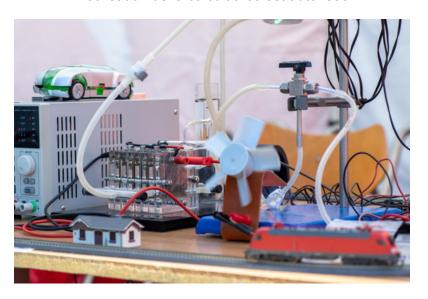


Devoir Surveillé n° 6 Option PSI

le jeudi 24 mai 2018

Durée du devoir : 2 heures

L'utilisation de la calculatrice est autorisée



utilisations de pile à combustible

- ☐ Les 3 problèmes sont indépendants ; les deux premiers peuvent être traités dans un ordre quelconque, le troisième ne le sera qu'après traitement des deux premiers.
- ☐ Rendez des copies propres, lisibles, et dans lesquelles les numéros des questions seront bien reportés. N'oubliez pas non plus de rendre l'annexe en y indiquant votre nom.
- ☐ Un résultat qui ne sera pas entouré ou souligné sera ignoré par le correcteur...
- ☐ <u>Il n'est pas nécessaire de tout traiter pour rendre une bonne copie : le sujet est long, faites bien ce que vous abordez...</u>

Problème 1 : Autour de l'élément cérium et de la méthanotrophie (ENS Cachan & Lyon BCPST)

Ce problème s'articule autour de deux parties indépendantes. La partie A s'intéresse aux propriétés physico-chimiques de l'élément cérium, tandis que la partie B présente quelques aspects du métabolisme du méthane par des organismes utilisant des enzymes comprenant un ou plusieurs centres métalliques.

Données

Numéros atomiques : Z(H) = 1; Z(C) = 6; Z(N) = 7; Z(O) = 8; Z(Ce) = 58

Electronégativités sur l'échelle de Pauling : 2,2 (H) ; 2,55 (C) ; 3,44 (O) ; 1,83 (Fe)

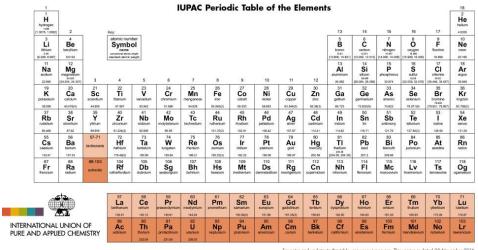
Potentiels standard d'oxydoréduction (V / ESH) :

$$E^{\circ}(H_2O_2/H_2O) = 1.8$$
; $E^{\circ}(NO_3^{-}/N_{2(g)}) = 1.2$; $E^{\circ}(NO_3^{-}/NO_2^{-}) = 0.8$; $E^{\circ}(CH_3OH/CH_{4(g)}) = 0.6$; $E^{\circ}(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}) = 0.2$

Constante de Faraday : 1 F = 96 500 C.mol⁻¹

On prendra $(RT/F)\ln 10 = 60 \text{ mV}$

Tableau périodique des éléments (pas la même de regarder à votre droite dans la salle de classe © - la « masse atomique relative » donnée pour chaque élément du tableau correspond à sa masse molaire atomique en g.mol⁻¹):



Partie A - Propriétés du cérium (Ce)

1) Donner la configuration électronique attendue du cérium (on pourra utiliser une notation simplifiée de type [X](...) où « [X] » est la configuration électronique du gaz rare précédant le cérium dans le tableau périodique et « (...) » désigne le remplissage des orbitales de valence).

D'après la classification périodique, nous pouvons écrire la configuration électronique du cérium sous la forme [54Xe]6s24f2.

C'est la sous-couche 6s qui est d'abord remplie, précédant le remplissage de la sous-couche 4f.

2) L'atome de cérium dans son état fondamental est-il dans ce cas paramagnétique ? Justifier.

La sous-couche 4f possède 7 orbitales atomiques de même énergie (elles sont associées aux nombres n = 4; l = 3; et ml varie de -3 à +3).

3) A quelle famille du tableau périodique appartient-il?

Le cérium appartient à la famille des terres rares.

4) Déduire de la question 1) le nombre d'oxydation maximal de l'élément cérium.

Le cérium possède 4 électrons de valence : le degré maximal du cérium sera donc +IV : il aura cédé ses 4 électrons de valence.

Partie B - A propos de la méthanotrophie

La méthanotrophie désigne la capacité à utiliser le méthane CH₄ comme principale source de carbone et d'énergie au cours d'un cycle métabolique, le méthane étant *in fine* dégradé en dioxyde de carbone.

En milieu anaérobie aqueux, les organismes méthanotrophes peuvent dégrader le méthane CH_4 en dioxyde de carbone CO_2 à l'aide d'oxydants tels que l'ion nitrate NO_3^- , ce qui a pour conséquence de produire l'ion nitrite NO_2^- . En milieu très acide, l'ion nitrite est ensuite transformé en diazote au cours du même type de processus.

5) Donner la structure de Lewis de l'ion nitrite ; proposer une géométrie pour cette espèce dans le cadre du formalisme VSEPR. Justifier.

NO2-: N possède 5 électrons de valence et 0 en possède 6. Ajoutons un électron : 5+2x6+1=18 18/2=9 doublets

Proposons:

La règle de l'octet est suivie pour tous les atomes.

D'après la méthode VSEPR, l'environnement autour de N est de type AX2E1 : c'est un ion linéaire.

6) Montrer explicitement que les processus décrits ci-dessus sont des procédés d'oxydoréduction.

CH4 convertit en CO2 : le nombre d'oxydation de C passe de –IV à + IV : c'est donc de la rédox.

De même le nombre d'oxydation de N varie de NO2- à NO3- et à N2 : c'est donc bien aussi de la rédox.

7) Donner l'équation-bilan de la dégradation du méthane en dioxyde de carbone conjuguée à la réduction de l'ion nitrate en ion nitrite.

Equilibrons les demi-équations électroniques :

BILAN:

$$CH_{4(g)} + 4 NO_3^- = CO_{2(g)} + 4 NO_2^- + 2 H_2O_{(l)}$$

8) Donner l'équation-bilan de la dégradation du méthane en dioxyde de carbone conjuguée à la réduction de l'ion nitrite en diazote. Quel est, qualitativement, l'effet du pH sur l'avancement à l'équilibre de la réaction ?

4

Equilibrons les demi-équations électroniques :

$$CH_4 + 2 H_2O = CO_2 + 8 H^+ + 8 e^-$$
 x[5]
 $2 NO_3^- + 12 H^+ + 10 e^- = N_2 + 6 H_2O$ x[4]

BILAN:

$$5 \text{ CH}_{4(g)} + 8 \text{ NO}_{3}^{-} + 8 \text{ H}^{+} = 5 \text{ CO}_{2(g)} + 4 \text{ N}_{2(g)} + 14 \text{ H}_{2}\text{O}_{(1)}$$

9) Appliquer la relation de Nernst aux deux couples rédox de la question n° 7).

$$CO_{2(g)} + 8 H^{+} + 8 e^{-} = CH_{4(g)} + 2 H_{2}O_{(l)}$$

$$E(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}) = E^{\circ}(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}) + \frac{0.06}{8} Log\left(\frac{P_{CO2} \cdot [H^{+}]^{8}}{P_{CH4} \cdot c^{\circ 8}}\right)$$

$$NO_{3^{-}} + 2 H^{+} + 2 e^{-} = NO_{2^{-}} + H_{2}O$$

$$E(NO_{3}^{-}/NO_{2}^{-}) = E^{\circ}(NO_{3}^{-}/NO_{2}^{-}) + \frac{0.06}{2} Log\left(\frac{[NO_{3}^{-}] \cdot [H^{+}]^{2}}{[NO_{2}^{-}] \cdot c^{\circ 2}}\right)$$

10) Toujours à propos de la réaction de la question n° 7), exprimer la constante d'équilibre K°₇ de la réaction en fonction des potentiels standard appropriés. La calculer à 25°C, avant de conclure. On prendra un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le méthane.

Utilisons l'unicité du potentiel d'électrode à l'équilibre :

$$\begin{split} E \Big(CO_{2(g)} / CH_{4(g)} \Big) &= \ E (NO_3^- / NO_2^-) \\ E^\circ \Big(CO_{2(g)} / CH_{4(g)} \Big) &+ \frac{0,06}{8} Log \left(\frac{P_{CO2}. \left[H^+ \right]^8}{P_{CH4}. \, c^{\circ 8}} \right) \\ &= \ E^\circ (NO_3^- / NO_2^-) &+ \frac{0,06}{2} Log \left(\frac{\left[NO_3^- \right]. \left[H^+ \right]^2}{\left[NO_2^- \right]. \, c^{\circ 2}} \right) \end{split}$$

$$\begin{split} E^{\circ}(NO_{3}^{-}/NO_{2}^{-}) - & \ E^{\circ}\left(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}\right) = \frac{0,06}{8}Log\left(\frac{P_{CO2}.\left[H^{+}\right]^{8}}{P_{CH4}.\,c^{\circ 8}}\right) \\ & = \frac{0,06}{2x4}Log\left(\frac{[NO_{3}^{-}]^{4}.\left[H^{+}\right]^{8}}{[NO_{2}^{-}]^{4}.\,c^{\circ 8}}\right) \end{split}$$

$$E^{\circ}(NO_{3}^{-}/NO_{2}^{-}) - \ E^{\circ}\Big(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}\Big) \ = \ \frac{0,06}{8} Log\left(\frac{P_{CO2} \cdot [H^{+}]^{8}}{P_{CH4} \cdot c^{\circ 8}} \frac{[NO_{2}^{-}]^{4} \cdot c^{\circ 8}}{[NO_{3}^{-}]^{4} \cdot [H^{+}]^{8}}\right)$$

Dans la parenthèse, on reconnaît l'expression de la constante d'équilibre :

$$E^{\circ}(NO_{3}^{-}/NO_{2}^{-}) - \ E^{\circ}\big(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}\big) = \frac{0,06}{8}Log(K^{\circ})$$

On en déduit:

$$Log(K^{\circ}) = \frac{8}{0.06} \left(E^{\circ}(NO_{3}^{-}/NO_{2}^{-}) - E^{\circ}(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}) \right)$$

Calcul:

$$Log(K^{\circ}) = \frac{8}{0,06}(0,80-0,20) = 80$$

La constante d'équilibre est égale à $K^{\circ} = 10^{80}$: c'est une réaction totale.

Rem : il est aussi possible de répondre à cette question en utilisant les grandeurs y° et Y° associées aux demi-équations et à la réaction étudiée.

L'activation du méthane par certains organismes méthanotrophes commence par la transformation de cette molécule en méthanol, par réaction avec H_2O_2 (ce processus est catalysé par des enzymes de type MMO, *methane monooxygenases*).

11)Quel est le nombre d'oxydation de l'oxygène dans H₂O₂ ?

Dans H2O2, le nombre d'oxydation de O est égal à -I car il y a un enchaînement O-O.

12) Quel est le nom de cette espèce chimique et quel est le nom de sa solution commerciale?

Cette espèce chimique est le peroxyde d'hydrogène, et sa solution aqueuse s'appelle l'eau oxygénée.

13) Ecrire la demi-équation du couple H_2O_2/H_2O en faisant apparaître si nécessaire des ions H^+ .

$$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- = 2 H_2O$$

14) Equilibrer la demi-équation électronique du couple faisant intervenir le méthane et le méthanol. Quel est l'oxydant ?

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(l)} = CH_3OH + 2 H^+ + 2 e^-$$

Le méthanol CH₃OH est l'oxydant.

15) Donner l'équation-bilan de l'oxydation du méthane en méthanol par H₂O₂.

$$CH_{4(g)} + H_2O_{2(l)} = CH_3OH + H_2O_{(l)}$$

Problème 2 : le bioéthanol

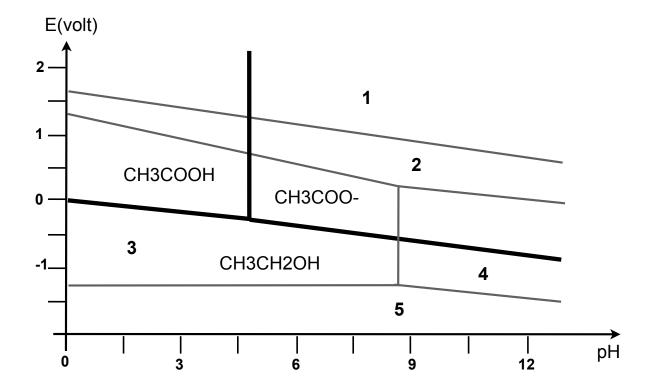
(Mines-Ponts PSI 2018)

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.

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 carbone de formule brute $C_6H_{12}O_{6(s)}$) par hydrolyse enzymatique. Le glucose est enfin transformé en éthanol lors d'une étape de fermentation utilisant des levures.

Ont été superposés ci-après les diagrammes potentiel-pH du manganèse (traits fins) et de l'éthanol (traits épais).



Conventions de tracé:

- Concentration de chaque espèce dissoute : $C = 10^{-2} \text{ mol.} L^{-1}$
- 1) Préciser le degré (ou nombre) d'oxydation du manganèse pour chaque espèce envisagée pour l'étude du diagramme potentiel-pH : les solides Mn, $MnO_{2(s)}$ et $Mn(OH)_{2(s)}$ ainsi que les ions en solution Mn^{2+} et MnO_4 .

Mn : 0

 $\begin{array}{l} MnO_{2(s)}: \textbf{+ IV} \\ Mn(OH)_{2(s)}: \textbf{+ II} \end{array}$

 Mn^{2+} : + II MnO_4 -: + VII 2) Quel est le nom de l'ion MnO₄-?

L'ion MnO₄- est l'ion permanganate.

3) Associer aux différents domaines du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse les espèces précédentes Mn, $MnO_{2(s)}$, $Mn(OH)_{2(s)}$, Mn^{2+} et MnO_4^- .

Si nous dessinions un petit tableau prévisionnel :

+ VII		MnO ₄
+ IV	MnO _{2(s)}	
+ 11	Mn ²⁺	$Mn(OH)_{2(s)}$
0		Mn _(s)

L'attribution des domaines est ainsi grandement facilitée :

- $1 : MnO_{4}$
- $2:MnO_{2(s)}$
- $3:Mn^{2+}$
- $4:Mn(OH)_{2(s)}$
- $5:Mn_{(s)}$
 - 4) Déterminer l'équation de la frontière verticale séparant l'espèce 3 de l'espèce 4.

A la frontière entre 3 et 4, c'est le premier cristal de Mn(OH)2(s) qui apparaît. Alors le quotient réactionnel Q associé à la même réaction que Ks atteint la valeur Ks :

$$Mn(OH)_{2(s)} = Mn^{2+} + 2 HO^{-} K_s$$

 $Q = Ks$:

$$Q = \frac{[Mn^{2+}][HO^{-}]^2}{c^{\circ 2}} = Ks$$

Comme l'on se place à la frontière à laquelle le premier cristal de l'hydroxyde solide apparaît :

$$[Mn^{2+}] = C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$Q = \frac{10^{-2}[HO^{-}]^{2}}{c^{\circ 2}} = 10^{-12,7}$$

9

On en déduit que : $[HO^-] = 10^{-5,35} \text{ mol.L}^{-1}$

A partir du produit ionique de l'eau, nous en déduisons que :

$$[H^+] = K_E/[HO^-] = 10^{-8,65} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ce qui donne une équation de la frontière égale à pH = 8,65

5) Donner (en justifiant) l'équation de la frontière verticale séparant CH₃COOH et CH₃COO ainsi que celle de la frontière séparant CH₃COOH et CH₃CH₂OH.

CH₃COOH / CH₃COO⁻:

Couple acide/base:

$$pH = pK_a + Log(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]})$$

A la frontière : $[CH_3COOH] = [CH_3COO^{-}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Alors pH = pKa = 4.8

CH₃COOH / CH₃CH₂OH:

Couple oxydant/réducteur :

$$CH_3COOH + 4 H^+ + 4 e^- = CH_3CH_2OH + H_2O_{(1)}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{4} Log \left(\frac{[CH_{3}COOH].[H^{+}]^{4}}{[CH_{3}CH_{2}OH].c^{\circ 4}} \right)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{4} Log \left(\frac{10^{-2} \cdot [H^{+}]^{4}}{10^{-2} \cdot c^{\circ 4}} \right)$$

$$E = E^{\circ} - 0,06.pH$$

A.N: E = 0.037 - 0.06.pH

6) Le numéro atomique du manganèse est Z = 25. En justifiant, donner la configuration électronique de l'ion Mn^{2+} .

 $Mn: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

Soit en réordonnant les sous-couches : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁵ 4s²

Dans l'ion Mn2+, nous retrouvons 23 électrons et les 2 électrons qui sont partis sont les 2 électrons 4s :

 Mn^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

On souhaite doser l'éthanol contenu dans un flacon étiqueté « équivalent biocarburant ». Le protocole à suivre est le **document 1** suivant.

Document 1 - protocole pour le titrage du bioéthanol

1ère étape : Extraction de l'éthanol du mélange initial

Placer le 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.

2ème 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 $C_2 = C_1/10$.

3ème étape : Oxydation de l'éthanol

Dans un erlenmeyer, introduire : précisément $V_3 = 100$ mL de solution de permanganate de potassium de concentration $C_3 = 1,0.10^{-2}$ mol. L^{-1} , un volume $V_2 = 2,00$ mL de S_2 prélevé à la pipette jaugée, environ 2 mL d'acide sulfurique concentré manipulé avec précaution. Boucher l'erlenmeyer puis le fixer dans un cristallisoir rempli d'eau chaude et laisser pendant 20 à 30 minutes.

4ème étape : Dosage de l'excès d'ions MnO4 dans la solution

Doser le contenu de l'erlenmeyer par une solution contenant des ions Fe^{2+} de concentration $C_4 = 2.10^{-1} \text{mol.L}^{-1}$. Noter le volume V_E versé à l'équivalence. Le titrage doit être réalisé suffisamment lentement sur la fin pour dissoudre le précipité brun de MnO_2 qui se forme pendant la réaction.

7) Décrire un protocole pour l'étape de dilution en précisant la verrerie et le matériel utilisé.

La concentration molaire en éthanol dans les 100 mL est égal à C1.

Pour effectuer une dilution d'un facteur 10, on prélève v0 = 10,0 mL de la solution de la fiole (on en place pour cela une partie dans un petit bcher à partir du quel nous ferons le prélèvement), puis on place ces 10 mL dans une nouvelle fiole jaugée de 100,0 mL. On ajoute de l'eau distillée.

On agite l'ensemble.

On ajoute ensuite au trait de jauge.

La solution S2 est alors prête...

8) Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu entre l'éthanol et MnO_{4}^{-} en milieu acide sachant que les deux couples mis en jeu sont les couples MnO_{4}^{-} (aq)/ Mn^{2+} (aq) et $CH_{3}COOH_{(aq)}/CH_{3}CH_{2}OH_{(aq)}$.

```
CH_3COOH + 4 H^+ + 4 e^- = CH_3CH_2OH + H_2O_{(I)}
MnO_{4^-} + 8 H^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 4 H_2O_{(I)}
BILAN:
4 MnO_{4^-} + 5 CH_3CH_2OH + 12 H^+ = 4 Mn^{2+} + 5 CH_3COOH + 11 H_2O_{(I)}
```

9) Ecrire l'équation de la réaction de dosage entre Fe^{2+} et MnO_4^- en milieu acide. Calculer la valeur de la constante d'équilibre noté K° et conclure.

```
Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}
MnO_{4^{-}} + 8 H^{+} + 5 e^{-} = Mn^{2+} + 4 H_{2}O_{(l)}
BILAN:
MnO_{4^{-}} + 5 Fe^{2+} + 8 H^{+} = Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_{2}O_{(l)}
Calcul de K^{\circ}:
```

Par unicité du potentiel d'électrode, ou bien en manipulant les « y° » et «Y°» :

[1]:
$$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+} y^{\circ}_{1} = -1.F.E^{\circ}_{1}$$

[2]:
$$MnO_{4^{-}} + 8 H^{+} + 5 e^{-} = Mn^{2+} + 4 H_{2}O_{(1)}$$
 $y^{\circ}_{2} = -5.F.E^{\circ}_{2}$

[3]:
$$MnO_{4}$$
 + 5 Fe^{2+} + 8 H^{+} = Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 $H_{2}O_{(1)}$ Y°_{3} = - R.T.LnK°

Nous remarquons que [3] = [2] - 5[1]

Alors:
$$Y^{\circ}3 = y^{\circ}2 - 5.y^{\circ}1$$

$$-R.T.LnK^{\circ} = -5.F.E^{\circ}_{2} - 5.(-1.F.E^{\circ}_{1})$$

- R.T.LnK° = - 5.F.(
$$E^{\circ}_{2} - E^{\circ}_{1}$$
)

- R.T.Ln10.LogK° = - 5.F.(
$$E^{\circ}_{2} - E^{\circ}_{1}$$
)

D'où le résultat :

$$Log(K^{\circ}) = \frac{5}{0,06} (E^{\circ}_{2} - E^{\circ}_{1}) = \frac{5}{0,06} (1,51-0,77)$$

$$LogK^{\circ} = 61,7$$

$$K^{\circ} = 10^{61,7}$$

La réaction est totale.

10) Calculer la quantité de matière n₃ de permanganate de potassium utilisée dans l'étape 3 du protocole.

n3 = C3.V3

A.N : n3 = 1,0.10-3 mol.L-1

11) Pourquoi faut-il laisser l'ensemble {permanganate-éthanol-acide} dans un erlenmeyer à chaud et pendant 30 minutes ?

La réaction est probablement lente : c'est un problème cinétique.

12) Sachant que V_E = 10,0 mL, calculer la quantité de matière n'₃ de permanganate dosée par les ions Fe²⁺.

[3]:
$$MnO_4^- + 5 Fe^{2+} + 8 H^+ = Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_2O_{(1)}$$

A l'équivalence:

$$\frac{n\{MnO_4^-\}}{4} = \frac{n\{Fe^{2+}\}}{5}$$

$$\frac{n'_3}{1} = \frac{C_4.V_4}{5}$$

 $n'_3 = 2.10^{-4} \text{ mol.}$

13) A partir de n_3 , de n'_3 et de la réaction entre les ions Fe^{2+} et MnO_4 , calculer la quantité d'éthanol n_2 contenue dans la solution S_2 . En déduire la concentration C_1 en éthanol de la solution S_1 .

Par conservation de l'élément Mn par exemple on peut écrire que :

$$n_3 = n'_3 + n_{\text{(réagi avec éthanol)}}$$

Or:

A l'équivalence :

$$\frac{n\{MnO_4^- \ r\'{e}agissant \ avec \ l'\'{e}thanol\}}{4} = \frac{n\{\'{e}thanol\}}{5}$$

$$\frac{n\{MnO_4^- r \'{e}agissant\ avec\ l'\'{e}thanol\}}{4} = \frac{C_2.V_2}{5}$$

D'où:

$$n\{\{MnO_4^- \ r\'eagissant \ avec \ l\'ethanol\}\} = 4.\frac{C_2.V_2}{5}$$

Alors:

De $n_3 = n'_3 + n_{\text{(réagi avec éthanol)}}$

$$n\{\{MnO_4^- \ r\'eagissant \ avec \ l\'ethanol\}\} = 4.\frac{C_2.V_2}{5}$$

$$4.\frac{C_2.V_2}{5} = n_3 - n'_3$$

$$C_2 = \frac{5}{4.V_2}(n_3 - n'_3)$$

A.N:

$$C_2 = \frac{5}{4.2.10^{-3}} (1.10^{-3} - 2.10^{-4})$$

 $C_2 = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$

Comme C_1 est 10 fois plus concentrée : C_1 = 5 mol. L^{-1}

Moins toxique que le méthanol, le bioéthanol peut être utilisé dans des piles à combustible selon le schéma suivant :

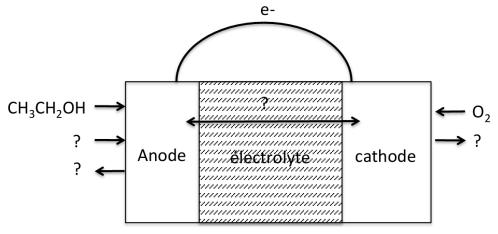
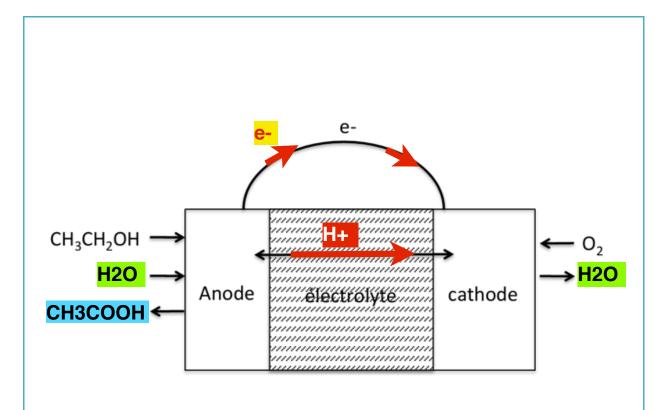


Figure 1 : schéma de la pile à combustible

L'équation bilan est la même que celle de la combustion de l'éthanol dans l'air :

$$CH_3CH_2OH_{(1)} + O_{2(g)} = CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(g)}$$

14)Reproduire 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.



L'éthanol est oxydé à l'anode.

Le dioxygène est réduit à la cathode.

Les protons circulent dans l'électrolyte de l'anode vers la cathode (cathode : « vers où migrent les cations » ; anode : « vers où migrent les anions »).

Les électrons sont cédés à l'anode et circulent jusqu'à la cathode par le circuit extérieur.

15) Ecrire les demi-équations à chaque électrode. Identifier l'anode et la cathode.

A l'anode : oxydation :

 $CH_3COOH + 4 H^+ + 4 e^- = CH_3CH_2OH + H_2O_{(1)}$

A la cathode : réduction : $O_{2(l)} + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2 O_{(l)}$

16) Calculer la tension à vide standard de la pile (c'est à dire sa fém standard).

 $e^{\circ} = E^{\circ}(O_2/H_2O) = E^{\circ}(CH_3COOH/CH_3CH_2OH) = 1,23 - 0,037 = 1,193 \text{ V}$

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.

17) Le Rhodium métallique cristallise selon la structure cubique à face centrée. Sachant que sa masse volumique est d'environ 12,4 g/cm³, en déduire le rayon atomique de l'élément Rh.

Structure cfc:

4 atomes par maille

Contact entre les atomes selon la diagonale d'une face donc :

$$4.R = \sqrt{2}.a$$

et expression de la masse volumique :

$$\rho = \frac{4.M(Rh)}{N.a^3}$$

$$12,4.10^3 = \frac{4.103.10^{-3}}{6.02.10^{23}.a^3}$$

$$a = 381 \, pm$$

On en déduit donc : R = 134,7 = 135 pm

Données:

Numéros atomiques : Z(Mn)=25, Z(Rh)=45

Masses molaires en g.mol⁻¹: M(Rh) = 103; M(C) = 12; M(O) = 16; M(H) = 1,0;

Constante d'Avogadro : N_A = 6,0.10²³ mol⁻¹.

Constante de Nernst à 298 K : (RT/F).ln10 = 0,06 V

Produit de solubilité Ks tel que $pK_S(Mn(OH)2) = 12,7 \text{ à } 25^{\circ}C$

Constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau à 25° C : $K_e = 10^{-14}$ Constante d'acidité Ka telle que pKa(CH₃COOH/CH₃COO⁻) = 4,8 à 25° C

Potentiels redox standards à pH = 0 et à 25°C:

$$E^{\circ}(MnO_4^{-}/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

 $E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$
 $E^{\circ}(CH_3COOH/CH_3CH_2OH) = 0,037 \text{ V}$
 $E^{\circ}(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$

Problème 3: une nouvelle génération de batteries (ENS Lyon PC 2018)

Alors que les sources d'énergies intermittentes prennent une part de plus en plus importante (comme les panneaux solaires ou les éoliennes), il est devenu capital de stocker une grande quantité d'énergie. Les batteries solides ont un temps de décharge bien trop court pour être utilisées avec ce genre de source d'énergie. La solution est alors d'utiliser un accumulateur à flux liquide, où l'espèce électroactive circule entre un réservoir et la demi-cellule électrochimique où a lieu la réaction électrochimique. Un de ces accumulateurs prometteurs est la batterie brome/anthraquinone dont le schéma de fonctionnement est donné figure (1).

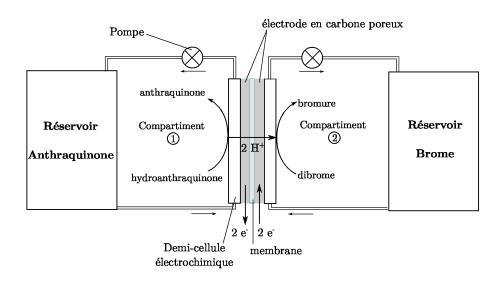


Figure 2 : schéma du fonctionnement de l'accumulateur lors de sa décharge

Avant d'aborder plus en profondeur le fonctionnement de l'accumulateur, nous allons étudier les différentes espèces chimiques utilisées dans cet accumulateur. Nous nous

intéresserons à la synthèse des réactifs utilisés dans ce réacteur, tout particulièrement à celle du dibrome à partir des ions bromure. Nous étudierons ensuite plus en détail la charge et la décharge de l'accumulateur et enfin l'évolution temporelle de la concentration dans le compartiment (1).

Données:

• Sur le brome :

$$E^{\circ}(Br_2/Br^{-}) = 1,087 \text{ V/ESH}$$

• Sur l'anthraquinone et ses dérivés :

$$E^{\circ}(A/AH_2) = 0,21 \text{ V/ESH}$$

Les fonctions $-SO_3H$ sont des acides forts dans l'eau. AH_2 possèdent également deux acidités faibles dans l'eau dues aux fonctions -OH (p K_a = 7 et 11 respectivement)

I Étude de la synthèse des espèces chimiques intervenant dans l'accumulateur.

Le premier couple intervenant dans l'accumulateur est le couple acide anthraquinone-2,7-disulphonique / acide 9,10-dihydroxyanthracène-2,7-disulphonique (noté dans la suite A/AH_2) dont la demi-équation d'oxydoréduction est :

L'acide anthraquinone-2,7-disulphonique est un dérivé obtenu par réaction de l'anthraquinone avec l'acide sulfurique pour accroître la solubilité du composé dans l'eau :

Le deuxième réservoir est un mélange du dibrome avec son réducteur associé qui est l'ion bromure. Le dibrome, est, lui aussi, peu soluble en solution aqueuse. Afin d'accroître la solubilité du dibrome, le choix a été fait de travailler avec un excès d'ions bromure. On a alors la formation de l'ion tribromure Br₃-, selon l'équilibre :

$$Br_2 + Br^- = Br_3^ K^{\circ} = 16.8$$

On rappelle que le brome est le troisième élément de la famille des halogènes.

1) Donner la configuration électronique de l'élément brome (Z = 35) dans son état fondamental. En déduire les nombres d'oxydation extrêmes accessibles pour l'élément brome.

$$Br: 1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 3d^{10} \ 4s^2 \ 4p^5$$

Le brome possède 7 électrons de valence.

Il lui en manque 1 pour compléter sa sous-couche 4p avec 6 électrons : ce sera le cas lorsqu'il sera au nombre d'oxydation –I

Il peut céder ses 7 électrons de valence, se trouvant alors au degré + VII.

Le nombre d'oxydation de Br varie de -I à + VII.

Ex : Br au n.o –I : Br- ou HBr Br au n.o + VII : BrO4- ou HBrO4

2) Exprimer la différence de potentiel standard E° (Br₂/Br⁻) – E°(Br₃⁻ /Br⁻) et la relier à la constante K°. La formation de l'ion Br⁻ rend-t-elle le dibrome plus ou moins oxydant ?

Exprimons la relation de Nernst associée à chaque couple :

 $Br_2 + 2e^- = 2Br^-$

$$\mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{Br_2}/Br^{-}) = \mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{Br_2}/Br^{-}) + \frac{\mathbf{0},\mathbf{06}}{\mathbf{2}}\mathbf{Log}\left(\frac{[\mathbf{Br_2}]}{[\mathbf{Br}^{-}]^2}\right)$$

 $Br_{3} + 2e^{-} = 3Br^{-}$

$$\mathbf{E}^{\circ}(\mathrm{Br}_{3}^{-}/Br^{-}) = \mathbf{E}^{\circ}(\mathrm{Br}_{3}^{-}/Br^{-}) + \frac{\mathbf{0},\mathbf{06}}{\mathbf{2}}\mathbf{Log}\left(\frac{[\mathrm{Br}_{3}^{-}]}{[\mathrm{Br}^{-}]^{3}}\right)$$

Par unicité du potentiel d'électrode à l'équilibre :

$$\mathbf{E}^{\circ}(\mathrm{Br}_{3}^{-}/Br^{-}) + \frac{\mathbf{0,06}}{\mathbf{2}}\mathbf{Log}\left(\frac{[\mathrm{Br}_{3}^{-}]}{[\mathrm{Br}^{-}]^{3}}\right) = \mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{Br}_{2}/Br^{-}) + \frac{\mathbf{0,06}}{\mathbf{2}}\mathbf{Log}\left(\frac{[\mathrm{Br}_{2}]}{[\mathrm{Br}^{-}]^{2}}\right)$$

$$\mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{Br_{2}}/Br^{-}) - \mathbf{E}^{\circ}\left(\frac{\mathrm{Br_{3}^{-}}}{Br^{-}}\right) = \frac{\mathbf{0},\mathbf{06}}{\mathbf{2}}\mathbf{Log}\left(\frac{[\mathrm{Br_{3}^{-}}]}{[\mathrm{Br^{-}}]^{3}}\right) - \frac{\mathbf{0},\mathbf{06}}{\mathbf{2}}\mathbf{Log}\left(\frac{[\mathrm{Br_{2}}]}{[\mathrm{Br^{-}}]^{2}}\right)$$

$$\mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{Br_{2}}/Br^{-}) - \mathbf{E}^{\circ}\left(\frac{\mathrm{Br_{3}^{-}}}{Br^{-}}\right) = \frac{\mathbf{0},\mathbf{06}}{\mathbf{2}}\mathbf{Log}\left(\frac{[\mathrm{Br_{3}^{-}}][\mathrm{Br^{-}}]^{2}}{[\mathrm{Br^{-}}]^{3}[\mathrm{Br_{2}}]}\right)$$

$$\mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{Br_{2}}/Br^{-}) - \mathbf{E}^{\circ}\left(\frac{\mathrm{Br_{3}^{-}}}{Br^{-}}\right) = \frac{\mathbf{0},\mathbf{06}}{\mathbf{2}}\mathbf{Log}\left(\frac{[\mathrm{Br_{3}^{-}}]}{[\mathrm{Br^{-}}]}\right)$$

On reconnaît K° dans le logarithme :

$$\mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{Br_2}/Br^{-}) - \mathbf{E}^{\circ}\left(\frac{\mathbf{Br_3^{-}}}{Br^{-}}\right) = \frac{\mathbf{0},\mathbf{06}}{\mathbf{2}}\mathbf{Log}(\mathbf{K}^{\circ})$$

Application numérique :

$$\mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{Br_2}/Br^{-}) - \mathbf{E}^{\circ}\left(\frac{\mathbf{Br_3^{-}}}{Br^{-}}\right) = \frac{\mathbf{0.06}}{\mathbf{2}}\mathbf{Log}(16.8)$$

$$\mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{Br_2}/Br^{-}) - \mathbf{E}^{\circ}\left(\frac{\mathbf{Br_3^{-}}}{Br^{-}}\right) = \mathbf{0}, \mathbf{04}$$

Donc:

$$\mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{Br_2}/Br^{-}) > \mathbf{E}^{\circ}\left(\frac{\mathbf{Br_3^{-}}}{Br^{-}}\right)$$

Plus un potentiel standard est FAIBLE, plus le réducteur du couple est FORT, et plus l'oxydant est FAIBLE.

Ici la présence des ions Br- entraîne la formation de Br3-, le nouveau couple a un potentiel standard plus petit.

Conclusion : la formation de l'ion Br3- rend le dibrome moins oxydant (à contrario, Brdevient plusréducteur).

II Étude du fonctionnement de l'accumulateur.

Dans cette partie on note S, l'état de la charge de l'accumulateur exprimé en pourcentage. Lorsque S vaut 0, la batterie est totalement déchargée et lorsque S vaut 100 %, la batterie est totalement chargée.

Le compartiment ① est initialement rempli d'une solution neutre contenant A et

 AH_2 chacun à la concentration 1 mol. L^{-1} et le compartiment ② est rempli d'un mélange de Br^- à la concentration 3 mol. L^{-1} et Br_2 à 0,5 mol. L^{-1} . On rappelle que les deux couples d'oxydoréduction intervenant dans cet accumulateur sont A/AH_2 et Br_2/Br^- .

3) En tenant compte de la formation de Br₃-, calculer les concentrations des espèces Br- et Br₂ à l'équilibre. Quelle est la tension à vide de cette pile ?

La concentration de Br- est égale à 3 mol.L-1.

Il y a 0,5 mol.L-1.

Donc Br- est en excès. La constante d'équilibre n'est pas très élevée, alors effectuons un tableau d'avancement pour connaître la composition du système à l'équilibre :

	Br ₂	+ Br ⁻	=	Br ₃
t = 0	0,5	3		0
t _{éq}	0,5 - x	3-x		х

A l'équilibre:

$$K^{\circ} = \frac{x}{(0.5 - x).(3 - x)}$$

Soit:

$$16,8 = \frac{x}{(0,5-x).(3-x)}$$

$$16,8(0,5-x).(3-x) = x$$

$$16,8(x^2-3,5.x+1,5) = x$$

 $16,8x^2 - 59,8.x + 25,2 = 0$

2 racines:

x = 3.07 :> 3 donc impossible

x = 0.49 : OK

On remarque donc finalement que l'on a transformé tout Br2 en Br3-, car K°>1 et Br- en large excès.

Ainsi, nous prendrons $[Br_3^-] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$

De K°, on en déduit que : $[Br_2] = [Br_3^-]/(K^\circ.[Br^-]) = 0.5/(16.8 . 2.5)$

$$[Br_2] = 0.5/(16.8 \cdot 2.5) = 1.2.10-2 \text{ mol.L-1}$$

Alors:

$$\mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{Br_2}/Br^{-}) = \mathbf{E}^{\circ}(\mathbf{Br_2}/Br^{-}) + \frac{\mathbf{0},\mathbf{06}}{2}\mathbf{Log}\left(\frac{[\mathbf{Br_2}]}{[\mathbf{Br}^{-}]^2}\right)$$

$$E(Br_2/Br^-) = 1,087 + \frac{0,06}{2}Log\left(\frac{0,012}{(2,5)^2}\right)$$
$$E(Br_2/Br^-) = 1,00 \text{ V}$$

La tension à vide de la pile est sa fém ; si la solution est neutre : pH = 7,0.

Alors:

e = 1,00 - (-0,21) = 1,21 V

fonctionnement de l'accumulateur.

$$\mathbf{E}(A/AH_2) = \mathbf{E}^{\circ}(A/AH_2) + \frac{\mathbf{0}, \mathbf{06}}{2} \mathbf{Log} \left(\frac{[A][H^+]^2}{[AH_2]} \right)$$

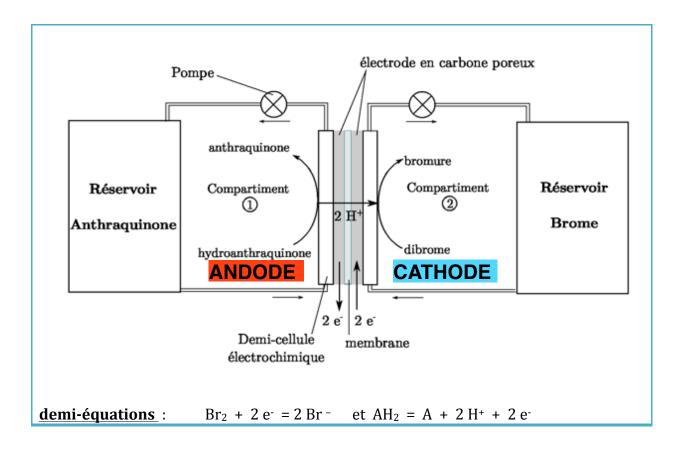
$$\mathbf{E}(A/AH_2) = \mathbf{E}^{\circ}(A/AH_2) + \frac{\mathbf{0}, \mathbf{06}}{2} \mathbf{Log} \left(\frac{1[H^+]^2}{1} \right)$$

$$\mathbf{E}(A/AH_2) = \mathbf{E}^{\circ}(A/AH_2) - \mathbf{0}, \mathbf{06}. \, \mathbf{pH}$$

$$\mathbf{E}(A/AH_2) = \mathbf{0}, \mathbf{21} - \mathbf{0}, \mathbf{06}. \, \mathbf{7}$$

$$\mathbf{E}(A/AH_2) = -\mathbf{0}, \mathbf{21} \, \mathbf{V}$$

4) Donner la nature anodique ou cathodique des compartiments ① et ② lors de la décharge de l'accumulateur. Indiquer l'équation de réaction résumant le



BILAN:
$$Br_2 + AH_2 = A + 2 Br^- + 2 H^+$$

Ou en milieu riche comme ici en Br_3^- :

$$Br_3^- + AH_2 = A + 3 Br^- + 2 H^+$$

FIN DU DEVOIR