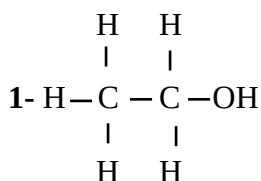
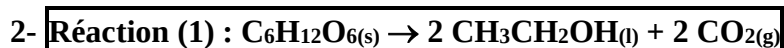


Proposition de corrigé : CHIMIE MP Concours commun Mines-Ponts 2018
LE BIOÉTHANOL



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.



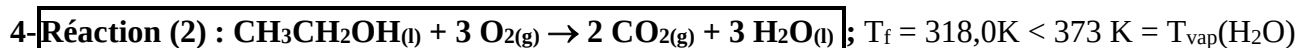
3- On utilise la loi de Hess et les données à 298 K, d'abord sur la réaction de combustion du glucose, pour déterminer la valeur de $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(s)})$.

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(s)}) - 6 \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(s)}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{2(g)})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(s)}) = -\Delta_{\text{comb}} H^\circ - 6 \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(s)}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{2(g)}) = -1000 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_1^\circ(298\text{K}) = -\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(s)}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = -342 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_r H_1^\circ(298\text{K}) = -342 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$: la réaction (1) est exothermique.



Le bioéthanol est dit carburant "propre", car il est issu de sources végétales renouvelables (biomasse) et il produi"rait" moins de CO_2 que les carburants fossiles.

5- Combustion complète de n_{eth} d'éthanol dans l'air, dans une **bombe calorimétrique : hors programme**

Au programme :

Notions et contenus : Effets thermiques pour une transformation isobare.

Capacités exigibles : Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.

Cadre du programme : on suppose $P = \text{cste}$ même si ce n'est pas le cas, ce qu'auront fait de nombreux étudiants.

Transformation adiabatique à $P = \text{cste}$: $Q_P = 0 = \Delta H$

H étant une fonction d'état, ΔH est indépendant de la transformation entre l'état initial (EI) et l'état final (EF). On imagine "un autre chemin" entre EI et EF : $0 = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

ΔH_1 : associé uniquement à la réaction chimique totale et à température constante ; $\Delta H_1 = n_{\text{eth}} \Delta_r H_2^\circ$

ΔH_2 : associé uniquement à l'échauffement des produits formés par (2), $\text{CO}_{2(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, de l'eau présente dans le calorimètre et de l'azote de l'air.

$$n_{\text{eth}} = \frac{m}{M_{\text{eth}}} = \frac{3}{46} = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} ; n_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ mol}$$

$$Q_P = 0 = \Delta H = n_{\text{eth}} \Delta_r H_2^\circ + 2 n_{\text{eth}} C_{Pm}^\circ(\text{CO}_2) \Delta T + \left[3 n_{\text{eth}} + \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} \right] C_{Pm}^\circ(\text{H}_2\text{O}_l) \Delta T + 12 n_{\text{eth}} C_{Pm}^\circ(\text{N}_2) \Delta T$$

$$\Delta_r H_2^\circ = -\Delta T \left[2 C_{Pm}^\circ(CO_2) + \left(3 + \frac{m_{eau}}{n_{eth} M_{eau}} \right) C_{Pm}^\circ(H_2O_l) + 12 C_{Pm}^\circ(N_2) \right] = -20[(2 \times 37) + (857 \times 75) + (12 \times 29)]$$

$$\Delta_r H_2^\circ = -1294 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Hors programme : la transformation dans la bombe calorimétrique se fait à V = cste,

Dans ce cas, $Q_V = 0 = \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$

$$Q_V = 0 = \Delta U = n_{eth} \Delta_r U_2^\circ + 2 n_{eth} C_{Vm}^\circ(CO_2) \Delta T + \left[3 n_{eth} + \frac{m_{eau}}{M_{eau}} \right] C_{Vm}^\circ(H_2O_l) \Delta T + 12 n_{eth} C_{Vm}^\circ(N_2) \Delta T$$

$$C_{Vm}^\circ = C_{Pm}^\circ - R$$

$$\Delta_r U_2^\circ = -\Delta T \left[2 C_{Pm}^\circ(CO_2) + \left(3 + \frac{m_{eau}}{n_{eth} M_{eau}} \right) C_{Pm}^\circ(H_2O_l) + 12 C_{Pm}^\circ(N_2) - R \left(17 + \frac{m_{eau}}{n_{eth} M_{eau}} \right) \right]$$

$$\Delta_r U_2^\circ = -20[(2 \times 37) + (857 \times 75) + (12 \times 29) - (874 \times 8,3)] ; \Delta_r U_2^\circ = -1149 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r U_2^\circ + \sum_i \nu_{ig} RT = \Delta_r U_2^\circ + (2 - 3)RT ; \Delta_r H_2^\circ = -1151 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

6- Loi de Hess

$$\Delta_r H_2^\circ(298K) = -\Delta_f H^\circ(CH_3CH_2OH) - 3 \Delta_f H^\circ(O_{2(g)}) + 2 \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) + 3 \Delta_f H^\circ(H_2O_l)$$

$$\Delta_r H_2^\circ(298K) = -1237 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0 : \text{la réaction (2) est exothermique}$$

7- Le potentiel d'une espèce croît lorsque son no croît.

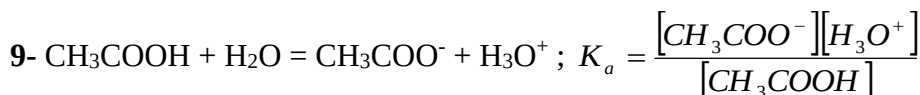
no de l'élément Mn	
VII	$MnO_4^- \rightarrow \text{domaine 1}$
VI	$MnO_4^{2-} \rightarrow \text{domaine 2}$
IV	$MnO_{2(s)} \rightarrow \text{domaine 3}$
II	$Mn^{2+}, Mn(OH)_{2(s)} \rightarrow \text{domaine 5}$
0	$Mn_{(s)} \rightarrow \text{domaine 6}$



En limite d'apparition du solide, $[Mn^{2+}] = C$ et $[OH^-] = \frac{K_s}{C} = \frac{10^{-12,7}}{10^{-2}} = 10^{-10,7} \text{ mol.L}^{-1}$

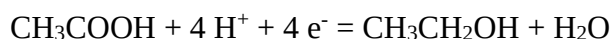
$pOH = 10,7$ et $pH = 14 - pOH = 8,7$.

Équation de la frontière verticale entre les espèces 4 et 5 : pH = 8,7.



Sur la frontière entre les deux espèces, les $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$, donc $K_a = [H_3O^+]$.

Équation de la frontière verticale entre CH_3COOH et CH_3COO^- : pH = 4,8.

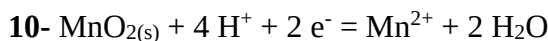


La relation de Nernst donne :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[CH_3COOH][H^+]^4}{[CH_3CH_2OH]} \right) = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3CH_2OH]} \right) - 0,06 pH$$

Sur la frontière $[CH_3COOH] = [CH_3CH_2OH]$.

Équation de la frontière verticale entre CH_3COOH et CH_3CH_2OH : $E = 0,037 - 0,06 pH$.



La relation de Nernst donne :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log(10^{-2}) - 0,12 \text{ pH}$$

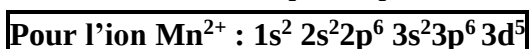
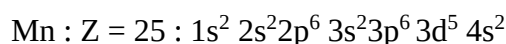
$$E^\circ = E(\text{pH} = 0) - 0,06 = 1,3 - 0,06 ; \boxed{E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,24 \text{ V}}$$

11- La configuration électronique s'obtient en utilisant les règles de Pauli, Klechkowski et Hund.

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 OA de même énergie, les électrons en occupent le maximum avec des spins parallèles, avant de s'apparier avec des spins antiparallèles.



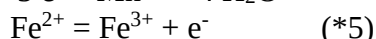
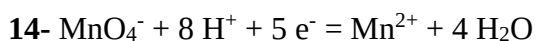
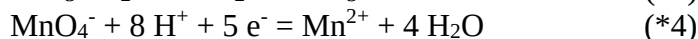
12- Pipette jaugée de 5 mL + propipette + fiole jaugée de 50 mL avec bouchon.

Solution S_1 et eau distillée.

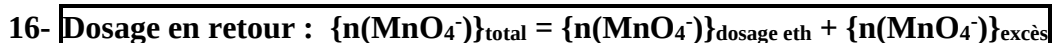
Rincer la pipette et la fiole jaugée à l'eau distillée.

Pipeter 5 mL de S_1 et vider les 5 mL dans la fiole jaugée. Ajouter de l'eau distillée jusqu'au bas du col de la fiole, mettre le bouchon et agiter. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et agiter

à nouveau. $C_2 = C_1 \frac{5}{50} = \frac{C_1}{10}$



15- On ne dose pas directement l'éthanol par MnO_4^- car la réaction est très lente ; c'est pourquoi il est nécessaire de chauffer, en plaçant "l'ermeneyer dans un cristalliseur rempli d'eau chaude pendant 20 à 30 minutes" (cf texte).



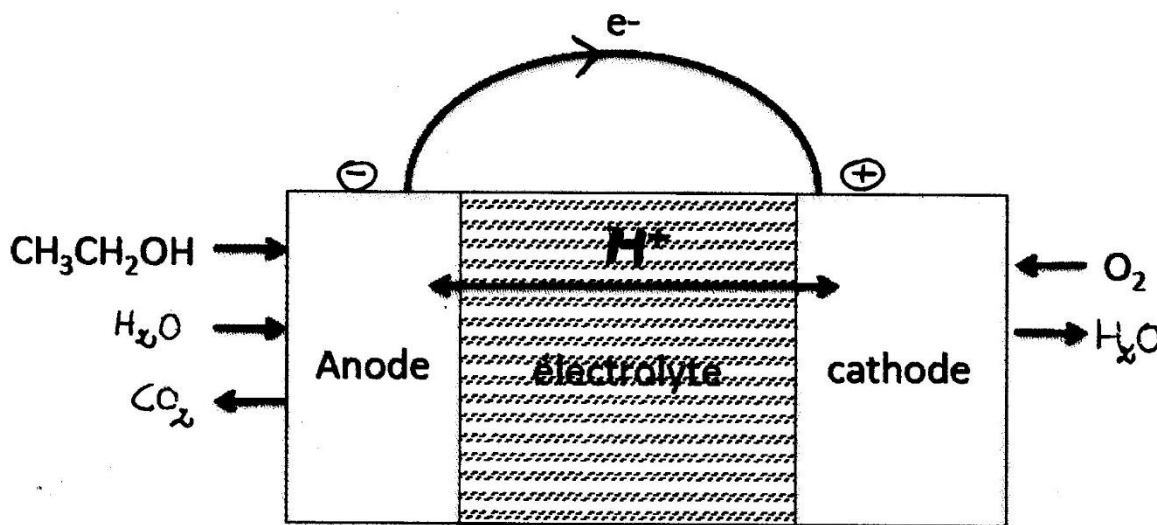
$$C_3 V_3 = \frac{4}{5} C_2 V_2 + \frac{1}{5} C_4 V_E \Rightarrow n_2 = C_2 V_2 = \frac{5}{4} \left(C_3 V_3 - \frac{1}{5} C_4 V_E \right)$$

$$C_1 = 10 C_2 = \frac{25}{2} \left(\frac{C_3 V_3 - \frac{1}{5} C_4 V_E}{V_2} \right) = \frac{25}{2} \left(\frac{10^{-3} - \frac{1}{5} 2 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} \right) = \frac{15}{4} = 3,8 \text{ mol.L}^{-1}$$

17- Ajout d'acide sulfurique pour rester dans le domaine de prédominance de Mn^{2+} et éviter la formation de $Mn(OH)_2(s)$.

L'oxydation de l'éthanol par les ions permanganate est bien possible, car les ions MnO_4^- ont un domaine de prédominance situé au-dessus de celle de l'éthanol. Les ions MnO_4^- , oxydants forts, oxydent l'éthanol qui est réducteur.

18- Bilan dans la pile : $CH_3CH_2OH(l) + 3 O_{2(g)} = 2 CO_{2(g)} + 3 H_2O(l)$



19- Avantages de la pile

L'éthanol est :

- moins toxique que le méthanol et plus énergétique ;
- 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 ; par ailleurs ;
- utilisé directement dans la pile ;

Inconvénients de la pile

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

20- **Pôle négatif : oxydation → anode : $CH_3CH_2OH(l) + 3 H_2O = 2 CO_{2(g)} + 12 e^- + 12 H^+$**

Pôle positif : réduction → cathode : $O_{2(g)} + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$ (*3)

21- Équation bilan dans la pile : $CH_3CH_2OH(l) + 3 O_{2(g)} = 2 CO_{2(g)} + 3 H_2O(l)$

$$\Delta_r H^\circ(298K) = -\Delta_f H^\circ(CH_3CH_2OH) + 2 \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) + 3 \Delta_f H^\circ(H_2O(l)) = -1369 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(298 K) = -S_m^\circ(CH_3CH_2OH) + 2 S_m^\circ(CO_{2(g)}) + 3 S_m^\circ(H_2O(l)) = 477 \text{ J.mol}^{-1}$$

Dans l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^\circ(298K) = \Delta_r H^\circ(298K) - 298 * \Delta_r S^\circ(298K) = -1,5.10^6 \text{ J.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r G^\circ(298K) = -12 F \text{ fem}^\circ$$

$$fem^\circ = \frac{-\Delta_r G^\circ(298K)}{12 F} \approx \frac{1,5.10^6}{10*10^5} = 1,5 \text{ V (sans calculatrice)}$$

Avec calculatrice : $fem^\circ = 1,3 \text{ V}$.

22- Rh : Z = 45 : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^7 5s^2 = [\text{Kr}] 4d^7 5s^2$ **Rh : 5^{ème} ligne et 9^{ème} colonne**

23- Structure cubique à faces centrées.

Les atomes de rayon r sont tangents sur la diagonale d'une face : $4r = a\sqrt{2} \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$.

Nombre d'atomes par maille : $N = \left(8 * \frac{1}{8}\right) + \left(6 * \frac{1}{2}\right)$ d'où **N = 4 atomes par maille.**

$$\rho = \frac{m}{V} = N \frac{M(\text{Rh})}{a^3 N_a} = \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{M(\text{Rh})}{r^3 N_a} \Rightarrow r^3 = \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{M(\text{Rh})}{\rho N_a} = 2,3.10^{-30} m^3 \quad \boxed{r = 1,3.10^{-10} m = 130 pm}$$