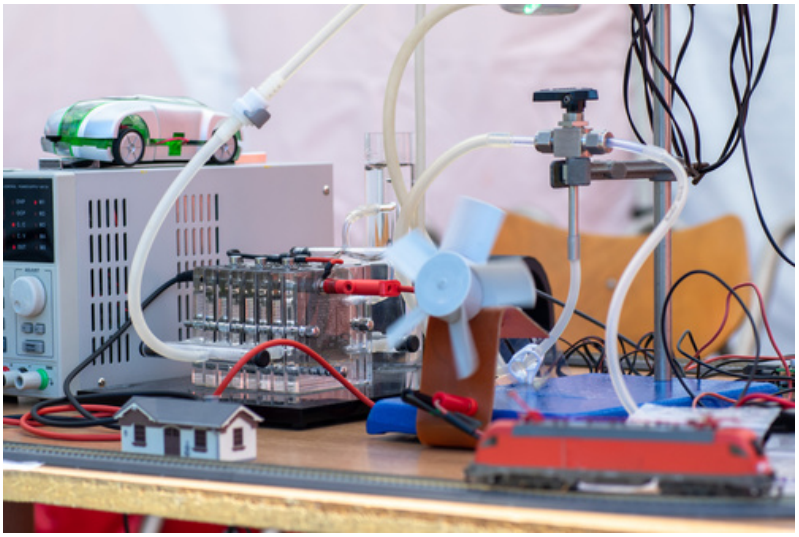
Devoir Surveillé n° 6
Option PSI
le jeudi 24 mai 2018

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…**

❒ Il n'est pas nécessaire de tout traiter pour rendre une bonne copie : le sujet est long, faites bien ce que vous abordez…

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.

<u>Données</u>

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)

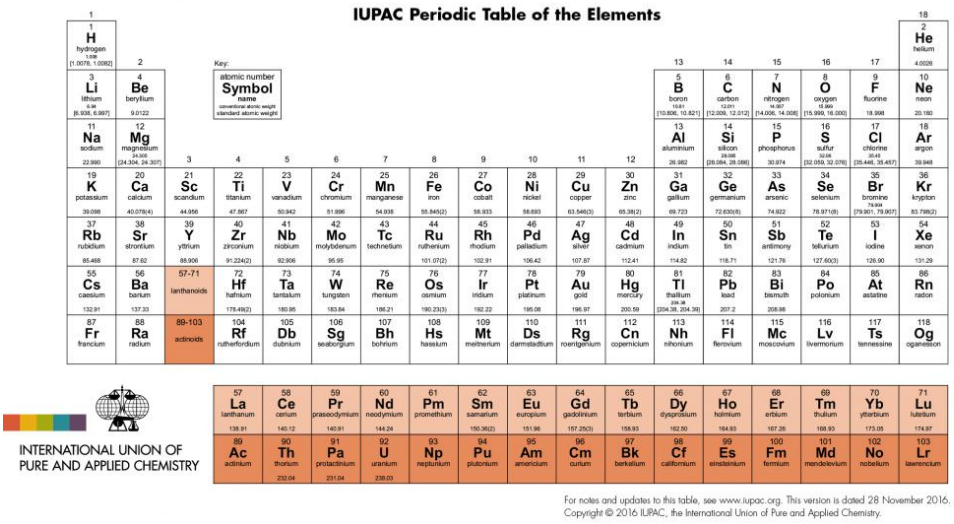
Potentiels standard d'oxydoréduction (V / ESH) :

$E°(H_2O_2/H_2O) = 1,8$; $E°(NO_3^-/N_{2(g)}) = 1,2$; $E°(NO_3^-/NO_2^-) = 0,8$; $E°(CH_3OH/CH_{4(g)}) = 0,6$; $E°(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}) = 0,2$

Constante de Faraday : 1 F = 96 500 $C.mol^{-1}$

On prendra (RT/F)ln10 = 60 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).

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

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

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

Partie B - A propos de la méthanotrophie

La méthanotrophie désigne la capacité à utiliser le méthane CH_4 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.

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

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.

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 ?

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

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.

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 H_2O_2 ?

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

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

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

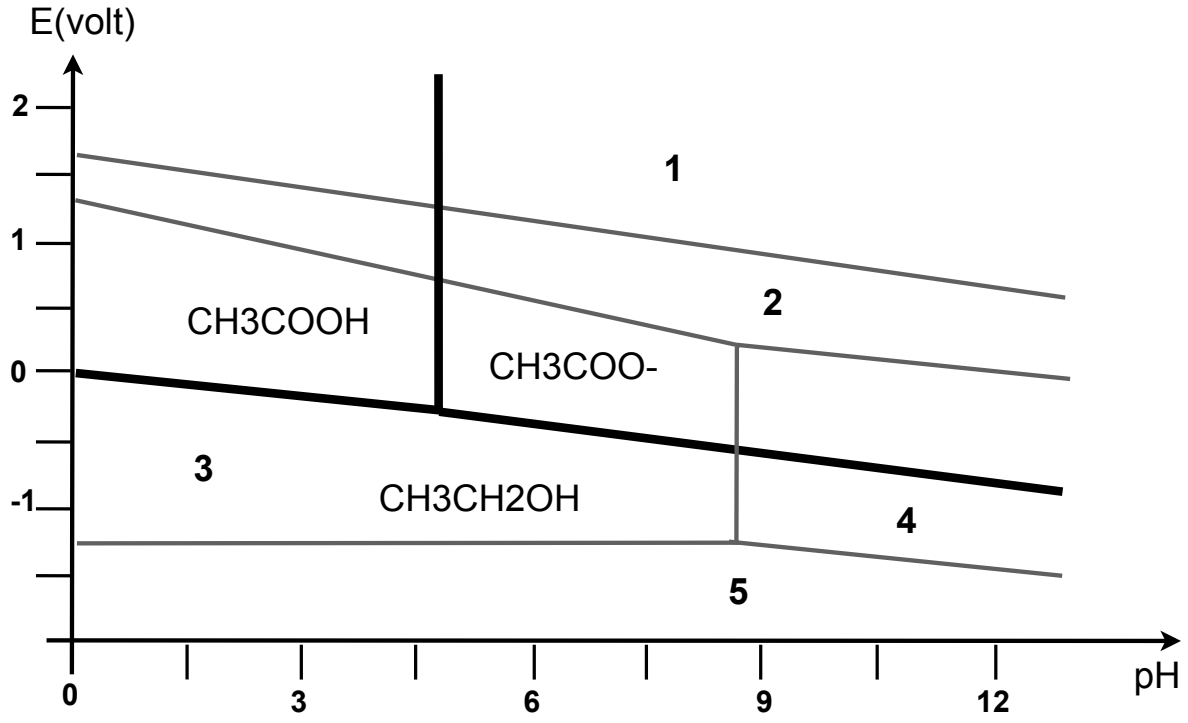
15) Donner l'équation-bilan de l'oxydation du méthane en méthanol par H_2O_2.

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).



<u>Conventions de tracé :</u>

- *Concentration de chaque espèce dissoute : $C = 10^{-2}$ 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^-.

2) Quel est le nom de l'ion MnO_4^- ?

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^-.

4) Déterminer l'équation de la frontière verticale séparant l'espèce **3** de l'espèce **4**.

5) Donner (en justifiant) l'équation de la frontière verticale séparant CH_3COOH et CH_3COO^- ainsi que celle de la frontière séparant CH_3COOH et CH_3CH_2OH.

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

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 MnO_4^- dans la solution* Doser le contenu de l'erlenmeyer par une solution contenant des ions Fe^{2+} de concentration $C_4 = 2.10^{-1}$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.

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 $CH_3COOH_{(aq)}/CH_3CH_2OH_{(aq)}$.

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.

10) Calculer la quantité de matière n_3 de permanganate de potassium utilisée dans l'étape 3 du protocole.

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

12) Sachant que V_E = 10,0 mL, calculer la quantité de matière n'_3 de permanganate dosée par les ions Fe^{2+}.

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.

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

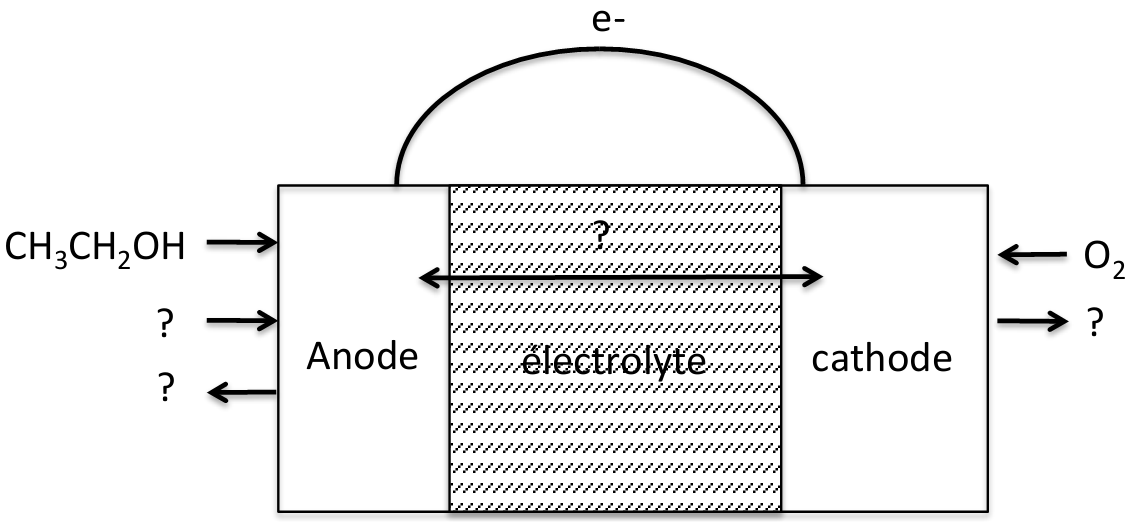


Figure 1 : schéma de la pile à combustible

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

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

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.

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

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

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.

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 : $N_A = 6{,}0.10^{23}\ mol^{-1}$.

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

Produit de solubilité Ks tel que $pK_S(Mn(OH)_2) = 12{,}7$ à 25°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 $pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4{,}8$ à 25°C

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

$E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1{,}51$ V
$E°(Fe^{3+}/ Fe^{2+}) = 0{,}77$ V
$E°(CH_3COOH/CH_3CH_2OH) = 0{,}037$ V
$E°(O_2/H_2O) = 1{,}23$ 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).

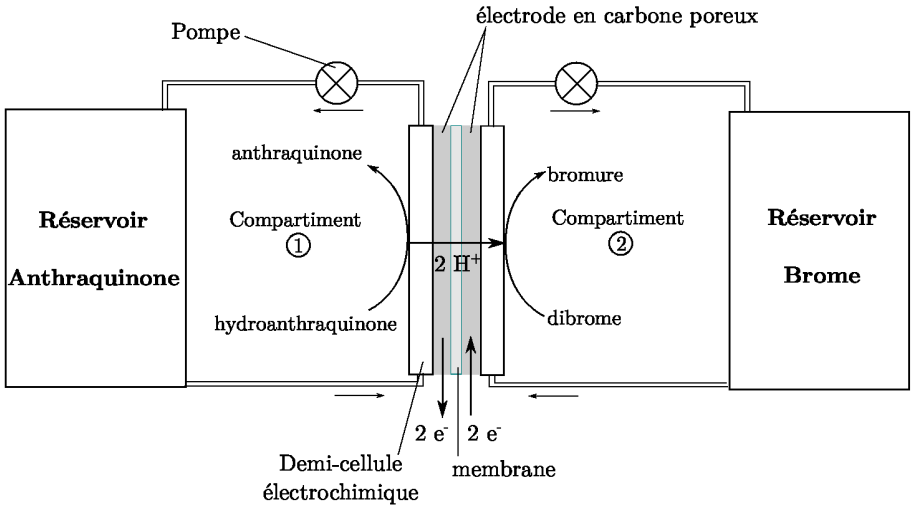


Figure 2 : schéma du fonctionnement de l'accumulateur lors de sa décharge

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 :

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

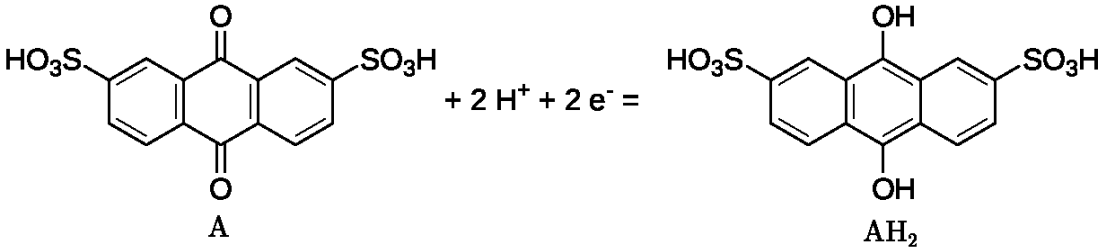
- Sur l'anthraquinone et ses dérivés :

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

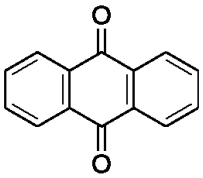
Les fonctions $-SO_3H$ sont des acides forts dans l'eau. AH_2 possèdent également deux acidités faibles dans l'eau dues aux fonctions $-OH$ (pK_a = 7 et 11 respectivement)

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 :

anthraquinone : 

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 Br_3^-, selon l'équilibre :

$$Br_2 + Br^- = Br^- \qquad K° = 16{,}8$$

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.

2) Exprimer la différence de potentiel standard E° (Br_2/Br^-) – E°(Br_3^- /Br^-) et la relier à la constante K°. La formation de l'ion Br^- rend-t-elle le dibrome plus ou moins oxydant ?

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 Br_3^-, calculer les concentrations des espèces Br^- et Br_2 à l'équilibre. Quelle est la tension à vide de cette pile ?

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 fonctionnement de l'accumulateur.

FIN DU DEVOIR