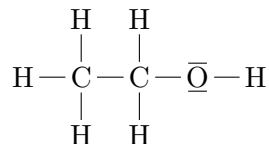


Correction du concours blanc (chimie)

Exercice 1 : Le bioéthanol

- 1- L'éthanol, de formule brute C_2H_6O possède 20 électrons de valence, soit 10 doublets d'électrons. La structure de Lewis est la suivante :



L'eau et l'éthanol sont miscibles car sont constituées de molécules polaires. L'essence et l'éthanol sont eux peu miscibles, car les hydrocarbures constituant l'essence sont apolaires : le mélange essence-éthanol est donc hétérogène à priori.

- 2- La réaction de synthèse de l'éthanol s'écrit : $C_6H_{12}O_{6(s)} = 2 C_2H_6O_{(\ell)} + 2 CO_{2(g)}$ (1).
- 3- On utilise la loi de Hess et les données fournies à 298 K sur la réaction de combustion du glucose, pour déterminer son enthalpie standard de formation :

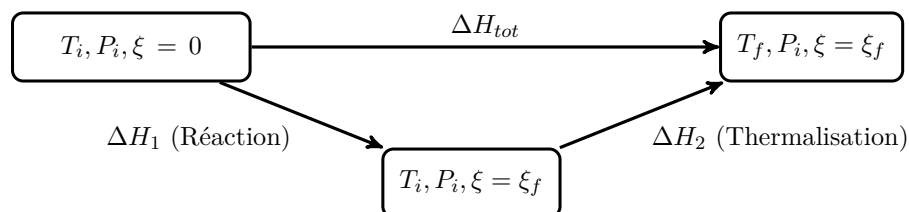
$$\Delta_{comb}H^0 = 6\Delta_fH^0(CO_{2(g)}) + 6\Delta_fH^0(H_2O_{(s)}) - 6\Delta_fH^0(O_{2(g)}) - \Delta_fH^0(C_6H_{12}O_{6(s)})$$

soit $\Delta_fH^0(C_6H_{12}O_{6(s)}) = -1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On applique ensuite la loi de Hess pour trouver l'enthalpie standard de réaction de synthèse de l'éthanol :

$$\Delta_rH^0 = 2\Delta_fH^0(CO_{2(g)}) + 2\Delta_fH^0(C_2H_6O_{(\ell)}) - \Delta_fH^0(C_6H_{12}O_{6(s)}) = -342 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On remarque que la réaction est exothermique.

- 4- La réaction de combustion de l'éthanol dans l'air est : $C_2H_6O_{(\ell)} + 3 O_{2(g)} = 2 CO_{2(g)} + 3 H_2O_{(\ell)}$. L'eau est en effet liquide puisque $T_f = 318 \text{ K} < 373 \text{ K}$ qui est la température d'ébullition de l'eau. Le bioéthanol est dit carburant "propre", car il est issu de sources végétales renouvelables (biomasse) donc le dioxyde de carbone qu'il émet a au préalable été capté de l'atmosphère par cette matière végétale : le bilan carbone est donc nul.
- 5- On suppose pour cette question que la pression est constante. C'est l'hypothèse fondamentale qui nous permet de travailler avec les enthalpies et c'est surtout le cadre du programme. Ce n'est pas réellement le cas ici (c'est en fait le volume qui est constant) mais cette hypothèse est acceptée. Comme l'enthalpie est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi, il est donc possible d'introduire un état intermédiaire fictif, tel qu'indiqué sur le schéma ci-dessous :



La variation d'enthalpie est la même pour les deux chemins suivis, donc $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_{tot} = 0$ car le réacteur est supposé adiabatique et que l'on néglige les forces autres que les forces de pression. Or on sait que $\Delta H_1 = \xi \Delta_rH^0$ et $\Delta H_2 = C_{p,tot} \Delta T$, avec :

- $\xi = n_{eth} = \frac{m_{eth}}{M_{eth}} = \frac{3}{46} = 6,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$
- $C_{p,tot} = 2n_{eth}C_{p,m}(\text{CO}_{2(g)}) + \left(3n_{eth} + \frac{m_{eau}}{M_{eau}}\right) C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + 12n_{eth}C_{p,m}(\text{N}_{2(g)})$
- $\Delta T = T_f - T_i = 20 \text{ K}$

On trouve donc :

$$\Delta_r H^0 = -\Delta T \left[2C_{p,m}(\text{CO}_{2(g)}) + \left(3 + \frac{m_{eau}}{n_{eth}M_{eau}}\right) C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + 12C_{p,m}(\text{N}_{2(g)}) \right] = -1294 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6- On a également d'après la loi de Hess :

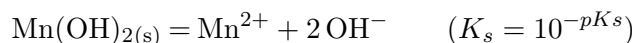
$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(\text{CO}_{2(g)}) + 3\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(l)}) - 3\Delta_f H^0(\text{O}_{2(g)}) = -1237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

C'est une valeur très proche de celle trouvée par le calcul.

7- Les espèces dans lesquelles l'élément présente un nombre d'oxydation important sont situées dans la partie haute du diagramme. Dans l'ordre :

- MnO_4^- de nombre d'oxydation VII dans le domaine 1
- MnO_4^{2-} de nombre d'oxydation VI dans le domaine 2
- $\text{MnO}_{2(s)}$ de nombre d'oxydation IV dans le domaine 3
- Mn^{2+} de nombre d'oxydation II dans le domaine 4 (forme acide)
- $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ de nombre d'oxydation II dans le domaine 5 (forme basique)
- $\text{Mn}_{(s)}$ de nombre d'oxydation 0 dans le domaine 6

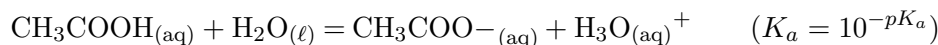
8- La frontière séparant le domaine 4 du domaine 5 correspond à l'équilibre :



Lorsque l'équilibre est atteint, on a $K_s = Q_r = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{c_0^3}$, soit :

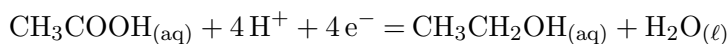
$$pH = 14 + \log[\text{OH}^-] = 14 - \frac{1}{2} (pK_s + \log[\text{Mn}^{2+}]) \simeq 8,7$$

9- La frontière séparant l'acide éthanoïque CH_3COOH de l'ion éthanoate CH_3COO^- correspond à l'équilibre acido-basique :



L'égalité des concentrations à la frontière implique : $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]c_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0}$ et donc $pH = pK_a = 4,8$.

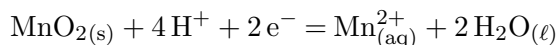
La frontière séparant l'éthanol de l'acide éthanoïque correspond à l'équilibre rédox :



La loi de Nernst s'écrit à l'équilibre et sur la frontière :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+]^4}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]c_0^4} \right) = E^0 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{c_0} \right) = 0,037 - 0,06pH$$

- 10- Ce couple $\text{MnO}_{2(s)}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ se trouve dans les domaines 3/4. La frontière les séparant correspond à l'équilibre rédox :



La loi de Nernst à l'équilibre s'écrit sur la frontière : $E = E^0 + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]c_0^3} \right) = E^0 - 0.12pH + 0,06$
d'après la convention de tracé. Le potentiel standard est donc donné par $E^0 = E(pH = 0) - 0,06 = 1,24$.

- 11- La configuration électronique s'obtient en utilisant :

Principe d'exclusion de Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques.

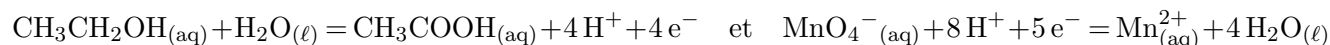
Règle de Klechkowski : le remplissage des orbitales atomiques se fait par énergie croissante, soit par $(n + \ell)$ croissant, ou par n croissant pour deux mêmes valeurs de $(n + \ell)$.

Règle de Hund : pour des orbitales de même énergie, les électrons en occupent le maximum avec des spins parallèles, avant de s'apparier avec des spins antiparallèles.

Pour l'atome de manganèse, cela donne donc $[\text{Mn}] : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$, puis pour l'ion manganèse $[\text{Mn}^{2+}] : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$.

- 12- Pour réaliser cette dilution, nous avons besoin d'une pipette jaugée de 5 mL (avec sa propipette) et d'une fiole jaugée de 50 mL (avec son bouchon) en plus de la solution S_1 à diluer et de l'eau distillée. Commencer par rincer la pipette à la solution S_1 (si besoin) et la fiole jaugée à l'eau distillée. Pipetter 5 mL de S_1 et verser dans la fiole, auxquels on ajoute de l'eau distillée jusqu'aux 3/4 de la fiole environ. Bien mélanger, compléter jusqu'au trait de jauge et agiter à nouveau.

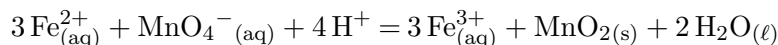
- 13- Les demies-équation rédox des couples en présence sont :



de bilan : $5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})} + 4\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 12\text{H}^+ = 5\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + 4\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$.

- 14- La demi-équation concernant le couple du manganèse ne change pas et on a maintenant la demi-équation associée au couple du fer : $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$, donc l'équation entre permanganate et le Fer II est : $5\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$.

Remarque : il est possible que l'autre couple mettant en jeu le permanganate intervienne, de réaction concurrente :



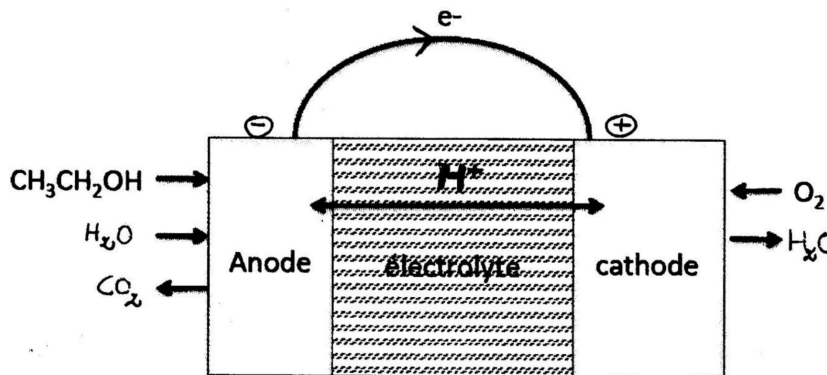
mais celle-ci ne change pas le résultat du titrage, à condition de s'assurer que tout le dioxyde de manganèse soit consommé par ajout de Fer II.

- 15- On ne dose pas directement l'éthanol par le permanganate car la réaction est très lente. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle il est nécessaire de se placer dans un milieu réactionnel chaude pendant 20 à 30 minutes.
- 16- Il s'agit d'un dosage en retour : on dose le permanganate qui n'a pas réagi sur l'éthanol car introduit en excès. Ainsi, la quantité de matière de permanganate dosée par le fer (notée n_{exces}) correspond à la quantité de matière totale de permanganate introduite (notée n_{tot}), moins celle qui a réagi sur l'éthanol (notée $n_{\text{eth}} = \frac{4}{5}n'_2$ avec n'_2 la quantité d'éthanol introduite), ce qui s'écrit $n_{\text{exces}} = n_{\text{tot}} - \frac{4}{5}n'_2$. L'équivalence du dosage est obtenue lorsque $n_{\text{Fe}} = 5n_{\text{exces}} = 5n_{\text{tot}} - 4n'_2$. On en déduit que :

$$C_2 = \frac{n'_2}{V_2} = \frac{5}{4} \frac{n_{\text{tot}}}{V_2} - \frac{1}{4} \frac{n_{\text{Fe}}}{V_2} = \frac{5}{4} \frac{V_3}{V_2} C_3 - \frac{1}{4} \frac{V_E}{V_2} C_4 = \frac{3}{8} \simeq 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et finalement, $C_1 = 10C_2 \simeq 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 17- L'ajout d'acide sulfurique permet de rester dans le domaine de prédominance des ions manganèse et éviter la formation d'hydroxyde de manganèse (domaine 5). Cela permet le contrôle du milieu réactionnel et de garantir l'unicité de la réaction de dosage. L'oxydation de l'éthanol par les ions permanganate est bien possible, car leurs domaines de prédominance sont disjoints.
- 18- L'équation globale de cette pile est : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\ell)} + 3 \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{CO}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$, d'où le schéma :



- 19- Avantages : l'éthanol est :

- moins toxique que le méthanol ;
- fabriqué en grande quantité par la biomasse, donc appartient aux énergies renouvelables ;
- facile d'utilisation, car il est liquide et ne pose pas de problème de stockage sous pression comme le dihydrogène dans la pile à combustible

Inconvénients : Les réactions qui ont lieu dans cette pile nécessitent des catalyseurs très coûteux, car à base de platine.

- 20- L'anode est le siège d'une oxydation, soit : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\ell)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = 2 \text{CO}_{2(\text{g})} + 12 \text{H}^+ + 12 \text{e}^-$.
La cathode est le siège d'une réduction, soit $\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$.
- 21- La force électromotrice standard de la pile vérifie la relation $\Delta_r G^0 = -12\mathcal{F}e^0$. Il faut donc calculer l'enthalpie libre standard de réaction. On a :
- $$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 3\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - 3\Delta_f H^0(\text{O}_{2(\text{g})}) - \Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\ell)}) = -1369 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
- puis $\Delta_r S^0 = 2S_m^0(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 3S_m^0(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - 3S_m^0(\text{O}_{2(\text{g})}) - S_m^0(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\ell)}) = -138 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, donc
- $$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 \simeq -1330 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \text{ On en déduit alors } e^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{12\mathcal{F}} \simeq 1 \text{ V}.$$
- 22- La configuration électronique du Rhodium est $[\text{Rh}] : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^8 5s^1$ (en raison de l'exception à la règle de Klechkowski pour l'orbitale 5s). Cet élément se trouve donc à la cinquième ligne (nombre quantique principal le plus grand) et à la neuvième colonne (nombre d'électrons de valence).
- 23- On note a le paramètre de maille. Cette maille cubique à face centrée contient 4 atomes de Rhodium, donc sa masse volumique est donnée par :

$$\rho = \frac{4M_{Rh}}{\mathcal{N}_A a^3}$$

On sait de plus que la tangence se fait suivant la diagonale d'une face, d'où $a\sqrt{2} = 4R_{Rh}$. Il vient

$$R^3 = \frac{M_{Rh}}{4\sqrt{2}\rho\mathcal{N}_A} \simeq 2,5 \times 10^{-30} \text{ m}^3 \text{ puis } R \simeq 1,3 \times 10^{-10} \text{ m} = 130 \text{ pm} \text{ (tout le monde connaît la racine cubique de 2,5...)}$$