

PCSI 2018/2019

option PSI

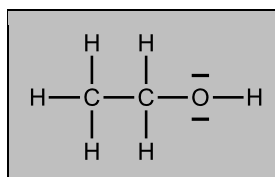
Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°7

Dans tout ce corrigé, on note $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ la constante de Nernst, $p^\circ = 1 \text{ bar}$ la pression standard et $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ la concentration unitaire.

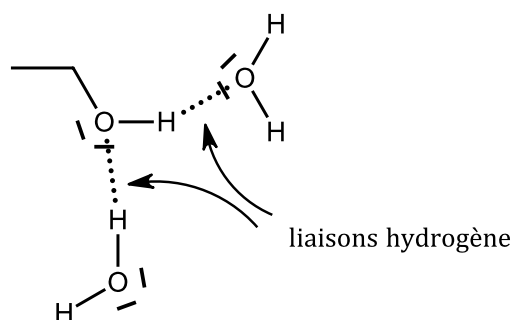
Le proton hydraté sera modélisé par $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ plutôt que $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$.

Le bioéthanol

1) Structure de Lewis de la molécule d'éthanol :

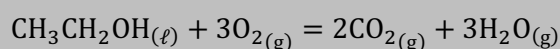


L'eau et l'éthanol sont miscibles car l'éthanol possède un groupe hydroxyle (OH) particulièrement hydrophile, c'est-à-dire capable de réaliser de nombreuses **liaisons hydrogène** avec l'eau (voir schéma ci-dessous), et une chaîne carbonée hydrophobe très courte.



L'éthanol issu des procédés biologiques décrits contient ainsi une forte proportion d'eau. Il doit donc être séché avant d'être mélangé aux hydrocarbures pour constituer le biocarburant.

2) Lorsqu'on parle de combustion complète de l'éthanol, on parle bien entendu de combustion dans l'air, donc de la réaction avec le dioxygène, qui est le gaz comburant de l'air. C'est la réaction qui se produit dans les moteurs à explosion :



La combustion de l'éthanol produit du dioxyde de carbone et de l'eau, comme les hydrocarbures. Mais la différence est que le bioéthanol est issu de plantes : ainsi, en théorie, le dioxyde de carbone rejeté par la combustion correspond à la même quantité de dioxyde de carbone qui avait été prélevé dans l'air lors de la **photosynthèse**. Le « bilan carbone » est ainsi neutre, à la différence des hydrocarbures

fossiles, dont la combustion correspond à un rejet de carbone prélevé dans le sous-sol.

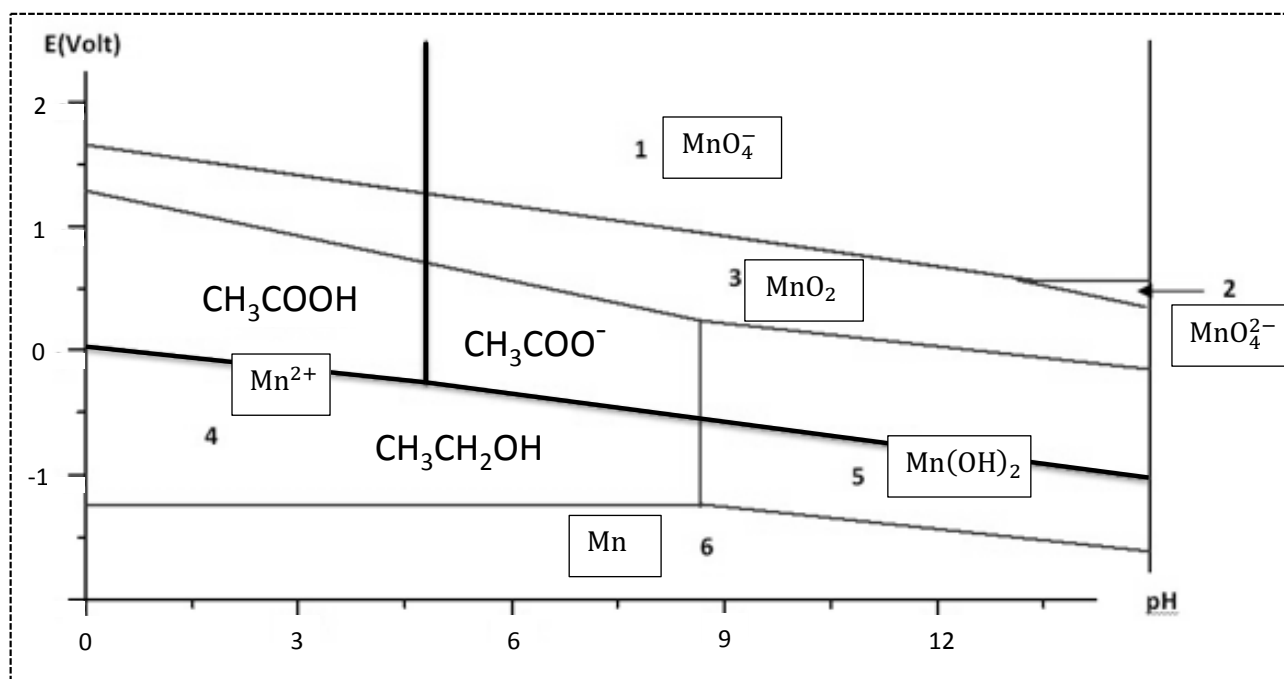
En réalité, il faut nuancer cette appellation « propre », car il faut prendre en compte dans le bilan carbone les coûts énergétiques liés à la fabrication de l'éthanol à partir de la plante (« cuisson acide », « explosion à la vapeur », etc...), ainsi que les problèmes environnementaux liés à la culture des plantes (surfaces cultivées, ressources en eau, utilisation d'engrais...).

3) On classe les différentes espèces par nombre d'oxydation croissant du manganèse :

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

Une espèce de n.o. supérieur étant nécessairement au-dessus d'une espèce de n.o. inférieur lorsque le potentiel E croît, on attribue aisément les domaines 6 à Mn, 4 et 5 à $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn(OH)}_2$, 3 à MnO_2 , 2 à MnO_4^{2-} et 1 à MnO_4^- .

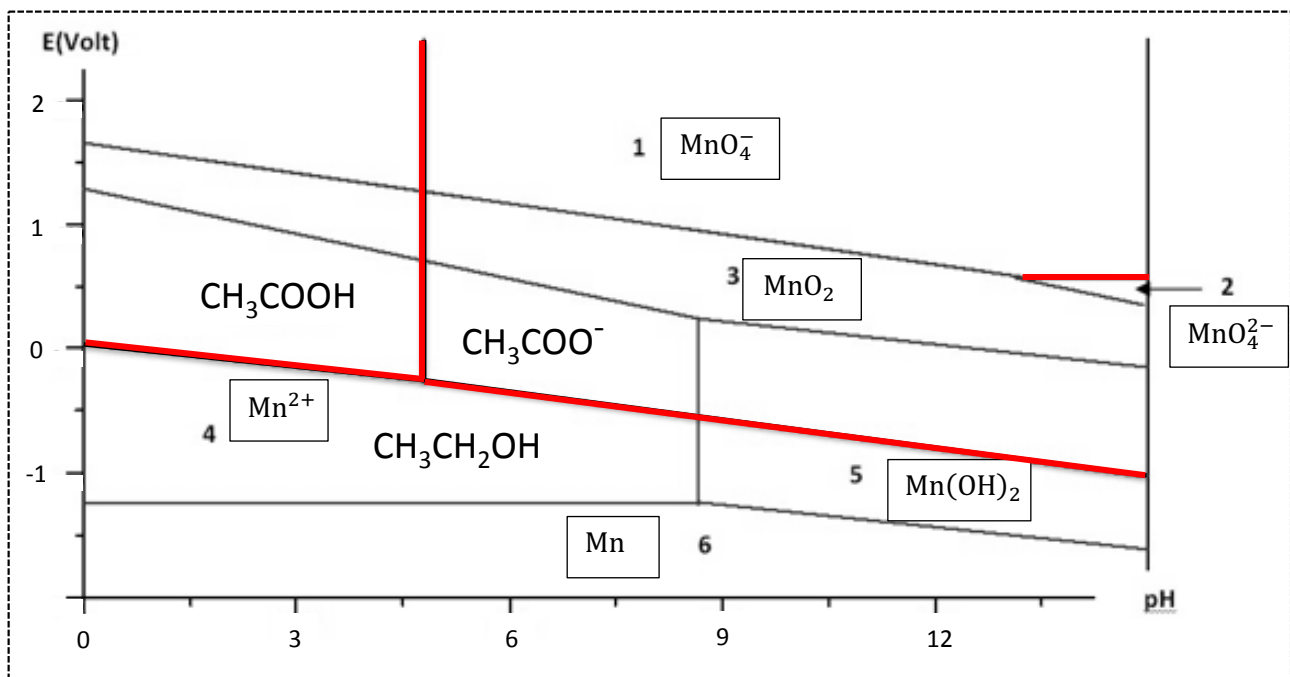
Pour les domaines 4 et 5, séparés d'une frontière verticale donc entre espèces de n.o. identiques, on constate que Mn(OH)_2 est donneur de HO^- dans le couple $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn(OH)}_2$. C'est donc l'espèce la plus stable aux concentrations les plus élevées de HO^- , soit aux pH les plus élevés. Le domaine 4 est donc celui de Mn^{2+} et le domaine 5 celui de Mn(OH)_2 .



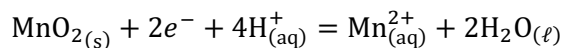
4) Les frontières de prédominance (dessinées en rouge sur le diagramme ci-dessous) sont les frontières séparant deux solutés.

Dans le diagramme du manganèse, seule la frontière entre MnO_4^- et MnO_4^{2-} est une frontière de prédominance. Par contre, toutes les espèces du diagramme de l'éthanol étant des solutés, toutes les frontières sont des frontières de prédominance.

Les autres frontières, qui mettent en jeu au moins un corps condensé pur (solide ici), sont des **frontières d'existence** de ces corps.



5) On utilise la frontière entre MnO_2 et Mn^{2+} (frontière 3/4), dont on peut lire l'ordonnée à l'origine sur le graphe : $E_{fr(3/4)}(\text{pH} = 0) \approx 1,28 \text{ V}$.



En présence de $\text{MnO}_{2(s)}$, la loi de Nernst donne à l'équilibre :

$$E = E^\circ_4 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{H}_{(aq)}^+]^4}{[\text{Mn}_{(aq)}^{2+}](c^\circ)^3}$$

À la frontière 3/4, $[\text{Mn}_{(aq)}^{2+}] = C$ (concentration de tracé égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) car tous les autres solutés du manganèse sont en concentration négligeable à cet endroit. En se plaçant à $\text{pH} = 0$, on prend $[\text{H}_{(aq)}^+] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (ou plus exactement l'activité de H^+ égale à 1) et on obtient :

$$E_{fr(3/4)}(\text{pH} = 0) = E^\circ_4 - \frac{e^\circ}{2} \log \frac{C}{c^\circ}$$

On en déduit :

$$E^\circ_4 = E_{fr(3/4)}(\text{pH} = 0) + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{C}{c^\circ} = 1,22 \text{ V}$$

6) Par définition du produit de solubilité de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ (constante d'équilibre de la réaction $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Mn}_{(aq)}^{2+} + 2\text{HO}_{(aq)}^-$), on peut écrire, à l'équilibre en présence de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$:

$$K_s = \frac{[\text{Mn}_{(aq)}^{2+}][\text{HO}_{(aq)}^-]^2}{(c^\circ)^3}$$

En particulier, à la frontière 4/5, le solide est encore présent et $[\text{Mn}_{(aq)}^{2+}] = C$ (concentration de tracé égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) car tous les autres solutés du manganèse sont en concentration négligeable à cet endroit. On a donc :

$$K_s = \frac{C \cdot [\text{HO}_{(aq)}^-]_{fr(4/5)}^2}{(c^\circ)^3} = \frac{C \cdot K_e^2 \cdot (c^\circ)}{[\text{H}_{(aq)}^+]_{fr(4/5)}^2}$$

On en déduit la valeur du pH à cette frontière :

$$[\text{H}^+_{(\text{aq})}]_{fr(4/5)} = K_e \cdot c^\circ \cdot \sqrt{\frac{C}{K_s \cdot c^\circ}}$$

$$\text{pH}_{fr(4/5)} = \text{p}K_e + \frac{1}{2}\text{p}K_s - \frac{1}{2}\log C = 8,6(5)$$

C'est bien la valeur qu'on lit sur le diagramme.

7) On reprend la loi de Nernst pour le couple $\text{MnO}_{2(\text{s})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ établie à la question 5, à l'équilibre en présence du solide :

$$E = E^\circ_4 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{H}^+_{(\text{aq})}]^4}{[\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}](c^\circ)^3}$$

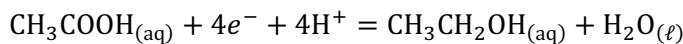
À la frontière 3/4, $[\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}] = C$, on obtient alors l'équation de la frontière en fonction du pH :

$$E_{fr(3/4)} = \left(E^\circ_4 - \frac{e^\circ}{2} \log \frac{C}{c^\circ} \right) + 4 \cdot \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{H}^+_{(\text{aq})}]}{c^\circ} = \left(E^\circ_4 - \frac{e^\circ}{2} \log \frac{C}{c^\circ} \right) - 2e^\circ \cdot \text{pH}$$

Cette équation montre que le coefficient directeur de cette frontière vaut :

$$-2e^\circ = -0,12 \text{ V/unité de pH}$$

8) Pour pH < 4,8 : frontière entre $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}$



La loi de Nernst s'écrit à l'équilibre pour ce couple :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{4} \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}][\text{H}^+_{(\text{aq})}]^4}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}](c^\circ)^4}$$

À la frontière, les deux solutés ont même concentration : $[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]_{fr} = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}]_{fr}$, d'où l'équation de la frontière de prédominance :

$$E_{fr} = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{4} \log \frac{[\text{H}^+_{(\text{aq})}]^4}{(c^\circ)^4} = E^\circ_1 + 4 \cdot \frac{e^\circ}{4} \log \frac{[\text{H}^+_{(\text{aq})}]}{c^\circ}$$

$$\text{Pour pH} < 4,8 : E_{fr} = E^\circ_1 - e^\circ \cdot \text{pH}$$

Pour pH > 4,8 : frontière entre $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}$

L'acide acétique $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ étant un soluté, il est toujours présent, même en quantité négligeable. La relation de Nernst précédente est donc toujours applicable dans cette zone :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{4} \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}][\text{H}^+_{(\text{aq})}]^4}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}](c^\circ)^4}$$

Cependant, dans cette zone, la frontière est définie par : $[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}]_{fr} = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}]_{fr}$. Il faut

donc remplacer la concentration $[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]$ en utilisant $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}][\text{H}^+_{(\text{aq})}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}] \cdot c^\circ}$, ce qui donne :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{4} \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}][\text{H}^+_{(\text{aq})}]^5}{K_a[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}](c^\circ)^5}$$

On en tire :

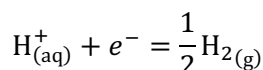
$$E_{fr} = E^{\circ}_1 - \frac{e^{\circ}}{4} \log K_a + \frac{e^{\circ}}{4} \log \frac{[H_{(aq)}^+]^5}{(c^{\circ})^5} = \left(E^{\circ}_1 + \frac{e^{\circ}}{4} pK_a \right) + 5 \cdot \frac{e^{\circ}}{4} \log \frac{[H_{(aq)}^+]}{c^{\circ}}$$

$$\text{Pour } pH > 4,8 : E_{fr} = \left(E^{\circ}_1 + \frac{e^{\circ}}{4} pK_a \right) - \frac{5}{4} e^{\circ} \cdot pH$$

On constate bien sur le diagramme fourni que la pente est légèrement plus inclinée entre $CH_3COO^-_{(aq)}$ et $CH_3CH_2OH_{(aq)}$ qu'entre $CH_3COOH_{(aq)}$ et $CH_3CH_2OH_{(aq)}$.

9) Frontière inférieure :

L'eau peut être **réduite en dihydrogène**. Il s'agit du **couple H_2O/H_2** (nombres d'oxydation +I/0 de l'hydrogène), auquel on peut associer la demi-équation électronique :



La formule de Nernst donne le potentiel d'équilibre :

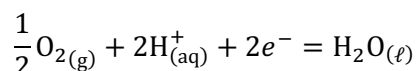
$$E = E^{\circ}(H^+/H_2) + e^{\circ} \cdot \log \left(\frac{[H_{(aq)}^+]}{\frac{c^{\circ}}{\sqrt{\frac{p_{H_2}}{p^{\circ}}}}} \right) = E^{\circ}(H^+/H_2) - e^{\circ} \cdot pH - \frac{e^{\circ}}{2} \log \frac{p_{H_2}}{p^{\circ}}$$

La frontière de stabilité de l'eau est marquée par l'apparition de bulles de dihydrogène pur. On prend donc $p_{H_2} = p^{\circ} = 1$ bar pour obtenir l'équation de la frontière :

$$E_{fr1} = E^{\circ}(H^+/H_2) - e^{\circ} \cdot pH, \\ \text{avec } E^{\circ}(H^+/H_2) = 0 \text{ par convention}$$

Frontière supérieure :

L'eau peut être **oxydée en dioxygène**. Il s'agit du **couple O_2/H_2O** (nombres d'oxydation 0/-II de l'oxygène), auquel on peut associer la demi-équation électronique :



La formule de Nernst donne le potentiel d'équilibre :

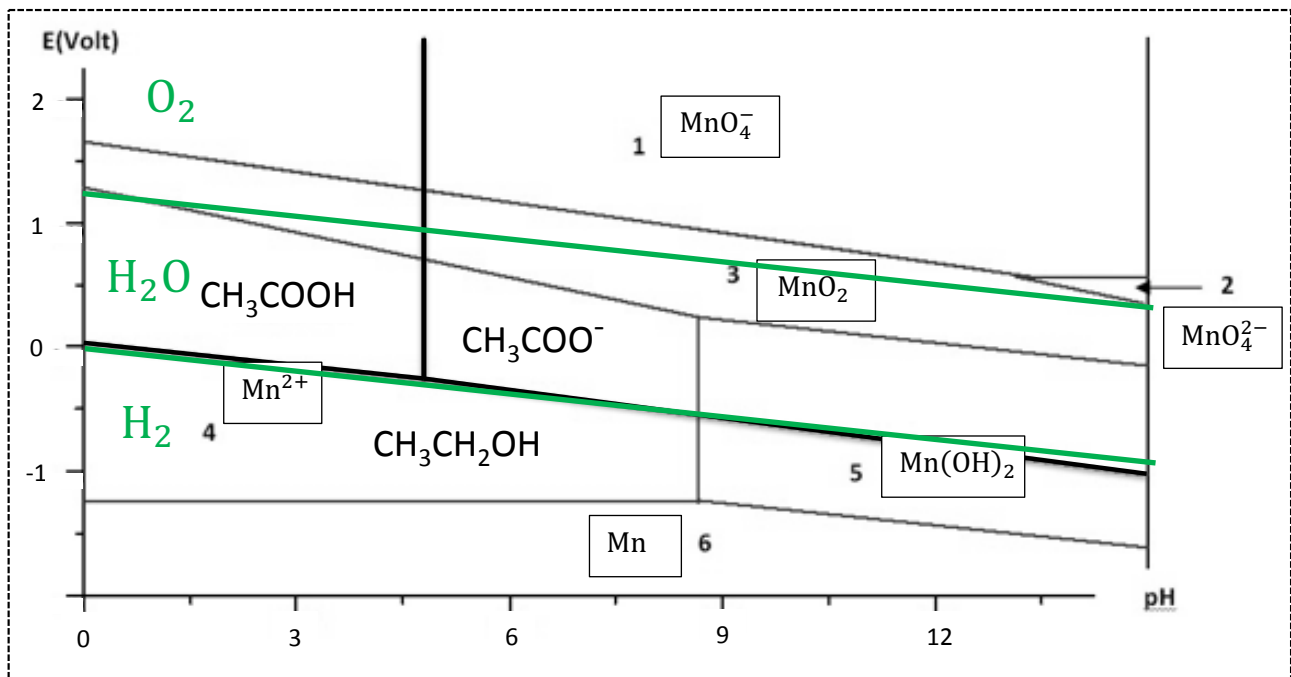
$$E = E^{\circ}_2 + \frac{e^{\circ}}{2} \cdot \log \left(\frac{p_{O_2}}{p^{\circ}} \cdot \frac{[H_{(aq)}^+]^2}{(c^{\circ})^2} \right) = E^{\circ}_2 - e^{\circ} \cdot pH + \frac{e^{\circ}}{2} \log \frac{p_{O_2}}{p^{\circ}}$$

La frontière de stabilité de l'eau est marquée par l'apparition de bulles de dioxygène pur. On prend donc $p_{O_2} = p^{\circ} = 1$ bar pour obtenir l'équation de la frontière :

$$E_{fr2} = E^{\circ}_2 - e^{\circ} \cdot pH, \\ \text{avec } E^{\circ}_2 = 1,23 \text{ V}$$

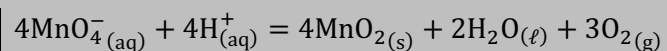
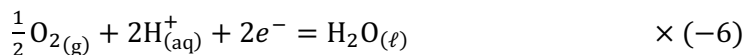
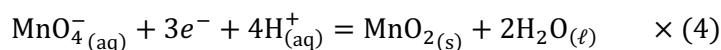
Conclusion :

Les deux droites parallèles tracées en vert sur le diagramme ci-dessous délimitent le **domaine de stabilité de l'eau** :



10) L'ion permanganate MnO_4^- est **violet** en solution aqueuse. On voit sur le diagramme de la question précédente que son domaine de stabilité (zone 1) et celui de l'eau (entre les deux droites vertes) sont **disjoints** à tout pH. L'ion permanganate est donc instable thermodynamiquement dans l'eau.

La réaction que l'on prévoit à $\text{pH} = 3,0$ est l'oxydation de l'eau en dioxygène et la réduction de l'ion permanganate en MnO_2 , qui est l'espèce contiguë à MnO_4^- et stable dans l'eau à ce pH.



Cette réaction est visiblement très lente, puisqu'on n'observe qu'un léger trouble de $\text{MnO}_2{}_{(\text{s})}$ au bout de trois jours...

En raison de ces blocages cinétiques, on négligera toute réaction avec l'eau par la suite, c'est-à-dire qu'on ne prendra plus en considération le diagramme potentiel-pH de l'eau. On raisonnera donc uniquement à partir du diagramme établi à la question 3.

11) On veut diluer 10 fois la solution S_1 . Pour préparer $V_f = 50,0$ mL de solution fille, il faut donc prélever un volume V_p de solution mère tel que $C_1V_p = C_2V_f$, soit $V_p = \frac{V_f C_2}{C_1} = \frac{V_f}{10} = 5,00$ mL.

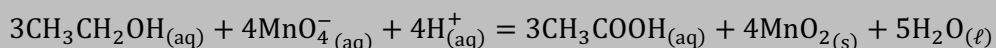
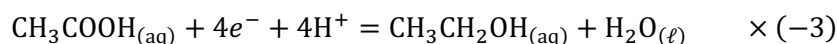
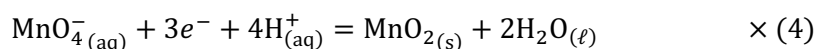
Protocole de la dilution :

- Prélever $V_p = 5,00$ mL de solution mère, avec une pipette jaugée de 5 mL, préalablement rincée avec la solution.
- Les introduire dans une fiole jaugée de 50 mL, préalablement rincée à l'eau distillée.
- Ajouter de l'eau distillée dans la fiole, en agitant régulièrement, jusqu'à approcher le trait de jauge.
- Faire la mise au trait, puis agiter à nouveau.

12) Comme indiqué dans le protocole, l'ajout d'acide sulfurique concentré impose un pH voisin de 0. D'après le diagramme potentiel-pH de la question 3, on voit que MnO_4^- et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ sont dans des

domaines disjoints à ce pH. Ils réagissent donc quantitativement l'un avec l'autre. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ne peut être oxydé qu'en CH_3COOH à ce pH. Quant à MnO_4^- , comme la solution est encore violette à l'issue de cette étape, c'est qu'il est en excès. Il ne peut donc avoir été réduit qu'en une espèce contiguë dans le diagramme, à savoir MnO_2 . Ceci est confirmé par l'observation : « un précipité brun-noir se forme ».

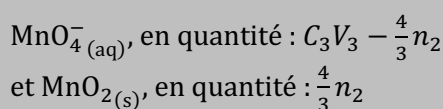
On peut donc maintenant écrire l'équation de la réaction de l'étape 3 :



On réalise un tableau d'avancement pour faire le bilan de matière. L'éthanol étant réactif limitant et la réaction étant quantitative, l'avancement final vaut sensiblement : $\xi_f \approx \xi_{\max} = \frac{n_2}{3}$:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}{}_{(\text{aq})}$	$\text{MnO}_4^-{}_{(\text{aq})}$	$\text{H}^+{}_{(\text{aq})}$	$\text{CH}_3\text{COOH}{}_{(\text{aq})}$	$\text{MnO}_2{}_{(\text{s})}$	$\text{H}_2\text{O}{}_{(\ell)}$
apporté	n_2	C_3V_3	excès	0	0	excès
état final	0 (traces)	$C_3V_3 - \frac{4}{3}n_2$	excès	n_2	$\frac{4}{3}n_2$	excès

À l'issue de la 3^{ème} étape, les espèces du manganèse notablement présentes sont donc :

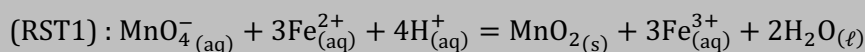
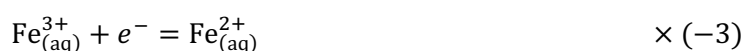
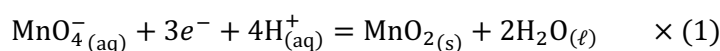


13) La frontière de prédominance du couple $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ est situé à $E^\circ_3 = 0,68 \text{ V}$.

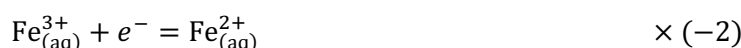
Ainsi, à $\text{pH} = 0$, $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ est en domaine disjoint avec $\text{MnO}_4^-{}_{(\text{aq})}$ **et** avec $\text{MnO}_2{}_{(\text{s})}$.

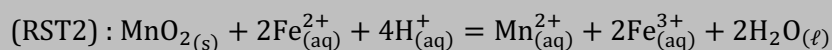
Par conséquent :

- tant qu'il reste des ions permanganate, ils vont être réduits en $\text{MnO}_2{}_{(\text{s})}$, qui est l'espèce contiguë à $\text{MnO}_4^-{}_{(\text{aq})}$ sur le diagramme. Ceci est confirmé par l'observation : « la solution devient de plus en plus sombre, par accumulation de précipité ». Le potentiel diminue lentement, restant proche de 1,7 V pendant cette phase (tampon redox $\text{MnO}_4^-{}_{(\text{aq})}/\text{MnO}_2{}_{(\text{s})}$), juste en-dessous de la frontière d'existence de $\text{MnO}_2{}_{(\text{s})}$.

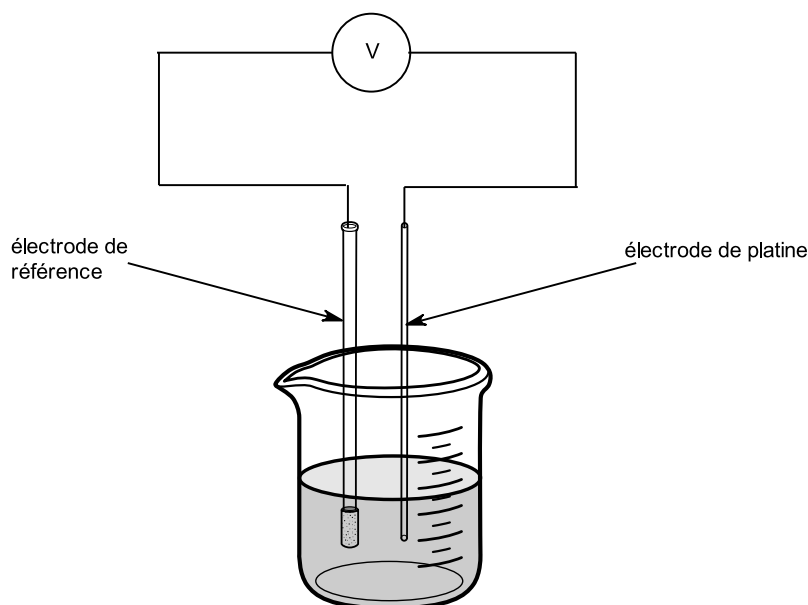


- lorsque les ions $\text{MnO}_4^-{}_{(\text{aq})}$ sont épuisés, la réduction de $\text{MnO}_2{}_{(\text{s})}$ peut alors avoir lieu. Il se forme alors des ions $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$, ce qui a pour effet de redissoudre le précipité, comme indiqué dans la description. Durant cette phase du titrage, le potentiel diminue lentement, mais cette fois en restant proche de 1,3 V (tampon redox $\text{MnO}_2{}_{(\text{s})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$), juste au-dessus de la frontière d'existence de $\text{MnO}_2{}_{(\text{s})}$.



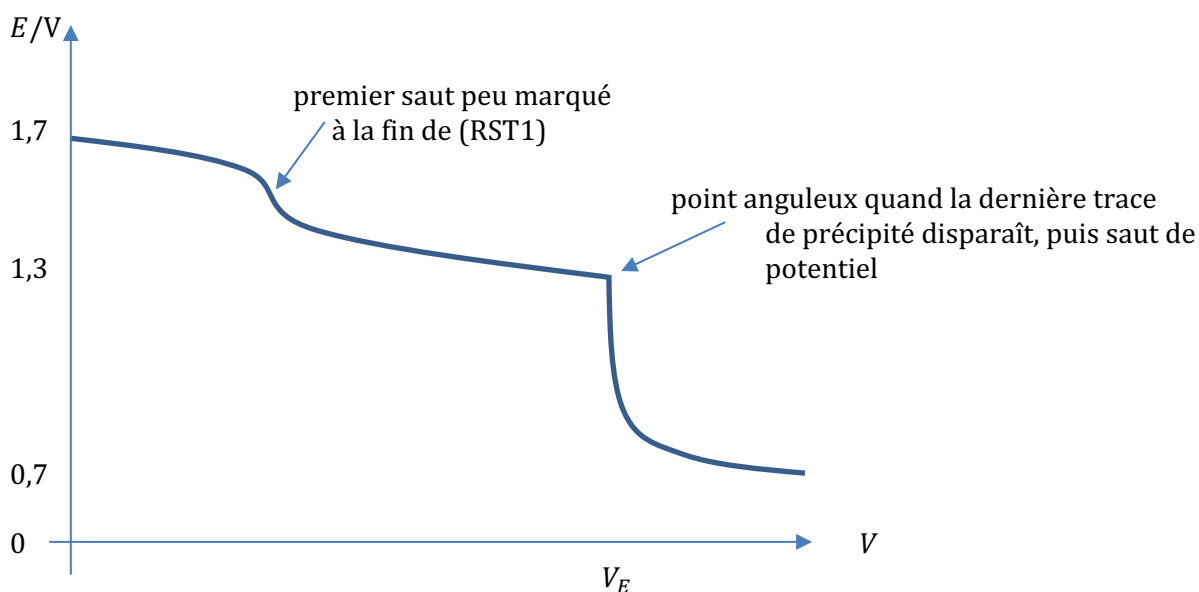


14) Pour suivre le potentiel de la solution, on introduit une électrode de platine et une électrode de référence (par exemple une électrode au calomel, saturée en KCl) dans la solution, et on les branche aux bornes d'un voltmètre :



Montage potentiométrique

Allure de la courbe potentiométrique attendue (les valeurs de potentiel indiquées sont en référence à l'ESH) :



L'évolution des potentiels a été partiellement expliqué à la question précédente.

Le premier saut de potentiel est peu marqué, car il y a peu d'écart entre les zones tampon $\text{MnO}_4^-_{(aq)}/\text{MnO}_{2(s)}$ et $\text{MnO}_{2(s)}/\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$ (les frontières d'existence de $\text{MnO}_{2(s)}$ sont proches à $\text{pH} = 0$).

À la fin de la (RST2), lorsque la dernière trace du solide $\text{MnO}_{2(s)}$ disparaît, il se produit une **rupture d'équilibre**, ce qui se traduit par un point anguleux sur la courbe de titrage. Un saut de potentiel a alors lieu, car le potentiel évolue ensuite au voisinage de $E^\circ_3 = 0,68 \text{ V}$ (zone tampon de $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$), puisque les ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ que l'on apporte à la burette ne sont plus consommés, et se mélangent aux ions $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ produits par les réactions support de titrage.

Indicateur coloré : comme il y a un saut de pH marqué en $V = V_E$, on peut envisager d'utiliser un **indicateur coloré redox**, c'est-à-dire un couple Ox/Red, où Ox et Red ont des couleurs intenses et très différentes. Il faut choisir cet indicateur dans une table, de telle sorte que sa zone de virage (donc son potentiel standard) soit voisine du potentiel au milieu du saut, donc ici aux alentours de 1,0 V.

15) On fait le bilan des deux réactions support de titrage.

D'après la question 12, on sait que la solution titrée contenait initialement :

- d'une part MnO_4^- (aq), en quantité : $C_3V_3 - \frac{4}{3}n_2$.

Or MnO_4^- (aq) est converti en MnO_2 (s) par (RST1), qui est à son tour converti en Mn^{2+} (aq) par (RST2). On peut donc additionner ces deux réactions pour rendre compte du titrage de MnO_4^- (aq) : MnO_4^- (aq) + 5Fe^{2+} (aq) + 8H^+ (aq) = Mn^{2+} (aq) + 5Fe^{3+} (aq) + $2\text{H}_2\text{O}$ (l)

La quantité de Fe^{2+} (aq) pour doser MnO_4^- (aq) est donc égale à $5 \times \left(C_3V_3 - \frac{4}{3}n_2\right)$.

- d'autre part MnO_2 (s), en quantité : $\frac{4}{3}n_2$.

MnO_2 (s) est converti en Mn^{2+} (aq) par (RST2) uniquement. La quantité de Fe^{2+} (aq) pour doser MnO_2 (s) est donc égale à $2 \times \left(\frac{4}{3}n_2\right)$.

Finalement, la quantité totale de Fe^{2+} versée au volume $V = V_E$ est donc telle que :

$$C_4V_E = 5 \times \left(C_3V_3 - \frac{4}{3}n_2\right) + 2 \times \left(\frac{4}{3}n_2\right)$$

On peut alors trouver la valeur de n_2 :

$$C_4V_E = 5C_3V_3 - 4n_2$$

$$n_2 = \frac{5C_3V_3 - C_4V_E}{4} = 7,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Cette quantité n_2 avait été apportée par le volume V_2 de solution de concentration C_2 , donc :

$$n_2 = C_2V_2 = \frac{C_1V_2}{10}$$

Et la quantité initiale n_1 d'éthanol dans l'échantillon de biocarburant avait été dissoute dans une fiole jaugée de volume $V_1 = 100,0$ mL, la concentration C_1 valait donc : $C_1 = \frac{n_1}{V_1}$.

Ainsi :

$$n_2 = \frac{C_1V_2}{10} = \frac{n_1V_2}{10V_1}$$

L'échantillon de biocarburant analysé contenait donc une quantité d'éthanol :

$$n_1 = \frac{10n_2V_1}{V_2} = 0,375 \text{ mol}$$

n_2 est calculé par une différence de termes, mais seul le terme contenant V_E est entaché d'une incertitude significative. On a donc : $\delta n_2 \approx \delta \left(\frac{C_4V_E}{4}\right)$.

Ainsi, on estime simplement :

$$\frac{\delta n_1}{n_1} \approx \frac{\delta n_2}{n_2} \approx \frac{\delta V_E}{V_E} = 3\%$$

D'où $\delta n_1 \approx \frac{3}{100}(0,375 \text{ mol}) \approx 0,011 \text{ mol}$.

En conclusion :

$$n_1 = (0,375 \pm 0,011) \text{ mol}$$

16) La masse molaire de l'éthanol est : $M_{\text{éth}} = 2M(\text{C}) + M(\text{O}) + 6M(\text{H}) = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La quantité n_1 a donc une masse de $m_1 = n_1 M_{\text{éth}} = 17,25 \text{ g}$.

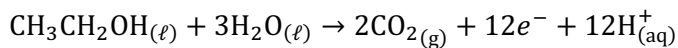
En utilisant la masse volumique fournie, on en déduit que cela correspond à un volume $V_{\text{éth}} = \frac{m_1}{\rho_{\text{éth}}} \approx 22 \text{ mL}$ d'éthanol pur.

L'échantillon de biocarburant ayant un volume initial de $V_0 = 50,0 \text{ mL}$, on déduit :

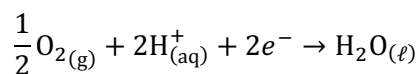
$$x = \frac{V_{\text{éth}}}{V_0} = 44\%$$

Le biocarburant analysé est un carburant « E44 ».

17) D'après la question 2, l'éthanol est **oxydé** en dioxyde de carbone. La demi-équation à l'anode est donc :

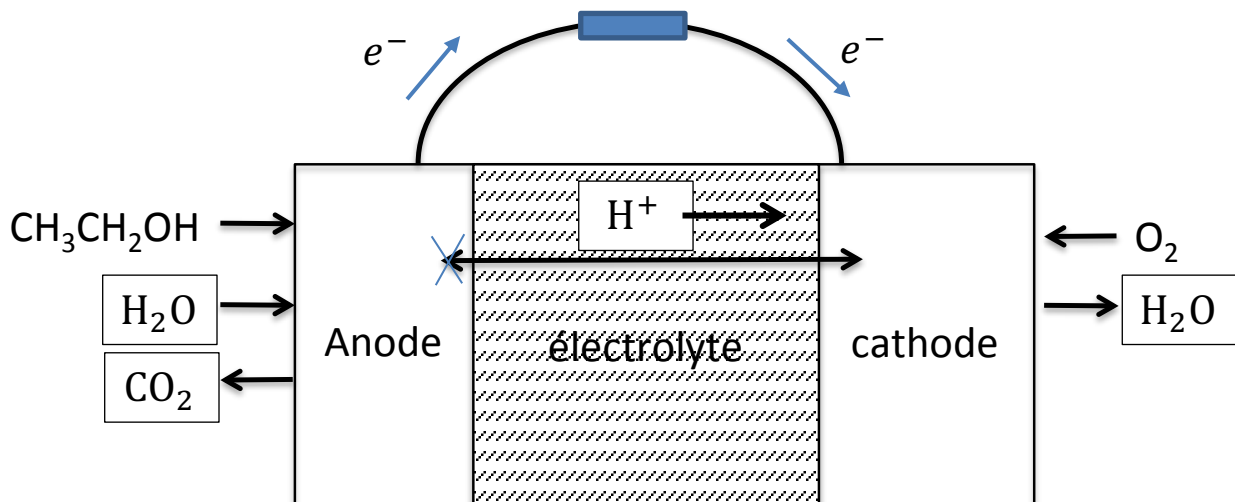


La cathode est le siège de la **réduction** du dioxygène en eau :



Les électrons apparaissent donc à l'anode, circulent dans le circuit extérieur, puis sont utilisés à la cathode pour la réduction.

Dans l'électrolyte, ce sont les ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ qui circulent, de l'anode où ils sont créés vers la cathode où ils sont consommés.

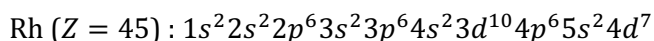


18) La pile à combustible a pour grand avantage de ne rejeter que du dioxyde de carbone et de l'eau. Elle n'émet donc pas de polluants locaux, comme les particules fines, les oxydes d'azote... à la différence des moteurs à explosion. Les moteurs électriques sont également beaucoup plus silencieux que les moteurs thermiques.

En revanche, elle est plus coûteuse qu'un moteur à explosion, les électrodes nécessitent des métaux précieux comme le platine...

Enfin, elle nécessite d'utiliser de l'éthanol pur, et non pas un biocarburant Ex, en mélange avec des hydrocarbures.

19) On écrit la configuration électronique du rhodium en appliquant la règle de Klechkowski :



Le nombre quantique principal le plus élevé qui apparaît dans cette configuration est $n_{\text{max}} = 5$: le rhodium est donc un élément de la 5^{ème} période de la classification.

La configuration électronique se termine en d^7 : le rhodium est donc dans la 7^{ème} colonne du bloc d . Ce bloc étant précédé des deux colonnes du bloc s , il s'agit de la colonne n°9 du tableau périodique.

Le rhodium est situé (période 5 ; colonne 9) dans la classification périodique.

20) La population est de : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes par maille CFC compacte.

Par conséquent, si a est l'arête du cube, la masse volumique s'exprime :

$$\rho_{\text{Rh}} = \frac{4M(\text{Rh})}{N_a \cdot a^3}$$

On en déduit l'arête :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4M(\text{Rh})}{N_a \cdot \rho_{\text{Rh}}}} = 381 \text{ pm}$$

Dans la maille CFC, la tangence entre atomes modélisés comme des sphères de rayon R se fait le long de la diagonale d'une face, donc :

$$2R = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

Finalement, le rayon du rhodium est :

$$R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 135 \text{ pm}$$