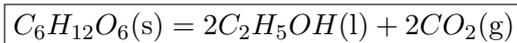


On voit que l'éthanol possède également un groupement hydroxyde OH donc il est possible de former des liaisons hydrogène. Par ailleurs, la molécule est polaire et donc l'eau et l'éthanol sont miscibles (vive le pastis).

Tout comme l'eau, l'éthanol est en revanche faiblement miscible dans l'essence (l'huile) qui est apolaire... Le biocarburant est donc probablement hétérogène (c'est une vinaigrette). La question qu'on pourrait se poser est comment s'assurer qu'on distribue bien les deux phases de manière "équitable"... Je suppose que justement on fait une émulsion (la fameuse vinaigrette précédemment citée ...)

2. On équilibre simplement la réaction



remarque : On peut aussi raisonner sur les no ... Dans CO_2 le no de C est $+IV$ et dans l'éthanol, on a $-III$ et $-I$ soit une moyenne de $-II$... Le no moyen dans le glucose est $no(C) = 0$ donc on peut essayer d'utiliser les no pour voir qu'on met deux fois plus de carbone dans l'éthanol que dans le CO_2 ... Soit finalement autant d'éthanol que de CO_2 puisque l'éthanol contient deux carbones

3. Un fois la réaction trouvée, il n'y a plus qu'à écrire la loi de Hess ...

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(C_2H_5OH(l)) + 2\Delta_f H^\circ(CO_2(g)) - \Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_6(s))$$

Manque de chance, on voit qu'il nous manque la donnée pour le glucose, il faut donc utiliser la réaction de combustion ...



$$\Delta_{\text{com}} H^\circ = 6\Delta_f H^\circ(CO_2) + 6\Delta_f H^\circ(H_2O) - \Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_6(s))$$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_6(s)) = 6\Delta_f H^\circ(CO_2) + 6\Delta_f H^\circ(H_2O) - \Delta_{\text{com}} H^\circ \simeq -1000 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

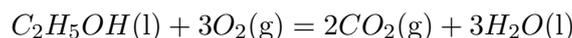
d'où finalement

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(C_2H_5OH(l)) + 2\Delta_f H^\circ(CO_2(g)) - \Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_6(s)) \simeq -342 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

La réaction est donc exothermique...

4. Une bombe calorimétrique ? On peut imaginer que c'est un truc de volume fixé mais c'est HP (la difficulté est que dans ce cas, il faut utiliser l'énergie interne U au lieu de l'enthalpie ...) On suppose donc qu'il s'agit d'un calorimètre "normal" donc à pression constante pour procéder comme dans le cours !

La réaction de combustion s'écrit



Le bioéthanol a un bilan carbone nul puisque la matière végétale utilisée a fixé le CO_2 qui est relibéré par la suite.

5. On peut décomposer la réaction en un cycle en deux étapes.

— Première étape, la combustion libre de la chaleur (je suppose la réaction totale)

$$\Delta H_1 = \Delta_{\text{comb}}(C_2H_5OH(l)) \times n_{eth}$$

— deuxième étape la chaleur libérée chauffe le milieu réactionnel qu'on assimile essentiellement à l'eau
...

$$\Delta H_2 = n_{eau}c(H_2O)\Delta T$$

H est une fonction d'état et l'évolution est isobare ainsi qu'adiabatique soit

$$\Delta H = \underbrace{Q_p}_{\text{isobare}} = \underbrace{0}_{\text{adiabatique}} = \underbrace{\Delta H_1 + \Delta H_2}_{\text{fonction d'état}} \Rightarrow \Delta_{\text{comb}}(C_2H_5OH(l)) = -\frac{n_{eau}c(H_2O)\Delta T}{n_{eth}}$$

avec $n_{eth} = \frac{m_{eth}}{M_{eth}} \simeq 6,5 \cdot 10^{-2}$ mol et $n_{eau} = \frac{m_{eau}}{M_{eau}} \simeq 55$ mol. On trouve alors

$$\Delta_{\text{comb}}(C_2H_5OH(l)) = -\frac{n_{eau}c(H_2O)\Delta T}{n_{eth}} \simeq -1281 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On peut raffiner en prenant en compte les produits formés et le diazote de l'air qu'il faut chauffer également ...Il faut alors remplacer

$$n_{eau}c(H_2O) \quad \text{par} \quad n_{eau}c(H_2O) + n_{eth}(12c(N_2) + 3c(H_2O) + 2c(CO_2))$$

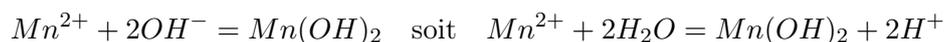
mais quand on regarde la différence c'est ... "faible"! On trouve alors $\Delta_{\text{comb}}(C_2H_5OH(l)) \simeq -1294 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il y a une différence mais vu le nombre d'approximations effectuées, je ne suis pas certain qu'elle soit notable (cela dit en toute rigueur il faudrait faire la deuxième méthode!)

6. Il faut à nouveau appliquer la loi de Hess ...

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{comb}}(C_2H_5OH(l)) &= 3\Delta_f H^\circ(H_2O(l)) + 2\Delta_f H^\circ(CO_2(g)) - \Delta_f H^\circ(C_2H_5OH(l)) - 3\Delta_f H^\circ(O_2(g)) \\ &\simeq -1369 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

La réaction est bien exothermique et on a trouvé le bon ordre de grandeur...

7. On calcule les n_o avec les règles "classiques" et on classe par ordre croissant. Pour placer horizontalement, il faut écrire une réaction qui ressemble à un truc acido basique soit



Donc Mn^{2+} est l'espèce "acide" stable à bas pH et $Mn(OH)_2$ la base ... Soit le tableau suivant

n.o.	pH
+VII	MnO_4^-
+VI	MnO_4^{2-}
+IV	MnO_2
+II	$Mn^{2+} \quad Mn(OH)_2$
0	Mn

On en déduit alors les différentes espèces : 1= MnO_4^- , 2= MnO_4^{2-} , 3= MnO_2 , 4= Mn^{2+} , 5= $Mn(OH)_2$, 6= Mn

8. Il s'agit d'une précipitation qui s'écrit dans le sens solide donne soluté et seulement en faisant intervenir l'eau soit



A la frontière on se place à la limite d'existence du solide qui est donc présent sous forme de trace. On a alors $[Mn^{2+}] = c_{tra}$ et

$$K_s = [Mn^{2+}][OH^-]^2 \Rightarrow pOH = \frac{pK_s + \log(c_{tra})}{2} \simeq 5,35 \quad pH = pK_e - pOH = 8,75$$

9. Pour l'acide éthanique, il s'agit d'une réaction acide-base



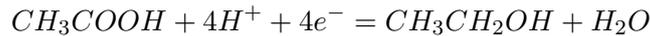
On peut alors écrire la constante d'acidité

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

à la frontière, les deux espèces sont solides et on a $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH] = \frac{c_{tra}}{2}$, donc on a à la frontière

$$pH = pK_a = 4,8$$

Pour la seconde frontière, il s'agit cette fois d'un couple redox donc on écrit la demi-réaction

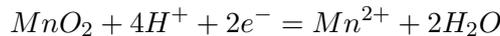


On peut alors écrire la loi de Nernst pour trouver l'équation de la frontière sur laquelle on a $[CH_3COOH] = [CH_3CH_2OH] = \frac{c_{tra}}{2}$

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

$$E_{lim} = E^\circ(CH_3COOH/CH_3CH_2OH) - 0,06pH = 0,037 - 0,06pH$$

10. On écrit la demi-réaction



et la loi de Nernst

$$E = E^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1 \times [H^+]^4}{[Mn^{2+}]} \right)$$

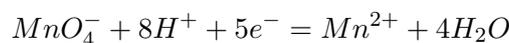
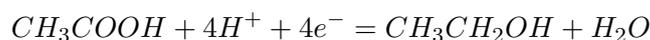
A la frontière puisque MnO_2 est solide, on a $[Mn^{2+}] = c_{tra}$ d'où

$$E_{lim} = E^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) - 0,12pH - \frac{0,06}{2} \log(c_{tra}) \Rightarrow E^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) = E_{lim}(pH = 0) - 0,06 \simeq 1,24 \text{ V}$$

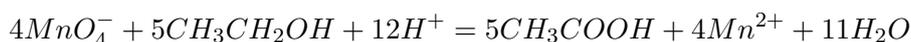
11. L'élément Mn est situé en colonne 7 ; il a alors 7 électrons de valence (même s'il est situé dans le bloc d , la règle reste valable. Pour les puristes, sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ mais c'est hors programme).

12. Pour faire une dilution, il faut être précis, donc on utilise une fiole jaugée et on prélève la solution à diluer à la pipette. On prélève 5mL de solution concentrée qu'on met dans la fiole jaugée de 50 mL et on complète à 50mL avec de l'eau distillée. On a augmenté le volume d'un facteur 10 donc dilué 10 fois ...

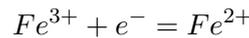
13. C'est une équation redox classique les deux demi réactions mises en jeu sont (on est en milieu acide donc je prends l'espèce en dessous ou au dessus à pH acide)



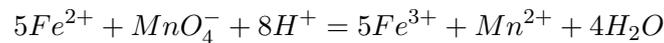
La réaction de dosage s'écrit donc finalement



14. Cette fois la demi-équation pour le fer s'écrit



d'où la réaction de dosage



15. On attend et on chauffe donc la réaction doit être cinétiquement un peu lente : ce n'est pas une bonne réaction de dosage.

16. On peut commencer par déterminer la quantité de matière de MnO_4^{-} qui est restée après la première réaction et a donc été dosée dans la seconde. A l'équivalence, on a

$$\frac{n(Fe^{2+})}{5} = n(MnO_4^{-})_{\text{restant}} = \frac{[Fe^{2+}]V_E}{5} = \frac{C_4V_E}{5} = 4.10^{-4} \text{ mol}$$

On peut alors en déduire la quantité de MnO_4^{-} consommée dans la première réaction

$$n(MnO_4^{-})_{\text{cons}} = n(MnO_4^{-})_{\text{ini}} - n(MnO_4^{-})_{\text{restant}} = C_3V_3 - \frac{C_4V_E}{5} = 6.10^{-4} \text{ mol}$$

On peut alors utiliser la stoechiométrie de la première réaction pour déterminer la quantité d'éthanol dosé

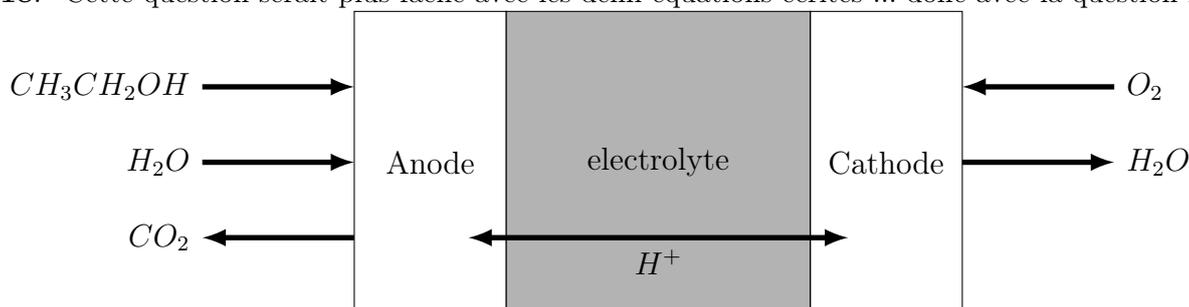
$$\frac{n(MnO_4^{-})}{4} = \frac{n(EtOH)}{5} \Rightarrow n(EtOH) = \frac{5}{4}n(MnO_4^{-})_{\text{cons}} = 7,5.10^{-4} \text{ mol}$$

D'où la concentration dans la solution 2 et celle dans la solution 1

$$C_2V_2 = n(EtOH) \Rightarrow C_2 = 3,75.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \quad C_1 = 10C_2 = 3,75 \text{ mol.L}^{-1}$$

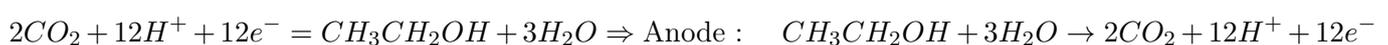
17. L'intérêt n'est pas évident car les domaines sont toujours disjoints ... On peut donc penser qu'on essaie de faire en sorte que la distance entre les deux frontières soit suffisante pour améliorer la cinétique...

18. Cette question serait plus facile avec les demi équations écrites ... donc avec la question 20 traitée



19. L'avantage est qu'on n'utilise pas de méthanol (d'après l'énoncé). Par ailleurs, la pile peut fonctionner "en continu" si on l'alimente (mais il faut l'alimenter ...)

20.





Le bilan est bien celui de la combustion (on voit avec les demi-équations ce qui est consommé)



21. On n'a pas les potentiels standards des deux couples ; on peut écrire que

$$\Delta_{\text{comb}}S^\circ = 2S_m^\circ(CO_2) + 3S_m^\circ(H_2O(l)) - 3S_m^\circ(O_2) - S_m^\circ(CH_3CH_2OH) = -138 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

et on déjà trouvé $\Delta_{\text{comb}}H^\circ = -1369 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et on alors

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_{\text{comb}}H^\circ - T\Delta_{\text{comb}}S^\circ = - \underbrace{n}_{=12} \mathcal{F}e^\circ = -1328 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow e^\circ \simeq 1,14 \text{ V}$$

NB : en cherchant les potentiels standards sur internet ça a l'air de coller...