

Devoir n°10 - 2h15

1 Pile au méthanol

Pile à combustible au méthanol (DMFC)

Dans une pile à combustible, le méthanol CH_3OH , est fourni directement à la pile à combustible. Celle-ci consomme également le dioxygène de l'air environnant.

Avantage

Le méthanol permet un stockage plus facile que l'hydrogène, ne nécessitant ni hautes pressions, ni températures basses car il est liquide à température ambiante.

Inconvénient

Au niveau technologique actuel, les DMFC ont une puissance limitée, mais peuvent stocker de l'énergie dans de faibles volumes. Ceci signifie qu'elles peuvent produire une faible quantité d'énergie sur une longue période. Ce fonctionnement rend les DMFC inutilisables pour les véhicules électriques, mais elles sont appropriées dans les téléphones ou ordinateurs portables.

De plus, le méthanol est un produit toxique, dont le transport est interdit dans les avions.

Données :

Couple rédox du méthanol : $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$
 Couple rédox du dioxygène : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
 Pouvoir calorifique du méthanol : 640 kJ/mol
 Densité du méthanol à température ambiante : 0,79
 Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{H}) = 1,0$

Questions

1. Donner l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction ayant lieu entre le méthanol et le dioxygène.

On suppose que la pile a un rendement de 80% lors de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.

2.a. Faire un bilan énergétique de la pile DMFC

2.b. Montrer que, pour chaque mL de méthanol utilisé par la pile, celle-ci peut produire une énergie électrique de 12,6 kJ

2.c. Calculer la masse de dioxygène consommée pour chaque mL de méthanol utilisé.

3. On souhaite utiliser pouvoir alimenter un ordinateur consommant une puissance de 50 W pendant 24h.

Quelle devra être le volume de méthanol nécessaire ?

2 Pôle Sud et réchaud à gaz

Données

- Capacité calorifique massique de l'eau liquide $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$
- Masse volumique de l'eau liquide $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$
- Relation entre l'énergie reçue E_1 et la variation de température $\Delta\theta$ d'une masse m d'eau, sans changement d'état : $E_1 = m\cdot c_{\text{eau}}\cdot\Delta\theta$
- Énergie latente massique de vaporisation de l'eau : $\Delta E_{\text{vap}} = 2257 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

Un touriste courageux parti faire du camping au Pôle Sud décide de se faire un café pour se réchauffer. Prévoyant, il a emporté avec lui un réchaud à propane et décide de porter un volume $V = 300 \text{ mL}$ d'eau à ébullition. Distrayant par la parade amoureuse d'un couple de manchots empereurs, il en oublie son eau mise à bouillir jusqu'à son évaporation complète. Sa température initiale était de $\theta_1 = 1^\circ\text{C}$.

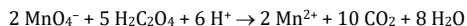
1. Calculer l'énergie E_1 qui a été communiquée à l'eau pour la faire passer de $1,0^\circ\text{C}$ à sa température d'ébullition (100°C car il est au niveau de la mer). On négligera tout échange thermique entre la casserole d'eau et le milieu extérieur, ainsi que la chaleur absorbée par la casserole elle-même.

2. Calculer l'énergie E_2 qu'il a fallu communiquer à ce volume d'eau liquide, pris à 100°C , pour qu'il s'évapore entièrement.

3. L'énergie de combustion du propane est de $E_{\text{combustion}} = 2219 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En considérant que 70% de cette énergie est communiquée à l'eau, calculer la masse de propane consommé pour faire évaporer toute l'eau, prise initialement à 1°C .

3 Réaction de MnO_4^- avec l'acide oxalique

Les ions permanganate de formule MnO_4^- réagissent avec l'acide oxalique de formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ suivant l'équation suivante :



Les ions permanganate MnO_4^- colorent la solution en violet / rose. Toutes les autres espèces en solution sont incolores.

A. La réaction chimique

On mélange initialement un volume $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'acide oxalique de concentration $C_1 = 2,0\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ de permanganate de potassium à la concentration $C_2 = 5,0\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et un volume $V_3 = 5,0 \text{ mL}$ de solution contenant des ions H^+ à une concentration $C_3 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Faire le tableau d'avancement de la réaction. On ne s'intéressera pas à l'eau produite par la réaction car il s'agit ici du solvant. La colonne correspondant à l'eau sera ignorée.

2. Déterminer quel est le réactif limitant et quelle est la valeur de l'avancement maximal x_{max} .

3. Le mélange initial était-il stœchiométrique ? Justifier.

4. Déterminer le volume total de la solution et montrer que la concentration $[\text{MnO}_4^-]$ des ions permanganate à l'état final vaut $8,0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

B. Étude spectrophotométrique

Nous allons déterminer, par spectrophotométrie, la concentration des ions permanganate (magenta) en solution à l'état final. Pour cela, nous préparons quatre solutions étalons de concentrations connues en ion permanganate et nous mesurons leurs absorbances respectives. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Solutions	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
Concentration c (mmol·L ⁻¹)	2,50	5,00	7,50	10,00
Absorbance A	0,45	0,92	1,35	1,85

5. Parmi les trois filtres suivants, lequel a dû être utilisé pour prendre les mesures ? Justifiez votre réponse.

Filtre rouge (650 nm) ; Filtre vert (520 nm) ; Filtre bleu (440 nm)

6. Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$.

7. Ce graphe est-il en accord avec la loi de Beer - Lambert ? Justifier.

L'absorbance mesurée de la solution à l'état final est $A_{\text{exp}} = 1,48$.

8. Déterminer la concentration des ions permanganate dans cette solution.

9. Ce résultat est-il en accord avec celui trouvé à la question 4 de la partie A ? Justifier.

Correction

Ex.1

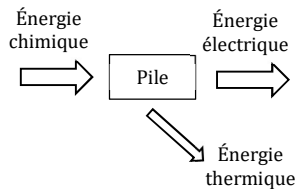
1. $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH} : \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ($\times 2$)
 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ($\times 3$)
 $2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 + 12\text{H}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$
Après simplification : $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

[1 pt]

-1 si une demi-équation fautive

-1 si équation-bilan fautive mais réactifs corrects

2.a. Bilan énergétique :



[0,5 pt]

C si manque énergie thermique

2.b. Calcul de la quantité de matière de méthanol dans 1 mL :

$$m = \rho \cdot V = 0,79 \text{ g}$$

$$n = m/M = 0,79/(12+16+4) = 2,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Énergie contenue dans $2,47 \cdot 10^{-2}$ mol de méthanol :

$$E = 2,47 \cdot 10^{-2} \times 640 = 15,8 \text{ kJ}$$

En tenant compte des 80% de rendement : $0,8 \times 15,8 = 12,6 \text{ kJ}$

[1,5 pt]

1 pour 0,79 g ; 1 pour $2,47 \cdot 10^{-2}$ mol

1 pour 15,8 kJ ; 1 pour 12,6 kJ

2.c. D'après l'équation-bilan, pour chaque mole de méthanol consommée, il faut 1,5 mol de O_2 .Donc 1 mL de méthanol nécessite $2,47 \cdot 10^{-2} \times 1,5 = 3,70 \cdot 10^{-2}$ mol de O_2 Soit une masse de $m = n \cdot M(\text{O}_2) = 1,2 \text{ g}$

[1 pt]

3. Calcul de l'énergie nécessaire : $E = 50 \times 24 \times 3600 = 4320 \text{ kJ}$ Il faudra un volume de $4320/12,6 = 342 \text{ mL}$

[1 pt]

-1 si erreur conversion

-1 si pas volume, mais seulement masse

C si seulement 4320 kJ

Ex.2

1. $E = 300 \times 4,18 \times 99 = 124 \text{ kJ}$

C si problème d'unité de masse

[0,5 pt]

2. $E' = 0,3 \times 2257 = 677 \text{ kJ}$

C si problème d'unité de masse

[1 pt]

3. Énergie totale nécessaire pour l'eau : $E_{\text{totale}} = 801 \text{ kJ}$

En tenant compte du rendement de 70 % : 1145 kJ

Soit une quantité de propane de : $2219/1145 = 1,94 \text{ mol}$ Masse molaire du propane : $3 \times 12 + 8 = 44 \text{ g/mol}$ Masse de propane nécessaire : $1,94 \times 44 = 85 \text{ g}$

[1,5 pt]

Ex.3

1. Tableau d'avancement

[1,5 pt]

Quantités de matière initiales

• $\text{MnO}_4^- : 5,0 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ • $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : 2,0 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ • $\text{H}^+ : 1 \times 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Av. (mmol)	$2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$				
EI	1	1	5	0	0
EC	$1 - 2x$	$1 - 5x$	$5 - 6x$	$2x$	$10x$
EF	0,6	0	3,8	0,4	2

2. La plus petite valeur de x qui annule une quantité de matière de réactif est $x_{\text{max}} = 0,2$ mmol, pour l'acide oxalique. C'est donc l'acide oxalique le réactif limitant.

[1 pt]

3. Mélange pas stoechiométrique car tous les réactifs ne sont pas consommés intégralement pour $x = x_{\text{max}}$.

[0,5 pt]

4. $V_{\text{total}} = 20 + 50 + 5 = 75 \text{ mL}$ À l'état final, $n(\text{MnO}_4^-) = 1 - 2 \times 0,2 = 0,6$ mmolDonc $[\text{MnO}_4^-]_{\text{f}} = 0,6/75 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

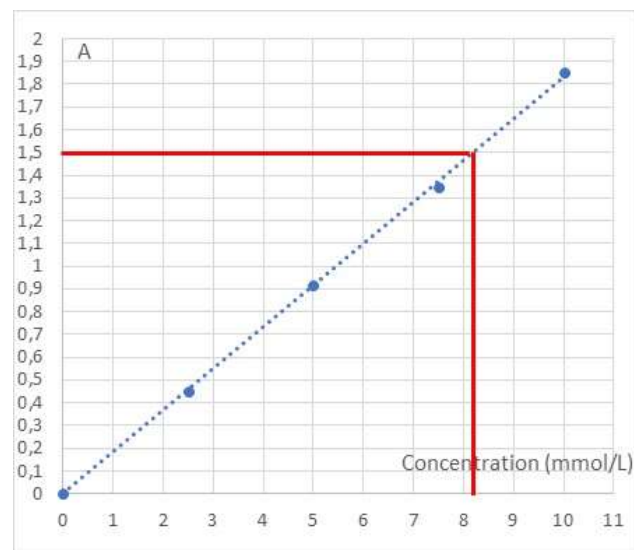
[1 pt]

5. Il faut utiliser un filtre de la couleur complémentaire du magenta, c'est-à-dire le vert.

[0,5 pt]

6. Droite d'étalonnage

[1 pt]



B si échelle peu judicieuse

B si pas de label d'axe

7. Graphique en accord avec la loi de Beer-Lambert car il montre que A est proportionnel à c .

[0,5 pt]

8. Par lecture graphique : c vaut environ 8,2 mmol/L

[1 pt]

C si calcul de k avec un seule couple ($c ; A$)

9. Oui car les deux résultats sont proches.

[0,5 pt]