

# Devoir surveillé de chimie n°7 (option PSI) et n°8 (option PC)

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

**N.B.** Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

## Le bioéthanol

*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. Ces mentions « Ex » désignent des pourcentages en volume, c'est-à-dire qu'un échantillon de 100 mL de carburant « Ex » contient en réalité une quantité d'éthanol représentant x mL d'éthanol pur.*

*Les biocarburants de seconde génération sont issus de sources ligno-cellulosiques (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 de carbone de formule brute  $C_6H_{12}O_6$ ) par hydrolyse enzymatique. Le glucose est enfin transformé en éthanol lors d'une étape de fermentation utilisant des levures.*

- 1) Représenter 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 et d'éthanol ?
- 2) Écrire l'équation de la réaction de combustion complète de l'éthanol (qui produit, on le rappelle, du dioxyde de carbone et de l'eau). Pourquoi dit-on que le bioéthanol est un carburant « propre », alors que sa combustion produit des gaz à effet de serre ?

*La PARTIE 1 du document-réponse fournit les diagrammes potentiel-pH superposés du manganèse et de l'éthanol et de ses formes oxydées.*

- 3) Associer aux différents domaines du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse les espèces solides Mn,  $MnO_2$  et  $Mn(OH)_2$ , ainsi que les ions en solution  $Mn^{2+}$ ,  $MnO_4^-$  et  $MnO_4^{2-}$ . Inscrive les espèces sur le document-réponse.
- 4) D'une couleur que l'on choisira, repasser sur le document-réponse toutes les frontières qualifiées de frontières de **prédominance**. Comment qualifie-t-on les autres frontières ?
- 5) En utilisant le diagramme, déterminer le potentiel standard du couple  $MnO_2/Mn^{2+}$ , que l'on notera  $E^\circ_4$ .
- 6) Déterminer l'équation de la frontière verticale séparant l'espèce 4 de l'espèce 5 et vérifier la valeur sur le diagramme.
- 7) Déterminer la valeur du coefficient directeur de la frontière entre les espèces 3 et 4.
- 8) Établir l'équation des frontières séparant l'éthanol de ses formes oxydées, en fonction de  $E^\circ_1$  et, éventuellement, du  $pK_a$  du couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$ .

- 9) Superposer sur le document-réponse le diagramme potentiel-pH de stabilité de l'eau (utiliser une autre couleur que celle de la question 4). L'équation des deux frontières devra être établie.
- 10) Quelle est la couleur de l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  en solution aqueuse ? Cet ion est-il en principe stable dans l'eau ? En réalité, on n'observe pas de transformation notable dans la journée suivant la préparation d'une solution de permanganate de potassium à  $\text{pH} = 3,0$ . En revanche, après plusieurs jours, un léger dépôt brun-noir apparaît. Écrire l'équation de la réaction rendant compte de l'apparition de ce trouble.

Dans la suite de ce problème, on négligera toute réaction entre l'eau et les espèces du diagramme potentiel-pH du manganèse ou de l'éthanol. Ces réactions sont en effet soit impossibles thermodynamiquement, soit quasiment bloquées cinétiquement.

*On souhaite doser l'éthanol contenu dans un flacon étiqueté : « équivalent biocarburant », afin de lui attribuer une dénomination « Ex ». Le protocole à suivre est le suivant.*

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

*Placer un prélèvement de volume  $V_0 = 50,0$  mL de 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 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ; on obtient ainsi la solution  $S_1$  de concentration molaire  $C_1$  en éthanol. Cette solution contient a priori tout l'éthanol provenant du biocarburant, soit une quantité de matière que l'on notera  $n_1$ .*

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 mL de solution  $S_2$  de concentration  $C_2 = \frac{C_1}{10}$ .*

3<sup>ème</sup> étape : Oxydation de l'éthanol

*Dans un erlenmeyer, introduire :*

- un volume  $V_2 = 2,00$  mL de  $S_2$  prélevé à la pipette jaugée ; on notera  $n_2$  la quantité de matière d'éthanol contenue dans ce prélèvement ;
- un volume  $V_3 = 100,0$  mL de solution de permanganate de potassium de concentration  $C_3 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- environ 2 mL d'acide sulfurique concentré, manipulé avec précaution (on considérera que cet excès d'acide impose un pH de l'ordre de 0 pour toute la suite des opérations).

*Boucher l'erlenmeyer puis le placer dans un cristalliseur rempli d'eau chaude et laisser pendant 20 à 30 minutes. Un précipité brun-noir se forme. La solution surnageante est toujours violette.*

4<sup>ème</sup> étape : Titrage du contenu de l'erlenmeyer par les ions ferreux

*Titre le contenu de l'erlenmeyer par une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de concentration  $C_4 = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dans un premier temps, la solution devient de plus en plus sombre, par accumulation de précipité, puis ce précipité se redissout progressivement. Le titrage doit être réalisé suffisamment lentement sur la fin pour dissoudre tout le précipité brun de  $\text{MnO}_2$ . Noter le volume  $V_E$  versé à l'instant précis où la dernière trace de précipité disparaît.*

- 11) Donner un protocole précis pour l'étape de dilution (2<sup>ème</sup> étape du protocole), en précisant la verrerie utilisée.
- 12) Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre l'éthanol et l'ion  $\text{MnO}_4^-$  lors de la 3<sup>ème</sup> étape du protocole. Cette réaction atteint son état final à l'issue de la durée de chauffage indiquée. En utilisant un argument basé sur le diagramme potentiel-pH, justifier que la réaction ne peut être que quantitative. Faire un bilan de matière, pour déterminer les quantités de matière en espèces du manganèse à l'issue de cette réaction en fonction de  $n_2$ .
- 13) Écrire l'équation des deux réactions support de titrage qui se produisent successivement lors du titrage (4<sup>ème</sup> étape du protocole). Notons qu'il n'est pas possible de détecter facilement l'équivalence de la première réaction de titrage, la solution étant trop opaque et le saut de potentiel attendu étant trop peu marqué.

- 14) La détection du volume équivalent  $V_E$ , correspondant à la fin de la deuxième réaction support de titrage, se fait par détection de la disparition de la dernière trace d'un précipité. Cette méthode pouvant manquer de précision, on souhaiterait la compléter par une méthode potentiométrique. Proposer un schéma électrique à mettre en œuvre pour suivre ce titrage par potentiométrie (préciser la nature des électrodes). Donner alors l'allure de la courbe  $E = f(V)$  attendue (justifier l'allure générale, les sauts de potentiel, la présence d'un point anguleux...). Pour détecter précisément  $V_E$ , pourrait-également utiliser un indicateur coloré ? Si oui, indiquer comment il faudrait le choisir.
- 15) On mesure un volume équivalent  $V_E = 10,0$  mL, avec une incertitude-type estimée à  $\delta V_E = 0,3$  mL. En déduire la quantité  $n_2$  d'éthanol initialement apportée dans l'erlenmeyer, puis la valeur de la quantité d'éthanol  $n_1$  contenue dans l'échantillon de biocarburant analysé. Sachant que toutes les autres sources d'incertitude que  $\delta V_E$  sont négligeables, en déduire l'incertitude  $\delta n_1$ .
- 16) Dans la nomenclature utilisée par les pétroliers, déterminer la mention « Ex » à attribuer au biocarburant utilisé ici.

*Moins toxique que le méthanol, le bioéthanol peut être utilisé dans des piles à combustible selon le schéma fournie dans la PARTIE 2 du document-réponse.*

- 17) Sachant que l'équation de la réaction de fonctionnement est la même que celle de la combustion de l'éthanol dans l'air (question 2), trouver les demi-équations électroniques aux électrodes et compléter le schéma de la pile, en renseignant les espèces chimiques manquantes et en précisant le sens des ions dans l'électrolyte et des électrons dans le circuit extérieur.
- 18) Commenter succinctement les avantages et inconvénients pratiques de cette pile pour l'alimentation d'une voiture électrique, notamment par comparaison avec une voiture à moteur à explosion utilisant du biocarburant.

*Le bioéthanol peut aussi être utilisé pour produire du dihydrogène par reformage. En général, c'est le rhodium à l'état métallique qui est utilisé comme catalyseur.*

- 19) Situer le rhodium dans la classification périodique des éléments (numéro de ligne, numéro de colonne).
- 20) Le rhodium métallique cristallise selon la structure cubique à faces centrées. Sachant que sa masse volumique est d'environ  $\rho_{Rh} = 12,4$  g·cm<sup>-3</sup>, en déduire le rayon atomique attribué à un atome de rhodium.

### **Données :**

Numéros atomiques :  $Z(\text{Mn}) = 25$  ;  $Z(\text{Rh}) = 45$

Masses molaires :

$$M(\text{Rh}) = 103 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Constante d'Avogadro :  $\mathcal{N}_a = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 25°C ( $T = 298 \text{ K}$ ) :  $\frac{RT}{\mathcal{F}} (\ln 10) = 0,06 \text{ V}$

Masse volumique de l'éthanol à 25°C :  $\rho_{eth} = 0,792 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

### **Constantes thermodynamiques à 25°C :**

$\text{Mn}(\text{OH})_2$  :  $pK_s = 12,7$

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  :  $pK_a = 4,8$

Potentiels redox standard à pH = 0 :

$$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} : E^\circ_1 = 0,037 \text{ V}$$

$$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} : E^\circ_2 = 1,23 \text{ V}$$

$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E^\circ_3 = 0,68 \text{ V (en milieu sulfate)}$$



NOM :

## Document-réponse

### PARTIE 1 : diagramme potentiel-pH

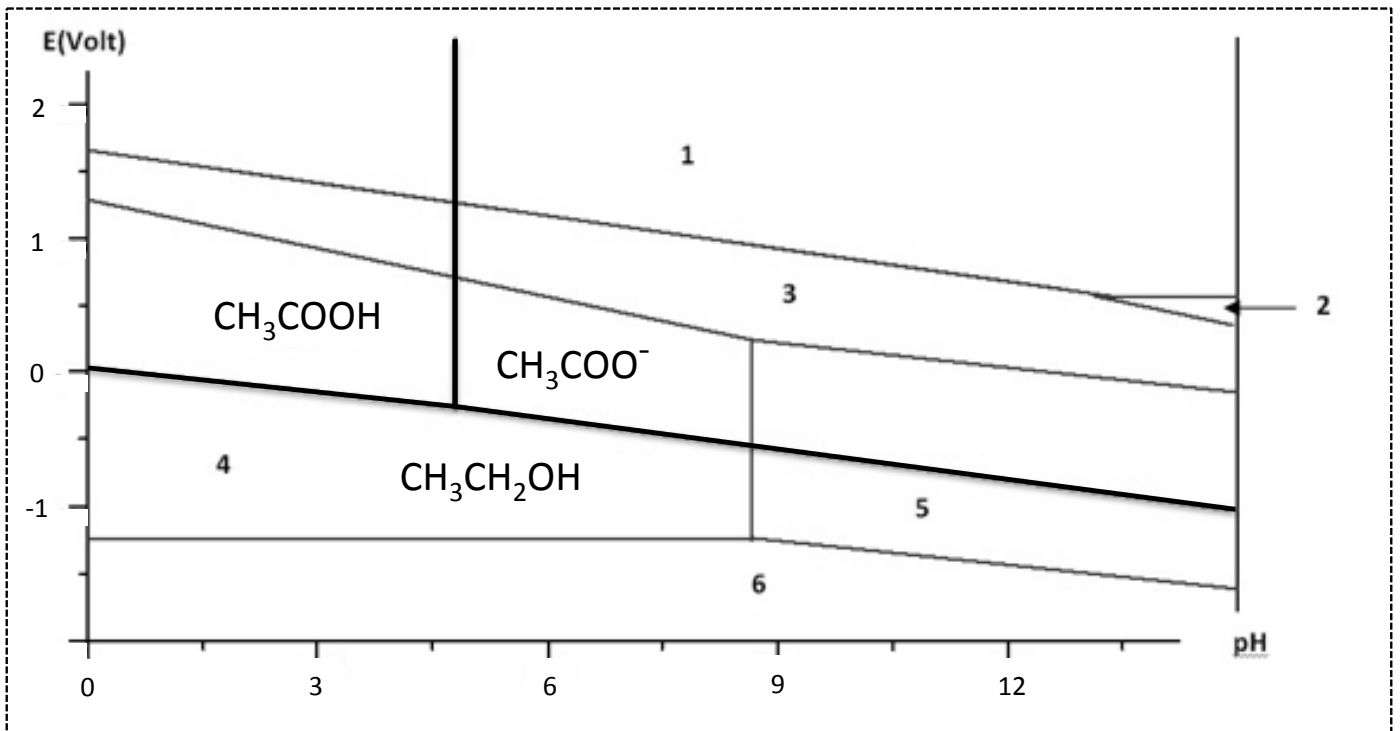
Ont été superposés ci-après les diagrammes potentiel-pH du manganèse (traits fins) et de l'éthanol (traits épais) en solution aqueuse. Toutes les espèces organiques sont des solutés.

Conventions de tracé :

- concentration totale en espèce dissoute :  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- on considérera qu'il y a égalité des concentrations des espèces aux frontières de prédominance

### Diagramme potentiel-pH du manganèse et de l'éthanol



### PARTIE 2 : pile à combustible à éthanol

