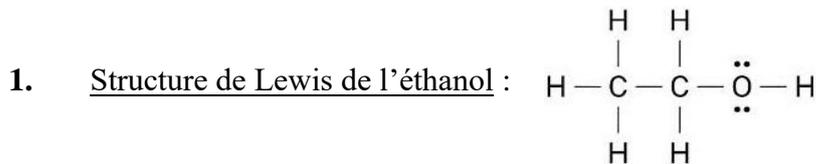


# BCPST 1 : DS n°6 - CHIMIE - 12/03/2025 – 1h30 - CORRECTION



L'eau et l'éthanol sont tous deux polaires et protiques. Ils présentent donc les mêmes caractéristiques en termes de polarité et de proticité, ce qui les rend miscibles.

L'essence est un mélange d'hydrocarbures constitué de molécules apolaires et aprotiques. L'éthanol et l'essence ne présentent donc pas les mêmes caractéristiques en termes de polarité et de proticité, ce qui les rend non miscibles. Le mélange essence-éthanol est ainsi hétérogène.

2. Equation de la réaction modélisant la synthèse de l'éthanol :



3. On souhaite préparer par dilution 50,0 mL d'une solution fille  $S_2$ , dix fois moins concentrée que la solution mère  $S_1$  : pour cela, le volume de solution mère à diluer devra être 10 fois plus petit que le volume de solution fille à préparer. Ainsi, on prélèvera 5 mL de la solution  $S_1$  et on les diluera jusqu'à un volume total de 50 mL.

# Matériel et verrerie à utiliser : Pipette jaugée de 5,00 mL, fiole jaugée de 50,0 mL, propipette, solution  $S_1$ , et pissette d'eau distillée.

# Protocole expérimental à suivre :

- A l'aide de la pipette jaugée préalablement conditionnée (c'est-à-dire rincée avec de l'eau distillée puis avec la solution  $S_1$ ) et munie de sa propipette, prélever 5,00 mL de la solution  $S_1$  et les transférer dans la fiole jaugée de 50,0 mL elle-même préalablement conditionnée (c'est-à-dire rincée avec de l'eau distillée).
- Compléter la fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'à environ 1 cm en dessous du trait de jauge.
- Compléter jusqu'au trait de jauge à l'aide d'un compte-goutte.
- Boucher la fiole et homogénéiser la solution par retournements successifs.

4. # Mn : C'est un corps simple, donc  $n.o.(Mn) = 0$ .

#  $Mn^{2+}$  : C'est un ion monoatomique, alors  $n.o.(Mn^{2+}) = \text{charge de l'ion} = +II$ .

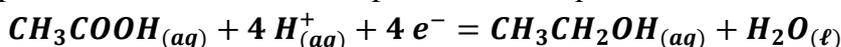
#  $Mn(OH)_2$  : C'est une espèce polyatomique. Dans ce cas, la somme des nombres d'oxydation des éléments qui la constituent est égale à la charge de l'espèce. D'autre part, dans la majorité des cas, on a  $n.o(O) = -II$ ,  $n.o.(H) = +I$ .

Ainsi, si on pose  $n.o.(Mn) = x$ , pour  $Mn(OH)_2$ , on obtient l'équation :

$$x + (2 * -II) + (2 * +I) = 0, \text{ alors } \underline{x = n.o.(Mn) = +II}.$$

#  $MnO_4^-$  : C'est aussi une espèce polyatomique. Par le même raisonnement que précédemment, on obtient l'équation :  $x + (4 * -II) = -I$ , alors  $x = n.o.(Mn) = +VII$ .

5. Pour déterminer la valeur du potentiel de frontière  $E_{front1}$  du couple  $CH_3COOH / CH_3CH_2OH$ , il faut d'abord exprimer le potentiel de Nernst de ce couple. La demi-équation de réduction de ce couple s'écrit :



$$D'après la relation de Nernst, on a donc :  $E = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[CH_3COOH] \times [H^+]^4}{[CH_3CH_2OH] \times C^{\circ 4}} \right)$ .$$

(On rappelle que pour les espèces dissoutes en solution, l'activité est définie telle que  $a = \frac{c_i}{C^\circ}$ )

De plus, d'après l'énoncé, pour  $E = E_{front1}$ , on a  $[CH_3COOH] = [CH_3CH_2OH]$ .

D'autre part,  $[H^+] = C^\circ \times 10^{-pH}$  soit, à  $pH = 0$ ,  $[H^+] = C^\circ \times 10^{-pH} = 1 \text{ mol. L}^{-1}$

On en déduit alors que  $E_{\text{front1}} = E_1^\circ = 0,037 \text{ V}$ .

6. De même qu'à la question 5., on écrit la demi-équation de réduction du couple  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  :



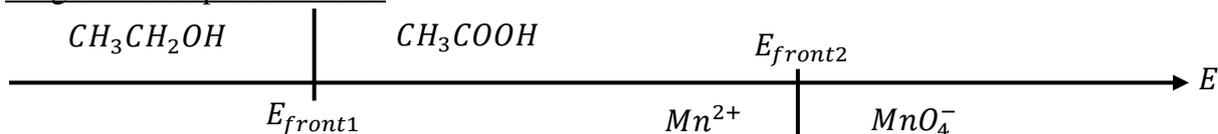
D'après la relation de Nernst, on a donc :  $E = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] \times \text{C}^{\circ 8}} \right)$ .

De plus, d'après l'énoncé, pour  $E = E_{\text{front2}}$ , on a  $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$

D'autre part, on a toujours  $[\text{H}^+] = \text{C}^\circ \times 10^{-\text{pH}}$  soit, à  $\text{pH} = 0$ ,  $[\text{H}^+] = \text{C}^\circ \times 10^{-\text{pH}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

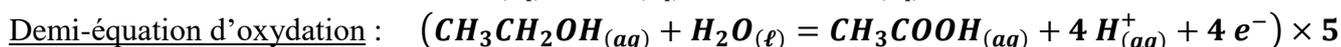
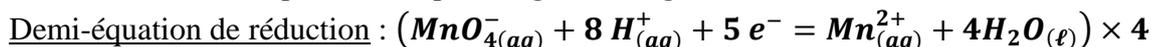
On en déduit alors que  $E_{\text{front2}} = E_2^\circ = 1,51 \text{ V}$ .

7. Diagramme de prédominance :

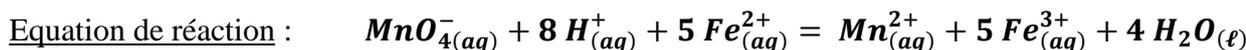
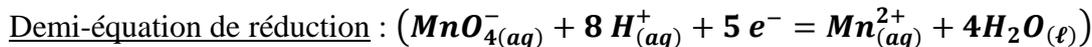


L'ion permanganate et l'éthanol ont deux domaines de prédominance disjoints, ce qui signifie qu'ils vont réagir l'un sur l'autre. De plus, la différence entre les deux potentiels frontières est grande donc on peut considérer que la réaction entre l'ion permanganate et l'éthanol est totale.

8. Lors de la 3<sup>ème</sup> étape, les ions permanganate réagissent avec l'éthanol :



9. Lors de la 4<sup>ème</sup> étape, les ions  $\text{MnO}_4^-$  sont dosés par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  :



Par définition :  $K^\circ = 10^{\frac{5(E^\circ_{\text{couple du réactif oxydant}} - E^\circ_{\text{couple du réactif réducteur}})}{0,06}}$  soit ici  $K^\circ = 10^{\frac{5(E_2^\circ - E_4^\circ)}{0,06}}$ .

→ AN :  $K^\circ = 10^{\frac{5(1,51 - 0,77)}{0,06}}$  soit  $K^\circ = 10^{62} > 10^3$  : la réaction est totale, ce qui est en accord avec les propriétés d'une réaction support de titrage.

10. D'après l'énoncé, l'oxydation de l'éthanol par les ions permanganate (3<sup>ème</sup> étape) a été réalisée à chaud pendant 20 minutes, ce qui sous-entend que cette réaction est lente. Elle ne peut donc pas être utilisée pour réaliser directement le titrage car une réaction de titrage doit, entre autres, être rapide.

11. A l'équivalence, le réactif titré  $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$  et le réactif titrant  $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$  sont introduits en proportions stœchiométriques. D'après l'équation écrite à la question 9., on en déduit donc que :

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)_{\text{dosé}}}{1} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{versé}}}{5} \quad \text{soit} \quad n'_3 = n(\text{MnO}_4^-)_{\text{dosé}} = \frac{C_4 V_E}{5}$$

→ AN :  $n'_3 = \frac{2,00 \cdot 10^{-1} \times 10,0 \cdot 10^{-3}}{5}$  soit  $n'_3 = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

12. La quantité de matière d'ions permanganate introduite lors de la 3<sup>ème</sup> étape vaut :  $n_3 = C_3 V_3$

→ AN :  $n_3 = 1,00 \cdot 10^{-2} \times 100,0 \cdot 10^{-3}$  soit  $n_3 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

13. Construisons un tableau d'avancement pour la réaction ayant lieu à la 3<sup>ème</sup> étape avec  $\xi_f$  l'avancement de la réaction à l'état final :

	$4 \text{MnO}_4^-$ (aq) +	$12 \text{H}^+$ (aq) +	$5 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (aq) =	$4 \text{Mn}^{2+}$ (aq) +	$5 \text{CH}_3\text{COOH}$ (aq) +	$11 \text{H}_2\text{O}$ (l)
<i>E. i</i>	$n_3$	excès	$n_2$	0	0	excès
<i>E. f</i>	$n_3 - 4\xi_f$	excès	$n_2 - 5\xi_f$	$4\xi_f$	$5\xi_f$	excès

Lors de cette étape, les ions  $\text{H}^+$  sont apportés par de l'acide sulfurique concentré : ils sont donc en excès.

A l'issue de cette étape, il reste des ions  $\text{MnO}_4^-$  qui sont dosés lors de la 4<sup>ème</sup> étape : les ions  $\text{MnO}_4^-$  sont donc aussi introduits en excès.

Or, d'après la question 7., la réaction étudiée dans la 3<sup>ème</sup> étape est supposée totale : on en déduit donc que l'éthanol sera le réactif limitant de cette réaction et qu'il sera entièrement consommé. On a donc la relation :  $n_2 - 5\xi_f = 0 \Rightarrow n_2 = 5\xi_f$ .

De plus, les ions  $\text{MnO}_4^-$  présents dans l'état final de la 3<sup>ème</sup> étape (quantité de matière  $n_3 - 4\xi_f$ ) sont ceux qui ont été dosés par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  lors de la 4<sup>ème</sup> étape (quantité de matière  $n'_3$ ). On a donc la

relation :  $n_3 - 4\xi_f = n'_3$  d'où on peut sortir  $\xi_f = \frac{n_3 - n'_3}{4}$

La quantité de matière d'éthanol contenue dans le volume  $V_2$  de solution  $S_2$  vaut donc :  $n_2 = \frac{5}{4} (n_3 - n'_3)$ .

→ AN :  $n_2 = \frac{5}{4} (1,00 \cdot 10^{-3} \times 4,00 \cdot 10^{-4})$  soit  $n_2 = 7,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

14. Par définition, la concentration de l'éthanol dans la solution  $S_2$  vaut :  $C_2 = \frac{n_2}{V_2}$ .

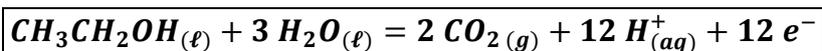
Or, la solution  $S_2$  a été obtenue en diluant 10 fois la solution  $S_1$ . On en déduit donc que  $C_1 = 10 C_2$ ,

soit  $C_1 = 10 \times \frac{n_2}{V_2}$ .

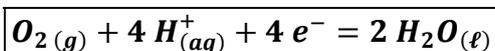
→ AN :  $C_1 = 10 \times \frac{7,50 \cdot 10^{-4}}{2,00 \cdot 10^{-3}}$  soit  $C_1 = 3,8 \text{ mol.L}^{-1}$ .

15. D'après l'équation de fonctionnement de la pile fournie, on peut identifier les couples mis en jeu à chaque électrode puis écrire les demi-équations électroniques s'y déroulant :

# Electrode A :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(l)} / \text{CO}_2_{(g)}$  :



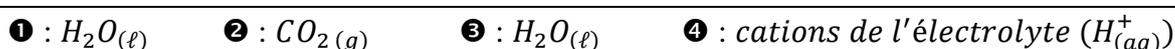
# Electrode B :  $\text{O}_2_{(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$  :



16. L'anode est l'électrode siège d'une oxydation et concerne donc l'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  qui est oxydé en dioxyde de carbone. L'anode est donc l'électrode A.

La cathode est l'électrode siège d'une réduction et concerne donc le dioxygène  $\text{O}_2$  qui est réduit en eau  $\text{H}_2\text{O}$ . La cathode est donc l'électrode B.

17. D'après les écritures des demi-équations (question 15.), on peut établir que :



A l'extérieur de la pile, d'après les demi-équations les électrons quittent l'anode (l'électrode A) pour rejoindre la cathode (électrode B), et le courant électrique circule en sens opposé ainsi :  $\textcircled{5} : I$      $\textcircled{6} : e^-$

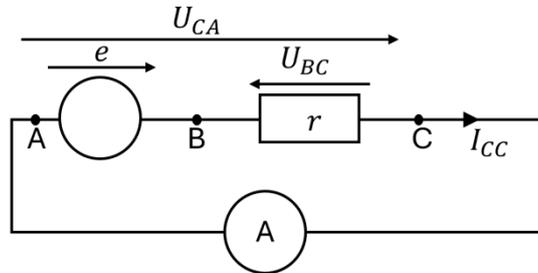
18. Dans les conditions standard, la f.e.m de la pile s'écrit :  $e = E_+^{\circ} - E_-^{\circ}$   
 où  $E_+^{\circ}$  : désigne le potentiel standard du couple de plus haut potentiel standard  
 et  $E_-^{\circ}$  : celui du couple de plus bas potentiel.

Ici :  $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E_3^{\circ} > E^{\circ}(\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = E_5^{\circ}$  donc  $e = E_3^{\circ} - E_5^{\circ}$

→ AN :  $e = 1,23 - (-0,08)$  soit  $e = 1,31 \text{ V}$

19. Dans la représentation de Thévenin, on modélise la pile par une association en série d'un générateur idéal de tension avec une résistance interne  $r$ .

Le schéma équivalent lorsque la pile est court-circuitée est le suivant :



D'après la loi d'additivité des tensions :  $U_{CA} = U_{AB} - U_{BC}$

D'après la définition d'un générateur de tension idéal :  $U_{AB} = e$

D'après la loi d'Ohm en convention récepteur aux bornes de la résistance :  $U_{BC} = r \cdot I$

$$\Rightarrow U_{CA} = e - r \cdot I$$

Lorsqu'on court-circuit la pile on a :  $U_{CA} = 0$  et  $I = I_{cc}$

On obtient alors que :  $0 = e - r \cdot I_{cc} \Rightarrow r = \frac{e}{I_{cc}}$

→ AN :  $r = \frac{1,31}{15}$  soit  $r = 0,087 \Omega$

20. La capacité électrique maximale s'écrit :  $Q_{max} = n \cdot F \cdot \xi_{max}$

où  $n = 12$  désigne le nombre d'électrons échangés dans l'équation de fonctionnement de la pile, obtenue par la combinaison linéaire des demi-équations écrites à la question 15.

- $F$  : la constante de Faraday
- $\xi_{max}$  : l'avancement maximal de la réaction :

L'oxygène étant a priori prélevé dans l'air, il est en excès. C'est donc l'éthanol qui est le réactif limitant de cette réaction totale. L'avancement maximal de la réaction est donc égal à la quantité de matière initiale  $n_{\text{éthanol},i}$  en éthanol :

$$\xi_{max} = n_{\text{éthanol},i} = \rho_{et} \cdot \frac{V_{\text{éthanol}}}{M} \quad \text{donc} \quad Q_{max} = n \cdot F \cdot \rho_{et} \cdot \frac{V_{\text{éthanol}}}{M}$$

→ AN :  $Q_{max} = 12 \times 96500 \times 0,79 \times \frac{15}{46}$  soit  $Q_{max} = 3,0 \cdot 10^5 \text{ C}$

21. Par définition, l'intensité du courant électrique  $I$  est la quantité de charge  $Q'_{max}$  traversant une section  $S$  par unité de temps  $\Delta t$ .

$$I = \frac{Q'_{max}}{\Delta t} \Rightarrow \Delta t = \frac{Q'_{max}}{I} \Rightarrow \Delta t = \frac{R \cdot Q_{max}}{I}$$

→ AN :  $\Delta t = \frac{0,85 \cdot 3,0 \cdot 10^5}{12}$  soit  $\Delta t = 2,1 \cdot 10^4 \text{ s} = 5 \text{ h } 54 \text{ min } 10 \text{ s}$