

## Mines Chimie PSI 2018 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Herault (professeur en CPGE) ; il a été relu par Fabrice Maquère (professeur agrégé) et Stéphane Ravier (professeur en CPGE).

---

Ce problème s'intéresse au bioéthanol, qui est un carburant d'origine végétale. Son utilisation permet de ne pas puiser dans les ressources naturelles fossiles et limite la création de gaz à effet de serre. L'étude est divisée en cinq thèmes distincts.

- On commence par étudier de manière thermodynamique la formation anaérobie de l'éthanol, puis sa combustion dans l'air. On utilise les méthodes classiques telles que la loi de Hess et la calorimétrie.
- Dans un deuxième temps, ce sont les diagrammes potentiel-pH de l'éthanol et du manganèse qui sont étudiés. Les diagrammes sont donnés et l'on doit, comme souvent, déterminer les équations de quelques frontières ainsi qu'un potentiel standard.
- La troisième partie est l'étude d'un dosage de l'éthanol contenu dans un flacon de biocarburant. Il s'agit d'un dosage rédox en retour à l'aide des ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$ . Les diagrammes potentiel-pH de la partie précédente sont utilisés pour déterminer les réactions mises en jeu.
- La quatrième partie aborde rapidement une pile à combustible utilisant le bioéthanol. On détermine les réactions aux électrodes ainsi que la tension à vide de la pile.
- On termine par deux questions autour du rhodium, catalyseur utilisé pour produire du dihydrogène à partir de bioéthanol. On utilise la structure cristalline du rhodium pour calculer son rayon atomique à partir de sa masse volumique donnée dans l'énoncé.

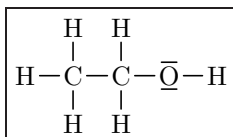
Thermodynamique et oxydoréduction sont les principaux outils utilisés dans ce problème. Les questions posées sont très classiques et les méthodes utilisées sont celles qui reviennent tous les ans dans les différentes épreuves de la filière PSI. Ce sujet est de ce fait un excellent entraînement pour les sessions à venir. Les applications numériques sans calculatrice étaient parfois délicates dans ce problème, particulièrement le calcul final ; il convenait donc d'être habitué à calculer et à faire des approximations, même importantes.

## INDICATIONS

- 1 La formule brute de l'éthanol peut s'écrire  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Penser aux doublets non liants, pour la représentation et pour les interactions intermoléculaires.
- 2 Le seul réactif est le glucose. Préciser les états physiques.
- 3 Utiliser la réaction de combustion pour déterminer l'enthalpie standard de formation du glucose.
- 4 La combustion forme de l'eau et du  $\text{CO}_2$ . Penser à l'origine végétale et au mécanisme de photosynthèse pour évaluer le bilan carbone de cette combustion.
- 5 Il faut considérer que l'évolution du système se fait à pression constante et de manière adiabatique. On peut ne prendre en compte que le changement de température de l'eau, présente en grande quantité.
- 8 Il s'agit de la précipitation du solide  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ . Se placer à l'apparition du premier cristal.
- 9 Sur les deux frontières considérées ici, on a égalité des concentrations.
- 10 Établir l'équation de la frontière puis lire graphiquement la valeur de  $E$  à  $\text{pH} = 0$ .
- 11 Attention, c'est la configuration du cation qui est demandée. Les électrons arrachés sont ceux qui sont le plus éloignés du noyau.
- 13 La réduction du permanganate va jusqu'au domaine (4) car le domaine (3) est encore disjoint de celui de l'éthanol.
- 14  $\text{Fe}^{2+}$  s'oxyde en  $\text{Fe}^{3+}$ .
- 15 Combien de temps prend l'étape 3 ?
- 16 L'équivalence permet de déterminer l'excès de permanganate  $\text{MnO}_4^-$ . Connaisant la quantité totale ajoutée, on relie la quantité qui a réagi à  $n_2$ .
- 17 Quelle est la forme du manganèse +II en milieu basique ?
- 18 Déterminer les couples en présence et écrire les demi-équations électroniques.
- 21 Il faut utiliser la relation entre  $e^\circ$ , la tension à vide standard, et  $\Delta_r G^\circ$ .
- 23 Ne pas hésiter à faire des approximations grossières pour l'application numérique qui est très pénible sans calculatrice.

## LE BIOÉTHANOL

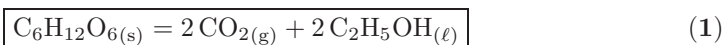
1 La structure de Lewis de l'éthanol, de formule brute  $C_2H_5OH$ , est



On ne représente usuellement pas les atomes d'hydrogène, ni explicitement les atomes de carbone (représentation topologique), surtout pour les grosses molécules, mais dans une question demandant explicitement une structure de Lewis, il est nécessaire de bien détailler la formule développée, surtout pour une petite molécule. Attention à ne pas oublier les doublets non liants.

La formation de **liaisons hydrogène** entre l'eau et l'éthanol explique leur miscibilité. Ceci a pour conséquence que les carburants à base de mélange d'essence et d'éthanol sont probablement, au moins partiellement, miscibles avec l'eau.

2 La fermentation étant « anaérobie », elle ne consomme pas de dioxygène et son équation de réaction s'écrit, en notant  $C_2H_5OH$  l'éthanol,



Il est très fortement conseillé, notamment pour les études thermodynamiques, de toujours noter les états physiques des constituants dans une équation de réaction.

3 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H_1^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) + 2 \Delta_f H^\circ(C_2H_5OH_{(l)}) - \Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_{6(s)})$$

Utilisons la combustion du glucose pour déterminer dans un premier temps l'enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_{6(s)})$  :

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = 6 \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) + 6 \Delta_f H^\circ(H_2O_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_{6(s)}) - 6 \Delta_f H^\circ(O_{2(g)})$$

Numériquement,  $\Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_{6(s)}) = -1\,000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans une épreuve sans calculatrice, il faut savoir conduire les calculs simples rapidement et ne pas hésiter à faire des approximations. On note en remarque les calculs simples qui nous permettent d'obtenir les résultats.

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_{6(s)}) &= 2816 - 6 \times 394 - 6 \times 242 = 2816 - 6 \times 636 \\ &\approx 2800 - 3800 = -1\,000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Il se trouve que le calcul exact est effectivement égal à  $-1\,000$  mais le calcul rapide en ordre de grandeur doit être privilégié car c'est celui qui permet la meilleure efficacité dans une épreuve très courte, et c'est également le seul facile à conduire lorsque les calculs se compliquent.

On a alors pour la fermentation

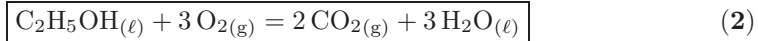
$$\Delta_r H_1^\circ = 2 \times (-394) + 2 \times (-277) + 1\,000 \approx -800 - 550 + 1\,000 \quad (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

d'où

$$\Delta_r H_1^\circ \approx -350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Comme  $\Delta_r H_1^\circ < 0$ , la réaction (1) est **exothermique**.

4 La combustion de l'éthanol, liquide à la température initiale, dans l'air s'écrit



Une réaction de combustion ne forme que du  $\text{CO}_2$  et de l'eau, qui ici est encore liquide à la température finale.

On dit que le bioéthanol est un carburant propre car il ne provient pas des ressources fossiles. Il est issu de la fermentation du glucose, lui-même issu de sources végétales. Les végétaux ont absorbé du  $\text{CO}_2$  lors du processus de photosynthèse. On dit que le bilan carbone est nul car le  $\text{CO}_2$  produit lors de la combustion avait en fait été préalablement absorbé par les plantes. Il n'y a donc pas « création » de gaz à effet de serre, même si du  $\text{CO}_2$  est effectivement produit lors de la combustion.

5 Pour résoudre cette question, on considère que la réaction est adiabatique et se déroule à pression constante.

L'énoncé utilise le terme de « bombe calorimétrique », ce qui signifie normalement que le système évolue à volume constant et non à pression constante. Il s'agit d'un manque important de précision de l'énoncé car le programme se limite aux évolutions à pression constante.

L'évolution se faisant à pression constante, la variation d'enthalpie du système est égale au transfert thermique :

$$\Delta H = Q_P$$

On suppose la transformation adiabatique en négligeant les transferts d'énergie avec le milieu extérieur :

$$Q_P = 0$$

On est donc dans une situation d'évolution isenthalpique et

$$\Delta H = 0$$

Comme  $H$  est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas de la transformation. On choisit de décomposer cette transformation en deux étapes :

- la réaction à température et pression constantes, induisant la variation d'enthalpie

$$\Delta H_a = \int_0^\xi \Delta_r H d\xi \approx n_0 \Delta_r H_2^\circ$$

avec  $n_0$  la quantité de matière initiale d'éthanol, d'expression

$$n_0 = \frac{m_0}{\mathcal{M}} = \frac{3}{46} \approx \frac{3}{50} \approx 6.10^{-2} \text{ mol}$$

- la variation de température du système global, induisant la variation d'enthalpie

$$\Delta H_b = \int_{T_i}^{T_f} C_{P,\text{tot}} dT$$

avec  $C_{P,\text{tot}}$  la capacité calorifique totale du système qui change de température. La quantité d'eau présente dans le calorimètre étant importante, on néglige tous les autres composants du système de sorte que

$$C_{P,\text{tot}} = C_{P,\text{eau}} = n_{\text{H}_2\text{O}} C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})$$

avec  $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55 \text{ mol}$ .