

Correction de l'épreuve de chimie MP

# Concours MINES PONTS session 2018

Correction proposée par :

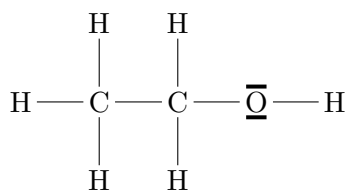
EL FILALI SAID

CHAOUQI AZIZ

## LE BIOÉTHANOL

### 1 •

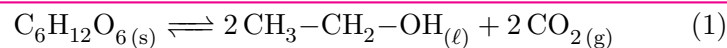
► La structure de Lewis de la molécule d'éthanol :



► L'existence des liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les molécules d'éthanol rendent l'éthanol miscible dans l'eau ( c'est la liaison entre un hétéroatome et un atome possédant un doublet libre).

► Conséquence : On peut avoir formation de deux phases due à l'eau contenue dans l'essence ce qui donne une démixtion du carburant.

2 • L'équation chimique (réaction (1)) de la synthèse de l'éthanol liquide :



3 • L'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.

D'après la question 2 on a :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}(\ell)) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) \quad (EA)$$

Sachant que :

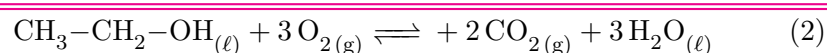
$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = 6[\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] - [6\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}))] \quad (EB)$$

D'après les équations (EA) et (EB) on conclut que :

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -2342 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Commentaire** :  $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) < 0$  : la réaction est exothermique ( dégage de la chaleur).

4 • L'équation bilan de la réaction (notée (2)).



► Le bioéthanol est un carburant propre puisque le dioxyde de carbone formé en quantité réduite ( comparaison avec les carburants fossiles) est dissout dans l'eau.

5 • L'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K d'après l'expérience :

On a :  $\Delta H^\circ = -C_e^\circ(T_f - T_i)$  ( le signe (-) puisque on a énergie fournie par la réaction absorbée par l'eau)

Comme  $C_e^\circ = \frac{m_e}{M(\text{H}_2\text{O})} C_{e,m}^\circ$  alors

$$\Delta H^\circ = -\frac{m_e}{M(\text{H}_2\text{O})} C_{e,m}^\circ (T_f - T_i) \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta H^\circ = -83,33 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pour une mole d'éthanol de masse molaire  $M = 46 \text{ g mol}^{-1}$  on a :

$$\Delta_r H^\circ = \frac{1}{n} \Delta H^\circ \Rightarrow \Delta_r H^\circ = \frac{3}{46} \Delta H^\circ \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r H^\circ = -1277,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6 • Calcul de l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K :

$$\Delta_r H^\circ = 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r H^\circ = -1411 \text{ kJ mol}^{-1}$$

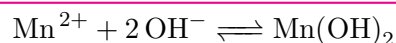
l'oxygène étant un corps simple pris dans son état de référence.

**Conclusion** : les deux valeurs sont proches ( on a négligé l'énergie absorbée par le calorimètre).

7 • Association des différents domaines du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse :

L'élément	Mn	MnO <sub>2</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> <sup>+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
n.o	0	IV	II	II	VII	VI
Domaine	⑥	③	⑤	④	①	②

8 • L'équation de la frontière verticale séparant l'espèce ④ de l'espèce ⑤).

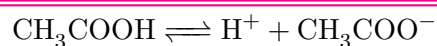


On a :  $K_s = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$  et comme  $C = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et  $K_s = 10^{-12,7}$  alors

$$\text{pOH}_f = 5,35 \Rightarrow \text{pH}_f = 8,65$$

9 •

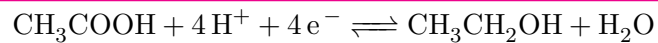
► L'équation de la frontière verticale entre CH<sub>3</sub>COOH et CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> : C'est une réaction acido-basique :



On a :  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$  ; à la frontière on a :  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$  donc :

$$\text{pH}_f = \text{pK}_a \xrightarrow{\text{A.N}} \text{pH}_f = 4,8$$

► L'équation de la frontière entre  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  : C'est une réaction d'oxydo-réduction :



$$\text{On a : } E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+]^4}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$$

à la frontière  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$  donc :

$$E_f = E^\circ + 0,06 \log[\text{H}^+] \xrightarrow{\text{A.N}} E_f = 0,037 - 0,06\text{pH}$$

**10 •** Détermination graphique du potentiel standard du couple  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ .

On a :  $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$  Donc

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Comme  $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et à  $\text{pH} = 0$  on a  $E = 1,3 \text{ V}$  ( d'après le graphe ) alors :

$$E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,24 \text{ V}$$

**11 •** La configuration électronique de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ .

Pour  $^{25}\text{Mn}$  et en respectant les trois règles de remplissage ( Pauli , Klechkovsky et Hund ) :

☞/ Règle (principe) d'exclusion de Pauli :

«Dans un atome ,deux électrons quelconques ne peuvent pas avoir les quatre nombres quantiques identiques»

☞/ Règle de Klechkovsky :

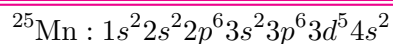
« Les sous-couches se remplissent par énergie croissante :

Les niveaux d'énergie  $E_{(n,\ell)}$  augmentent avec  $(n+\ell)$ .

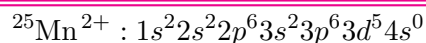
$E_{(n,\ell)}$  qui ont même valeur de  $(n+\ell)$  ,augmente avec  $n$ »

☞/ Règle de Hund :

«Lorsque des électrons sont dans des orbitales dégénérées (de même énergie) la configuration la plus stable est celle pour laquelle le nombre quantique magnétique total de spin  $M_s$  est maximal.»



pour  $^{25}\text{Mn}^{2+}$  l'élément manganèse a perdu deux électrons ( les plus externe (4s)) ce qui donne :



**12 •** Description du protocole pour l'étape de dilution :

Soient  $V_1$  le volume pris de la solution  $S_1$  et  $V_e$  le volume d'eau nécessaire pour la dilution :

Comme :  $C_2(V_e + V_1) = C_1V_1$  et  $V_1 + V_e = 50 \text{ mL}$  alors

$$V_1 = 5 \text{ mL} \quad \text{et} \quad V_e = 45 \text{ mL}$$

### Protocole expérimental

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on met une quantité d'eau distillée (moins de la moitié), à l'aide d'une pipette (de préférence de 5 mL) on mesure exactement 5 mL de la solution  $S_1$  qu'on ajoute dans la fiole, on ferme et on agite doucement afin d'homogénéiser la solution, on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, on agite doucement. (La solution  $S_2$  est préparée)

**13 •** L'équation de la réaction qui aura lieu entre l'éthanol et  $\text{MnO}_4^-$  en milieu acide.

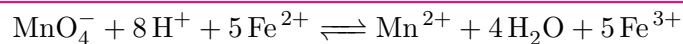
Sachant que :

- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

Il en résulte que :



**14 •** L'équation de la réaction du dosage en milieu acide :



**15 •** On ne peut pas doser directement l'éthanol par  $\text{MnO}_4^-$  car la réaction est lente et nécessite un chauffage (augmentation de la température).

### Rappel

Une réaction du dosage doit être rapide et totale.

**16 •** Calcul de la quantité d'éthanol  $n_2$  contenue dans la solution  $S_2$ , ainsi la concentration  $C_1$  en éthanol de la solution  $S_1$ .

On pose pour l'ion  $\text{MnO}_4^-$  :  $n_o = n_r + n_d$

Avec :  $n_o$  le nombre de mole initial ;  $n_r$  le nombre de mole réagit et  $n_d$  le nombre de mole dosé.

d'après la question 14 on a :  $n_d = \frac{C_4 V_E}{5}$  et comme  $n_d = C_3 V_3$  donc

$$n_r = C_3 V_3 - \frac{C_4 V_E}{5} \xrightarrow{\text{A.N}} n_r = 6 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Sachant que :

$$\frac{n_r}{4} = \frac{n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})}{5} \implies n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = \frac{5}{4} n_r$$

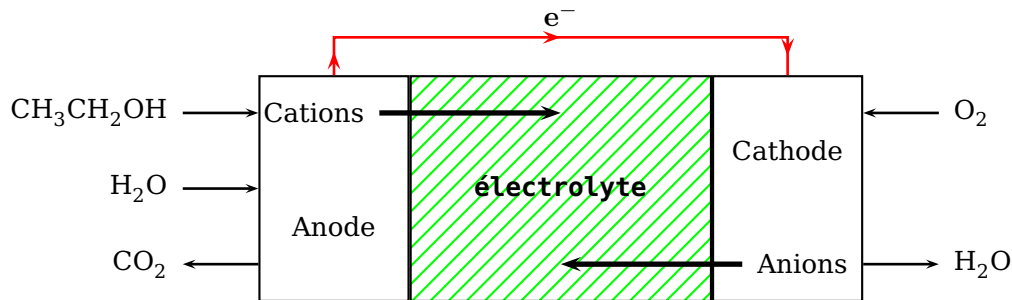
Et comme  $n_2 = \frac{50}{2} n_r$  [Le volume de la solution  $S_2$  est 5 mL, le volume de  $S_2$  dosé est 2 mL] alors :

$$n_2 = 18,75 \times 10^{-3} \text{ mol} \implies C_1 = 3,75 \text{ mol L}^{-1}$$

**17 •** Le mélange est acide pour ne pas former  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ .

La réaction chimique est possible puisque  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  n'ont pas de domaine commun, donc ils sont instables.

**18 •** Schéma de la pile :



### Rappel

- Anode  $\implies$  Oxydation  $\implies$  perte d'électrons.
- Cathode  $\implies$  Réduction  $\implies$  gain d'électrons.

### 19 •

#### ► Les avantages :

- L'éthanol produit à partir de céréales (blé, maïs,...) ou de betteraves à sucre (écologique).
- L'éthanol est liquide à température ambiante (simple à stocker).
- Moins d'encombrement.
- Bon rendement énergétique.
- Moins polluants.
- Utilise l'oxygène gazeux (air).

#### ► Inconvénients :

- Production de l'éthanol comme combustible par fermentation qui est un phénomène très lent.

### 20 • Les demi-équations à chaque électrode :

#### ► Anode (Oxydation) :



#### ► Cathode (Réduction) :



### 21 • La tension à vide standard de la pile :

Sachant que la réaction (2) = (E1) + 3(E2) donc :  $\Delta_r G^\circ = 3\Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ_1$

Or  $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}E^\circ$  donc :

$$\Delta_r G^\circ = -12\mathcal{F} [E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})] \implies \Delta_r G^\circ = -12\mathcal{F} U_{\text{vide}}$$

Déterminons  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$  à 298 K :

- L'enthalpie standard :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(l)})$$

$$\Delta_r H^\circ = -1411 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (Question6)}$$

- L'entropie standard :

$$\Delta_r S^\circ = 2S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 3S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - S^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\ell)) - 3S^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$$

Application Numérique :

$$\Delta_r S^\circ = -138 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Il en résulte que :

$$\Delta_r G^\circ(298\text{K}) = -1370 \text{ kJ mol}^{-1}$$

D'où :

$$U_{\text{vide}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) \xrightarrow{\text{A.N.}} U_{\text{vide}} = 1,18 \text{ V}$$

- 22 •** Le Rhodium dans la classification périodique :

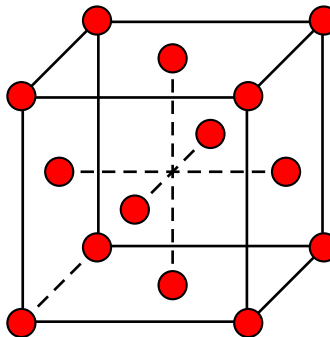
Sachant que :  $^{45}\text{Rh} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^7 5s^2$

Il en résulte que :

- Ligne ( plus grande valeur de  $n$ ) : 5
- Colonne ( la somme des électrons de valence) :  $2+7=9$ .

- 23 •** Le rayon atomique de l'élément Rh.

Puisque la structure est un CFC donc :



- Le nombre de motifs par maille :  $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} \Rightarrow N = 4$ 
  - On a contact suivant la petite diagonale donc :  $a\sqrt{2} = 4R$
  - La masse volumique :

$$\rho = \frac{NM(\text{Rh})}{N_A a^3}$$

- Il en résulte que :

$$R = 1,34 \text{ \AA}$$