

# BCPST 1 : Devoir Surveillé n°6 - CHIMIE

Mercredi 12 Mars 2025 – 1h30

Usage de la calculatrice : autorisé

Toute réponse doit être justifiée.

On attend un résultat littéral préalablement à toute application numérique.

Tout résultat final doit être mis en valeur.

## LE BIOETHANOL

Les 3 parties A, B et C sont totalement indépendantes

L'épuisement des ressources fossiles ainsi que l'augmentation de l'effet de serre impliquent de trouver des solutions économes en consommation de pétrole notamment dans le domaine des transports. Une voie consiste à mélanger l'essence à des biocarburants : le bioéthanol est ainsi présent à hauteur de 10 % dans l'essence SP95-E10, et jusqu'à 85% dans le superéthanol E85.

### Données :

- Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante de Nernst à 298 K :  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$
- Potentiels rédox standards à pH=0 et à 25 °C :
  - $E_1^\circ = E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,037 \text{ V}$
  - $E_2^\circ = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$
  - $E_3^\circ = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
  - $E_4^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$
  - $E_5^\circ = E^\circ(\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = -0,08 \text{ V}$
- Masse molaire de l'éthanol :  $M = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique de l'éthanol :  $\rho_{et} = 0,79 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

### PARTIE A : SYNTHÈSE DU BIOCARBURANT

(≈10 MIN)

Les biocarburants de seconde génération sont issus de sources lignocellulosiques (bois, feuilles, pailles). Afin de fabriquer le biocarburant, la cellulose contenue dans ces végétaux est tout d'abord séparée de la lignine et de l'hémicellulose par cuisson acide puis par explosion à la vapeur. La cellulose, polymère de glucose, est ensuite transformée en glucose (sucre à six atomes carbone de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ ) par hydrolyse enzymatique. Le glucose est enfin transformé en éthanol lors d'une étape de fermentation utilisant des levures.

1. Représenter, sans aucune justification, la structure de Lewis de la molécule d'éthanol. Expliquer pourquoi l'eau et l'éthanol sont miscibles. Quelle est la conséquence sur les carburants à base de mélange d'essence (mélange d'hydrocarbures) et d'éthanol ?
2. Ecrire l'équation de réaction modélisant la synthèse de l'éthanol liquide à partir de la fermentation anaérobie d'une mole de glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ ), sachant que seul du dioxyde de carbone est produit en même temps que l'éthanol.

On souhaite doser l'éthanol contenu dans un flacon étiqueté « équivalent biocarburant ». Le protocole à suivre est le suivant.

### 1<sup>ère</sup> étape : Extraction de l'éthanol du mélange initial

Placer le biocarburant dans une ampoule à décanter, introduire 20 mL d'eau distillée, agiter et laisser décanter. Récupérer la phase aqueuse. Renouveler cette opération 2 fois. Mélanger les 3 phases aqueuses obtenues dans une fiole jaugée de 100,0 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ; on obtient ainsi la solution  $S_1$  de concentration en quantité de matière  $C_1$  en éthanol. Cette solution contient a priori tout l'éthanol provenant du biocarburant.

### 2<sup>ème</sup> étape : Préparation de la solution à titrer

La solution  $S_1$  étant trop concentrée, il est nécessaire de réaliser une dilution. On veut obtenir 50,0 mL de solution  $S_2$  de concentration  $C_2 = \frac{C_1}{10}$ .

### 3<sup>ème</sup> étape : Oxydation de l'éthanol $CH_3CH_2OH$ en acide éthanoïque $CH_3COOH$

Dans un erlenmeyer, introduire  $V_3 = 100,0$  mL d'une solution de permanganate de potassium ( $2 K^+_{(aq)}$ ,  $MnO_4^-_{(aq)}$ ) de concentration  $C_3 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , puis un volume  $V_2 = 2,00$  mL de  $S_2$  prélevé à la pipette jaugée, et enfin environ 2 mL d'acide sulfurique concentré manipulé avec précaution. Boucher l'erlenmeyer puis le fixer dans un cristalliseur rempli d'eau chaude et laisser pendant 20 à 30 minutes.

### 4<sup>ème</sup> étape : Dosage de l'excès d'ions $MnO_4^-$ dans la solution

Doser le contenu de l'erlenmeyer par une solution contenant des ions  $Fe^{2+}$  de concentration  $C_4 = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Noter le volume  $V_E$  versé à l'équivalence.

- Décrire le protocole de la 2<sup>ème</sup> étape en précisant la verrerie et le matériel utilisé.
- La 3<sup>ème</sup> étape met en jeu les espèces  $Mn^{2+}_{(aq)}$  et  $MnO_4^-_{(aq)}$ . Mais des réactions parasites peuvent également faire apparaître  $MnO_2_{(s)}$  et  $Mn(OH)_2_{(s)}$ . Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément manganèse dans ces 4 espèces

On souhaite tracer les diagrammes de prédominance des espèces mises en jeu dans la 3<sup>ème</sup> étape, en supposant que l'on travaille à  $pH = 0$ . Les conventions de tracé sont les suivantes :

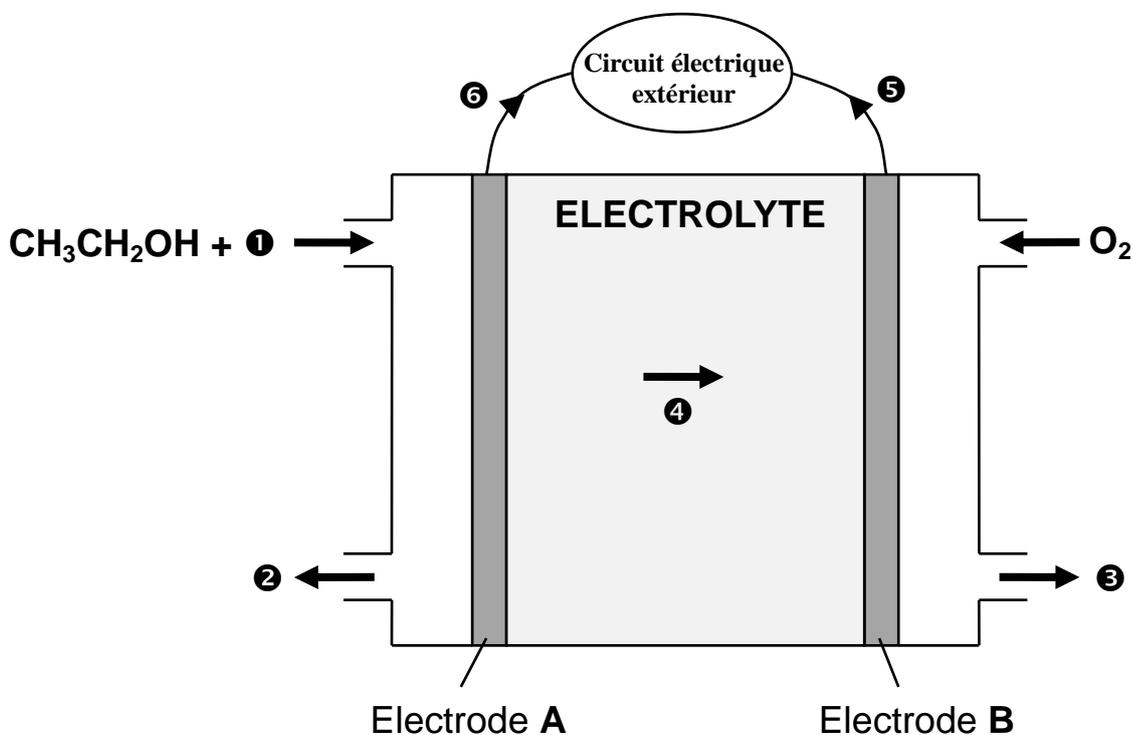
- Concentration totale en espèce dissoute :  $C_{\text{tracé}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - On considérera qu'il y a égalité des concentrations aux frontières séparant deux espèces en solution.
- Déterminer le potentiel  $E_{\text{front1}}$  de la frontière séparant les domaines de prédominance des espèces du couple  $CH_3COOH_{(aq)}/CH_3CH_2OH_{(aq)}$ .
  - Déterminer le potentiel  $E_{\text{front2}}$  de la frontière séparant les domaines de prédominance des espèces du couple  $MnO_4^-_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$ .
  - Tracer sur un même axe les diagrammes de prédominance des espèces de ces deux couples. Que dire de la réaction de la 3<sup>ème</sup> étape ?
  - Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu entre l'éthanol et  $MnO_4^-$  en milieu acide lors de la 3<sup>ème</sup> étape.
  - Ecrire l'équation de la réaction de dosage entre  $Fe^{2+}$  et  $MnO_4^-$  en milieu acide lors de la 4<sup>ème</sup> étape. Calculer la valeur de sa constante d'équilibre notée  $K^\circ$  et conclure.
  - Pourquoi ne dose-t-on pas directement l'éthanol par  $MnO_4^-$  ?
  - Sachant que  $V_E = 10,0$  mL, calculer la quantité de matière  $n_3$  d'ions permanganate dosée par les ions  $Fe^{2+}$  dans la 4<sup>ème</sup> étape.

12. Déterminer la quantité de matière  $n_3$  d'ions permanganate introduite dans la 3<sup>ème</sup> étape.
13. En déduire la quantité de matière  $n_2$  d'éthanol contenue dans le volume  $V_2$  de solution  $S_2$  titrée.
14. Déterminer la concentration en quantité de matière  $C_1$  en éthanol de la solution  $S_1$ .

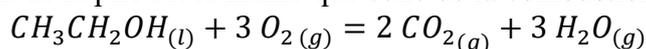
**PARTIE C : PILE**

( $\approx 30$  MIN)

Moins toxique que le méthanol, le bioéthanol peut être utilisé dans des piles à combustible telle que celle représentée sur le schéma suivant :



L'équation de fonctionnement de la pile est la même que celle de la combustion de l'éthanol dans l'air :



15. Ecrire les demi-équations électroniques se déroulant à chaque électrode.
16. Identifier l'anode et la cathode du dispositif.
17. Reporter sur votre copie les numéros indiqués sur le schéma afin d'indiquer leur signification en renseignant les espèces chimiques, et le sens de circulation du courant  $I$  et des électrons dans le circuit extérieur.
18. Calculer la tension à vide standard de la pile, c'est-à-dire lorsque tous les constituants sont considérés dans leur état standard.
19. Lorsqu'on court-circuite la pile, on mesure un courant d'intensité  $I_{CC} = 15$  A. Donner la représentation de Thévenin de la pile. En déduire la valeur de la résistance interne  $r$  de la pile.
20. Montrer que la capacité électrique  $Q_{max}$  de la pile, possédant une cartouche de  $V_{\text{éthanol}} = 15,0$  mL d'éthanol est d'environ  $3,0 \cdot 10^5$  C.
21. Le rendement de cette pile est de  $R = 85\%$ , c'est-à-dire que la charge réellement utilisable correspond à  $Q'_{max} = R \cdot Q_{max}$ . Calculer sa durée  $\Delta t$  d'utilisation si elle doit débiter un courant d'intensité  $I = 12$  A en permanence.