit justifié de considérer la réaction de précipitation comme étant totale.

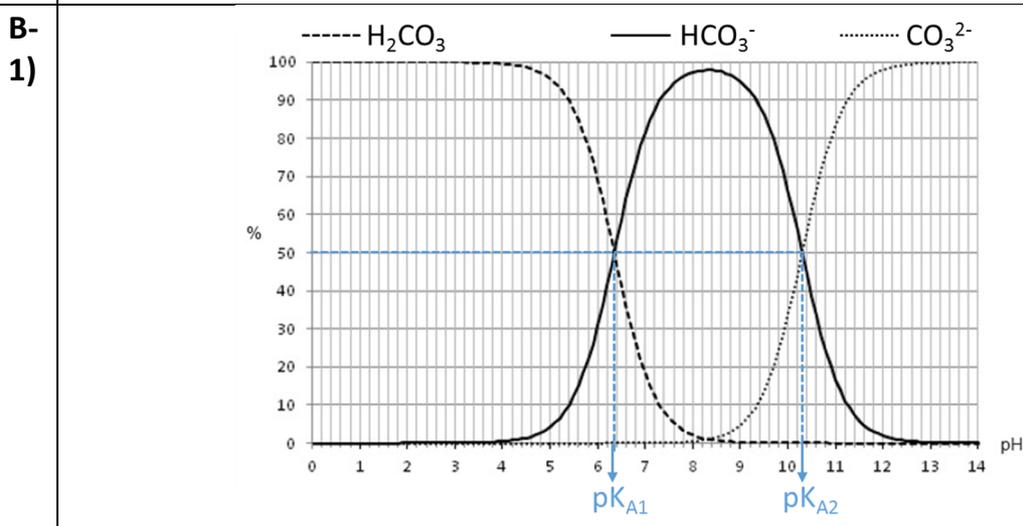


Diagramme de distribution des espèces carbonatées présentes en solution aqueuse en fonction du pH.

Espèces
Indication des pK_A

2)
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{[OH^-]}$$

	$pH = -\log \frac{10^{-14}}{0,5} = 13,7$
3) a)	$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$ avec $K_{A1} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3] \times C^0} = 10^{-6,3}$ $\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{K_{A1} \times C^0}{[H_3O^+]} = \frac{K_{A1} \times C^0}{10^{-pH}}$ $\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{10^{-6,3} \times 1}{10^{-13,7}} = 10^{7,4} = 2,5 \cdot 10^7$ $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$ avec $K_{A2} = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-] \times C^0} = 10^{-10,3}$ $\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_{A2} \times C^0}{[H_3O^+]} = \frac{K_{A2} \times C^0}{10^{-pH}}$ $\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{10^{-10,3} \times 1}{10^{-13,7}} = 10^{3,4} = 2,5 \cdot 10^3$
b)	Le CO_2 dissous dans la soude est essentiellement sous forme d'ions carbonate car $[CO_3^{2-}] \gg [HCO_3^-] \gg [H_2CO_3]$
c)	Ce résultat était prévisible à partir du diagramme de prédominance des espèces qui montre qu'à $pH = 13,7$ non seulement que les ions CO_3^{2-} sont prédominants mais ils représentent environ 100 % est espèces carbonatées.
4) a)	Réaction (2) : $HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 + H_2O$ $K_4^0 = \frac{[H_2CO_3] \times C^0}{[HCO_3^-] \times [H_3O^+]} = \frac{1}{K_{A1}} = 10^{6,3}$ Réaction (3) : $OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons 2H_2O$ $K_5^0 = \frac{(C^0)^2}{[OH^-] \times [H_3O^+]} = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$ Réaction (4) $CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O$ $K_6^0 = \frac{[HCO_3^-] \times C^0}{[CO_3^{2-}] \times [H_3O^+]} = \frac{1}{K_{A2}} = 10^{10,3}$ Remarque : les trois constantes sont $>10^4$, les réactions peuvent donc être considérées comme totales.
b)	D'après les constantes calculées, les réactions se produisent dans l'ordre suivant : $OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons 2H_2O$, puis $CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O$, et enfin $HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 + H_2O$. (Cohérent avec diminution du pH au fur et à mesure de l'ajout d'acide et le diagramme de prédominance des espèces carbonatées.)