Concours commun Mines-Ponts, France

# Session 2018, filière PSI

## Chimie

Durée : 1 heure 30 minutes

### Ce que traite le sujet

- Synthèse et combustion de l'éthanol
- Diagrammes potentiel-pH du manganèse et de l'éthanol
- Dosage de l'éthanol d'un biocarburant
- Pile à combustible à éthanol et rhodium

**Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.**

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/psi/2018/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

**A2018 – CHIMIE PSI**

**ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,**
**ISAE-SUPAERO, ENSTA PARISTECH,**
**TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,**
**MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,**
**IMT Atlantique, ENSAE PARISTECH.**

**Concours Centrale-Supélec (Cycle International),**
**Concours Mines-Télécom, Concours Commun TPE/EIVP.**

**CONCOURS 2018**

**ÉPREUVE DE CHIMIE**

**Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes**

**L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.**

*Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :*

*CHIMIE - PSI*

*L'énoncé de cette épreuve comporte 6 pages de texte.*

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

**DEBUT DE L'ENONCE**

# le bioéthanol

**Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.**

*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 superethanol 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.*

**1-** Représenter la structure de Lewis de la molécule d'éthanol. Expliquer pourquoi l'eau et l'éthanol sont miscibles. Quelle est la conséquence sur les carburants à base de mélange d'essence et d'éthanol ?

**2-** Ecrire l'équation chimique (réaction (1)) de la synthèse de l'éthanol liquide à partir de la fermentation anaérobie d'une mole de glucose ($C_6H_{12}O_{6(s)}$), seul du dioxyde de carbone est produit en même temps que l'éthanol.

**3-** Calculer et commenter l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.

*On cherche à présent à mesurer la quantité de chaleur libérée lors de la combustion complète de l'éthanol dans l'air. On brûle complètement 3g d'éthanol dans une bombe calorimétrique à partir de la température $T_i$=298,0 K. A la fin de l'expérience, l'eau du calorimètre est à la température $T_f$= 318,0 K. Le volume d'eau est de 1000 mL et on négligera la capacité calorifique du calorimètre par rapport à celle du volume d'eau.*

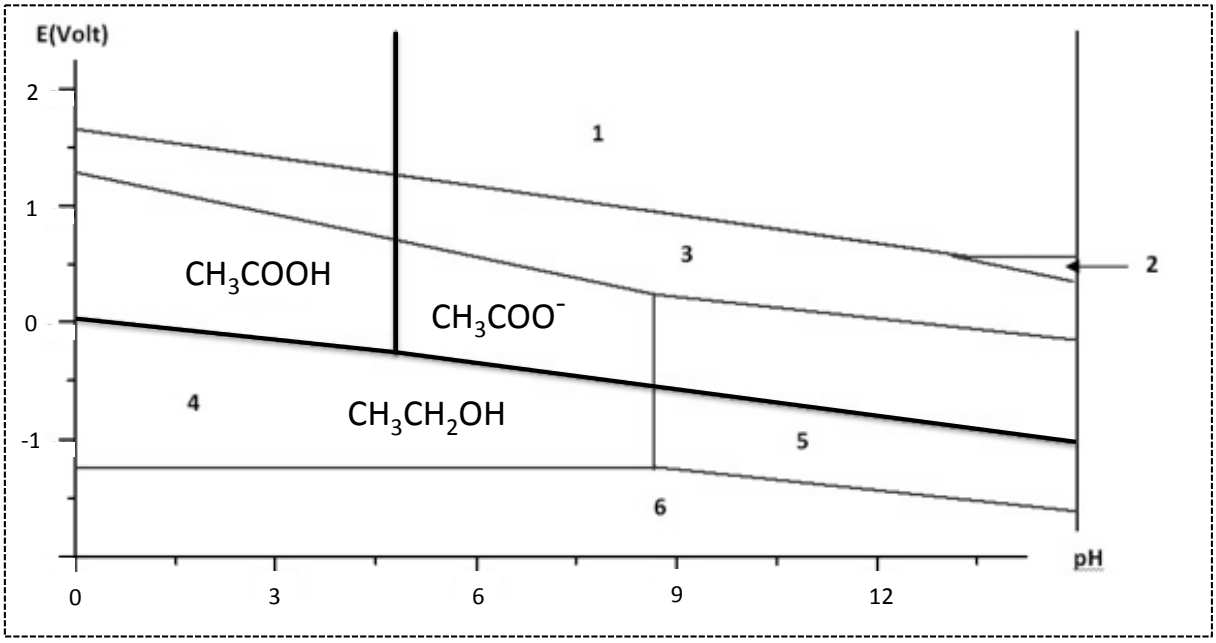
**4-** Ecrire l'équation bilan de la réaction (notée (2)). Pourquoi dit-on que le bioéthanol est un carburant propre alors que sa combustion produit des gaz à effet de serre ?

**5-** Calculer grâce à l'expérience de calorimétrie l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K.

**6-** Calculer grâce aux données fournies en annexe l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K. Conclure.

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

- *Concentration totale en espèce dissoute : $C = 10^{-2}$ mol.$L^{-1}$.*
- *On considérera qu'il y a égalité des concentrations aux frontières séparant deux espèces en solution.*




**7-** Associer aux différents domaines du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse les espèces solides Mn, $MnO_2$ et $Mn(OH)_2$ ainsi que les ions en solution $Mn^{2+}$, $MnO_4^-$ et $MnO_4^{2-}$. Justifier. On précisera pour chaque espèce du manganèse son degré d'oxydation.

**8-** Déterminer l'équation de la frontière verticale séparant l'espèce 4 de l'espèce 5.

**9-** 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 $CH_3CH_2OH$.

**10-** En utilisant le graphique, déterminer le potentiel standard du couple $MnO_2/Mn^{2+}$.

**11-** 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 suivant.*

*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.*

**12-** Décrire un protocole pour l'étape de dilution en précisant la verrerie et le matériel utilisé.

**13-** Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu entre l'éthanol et $MnO_4^-$ en milieu acide.

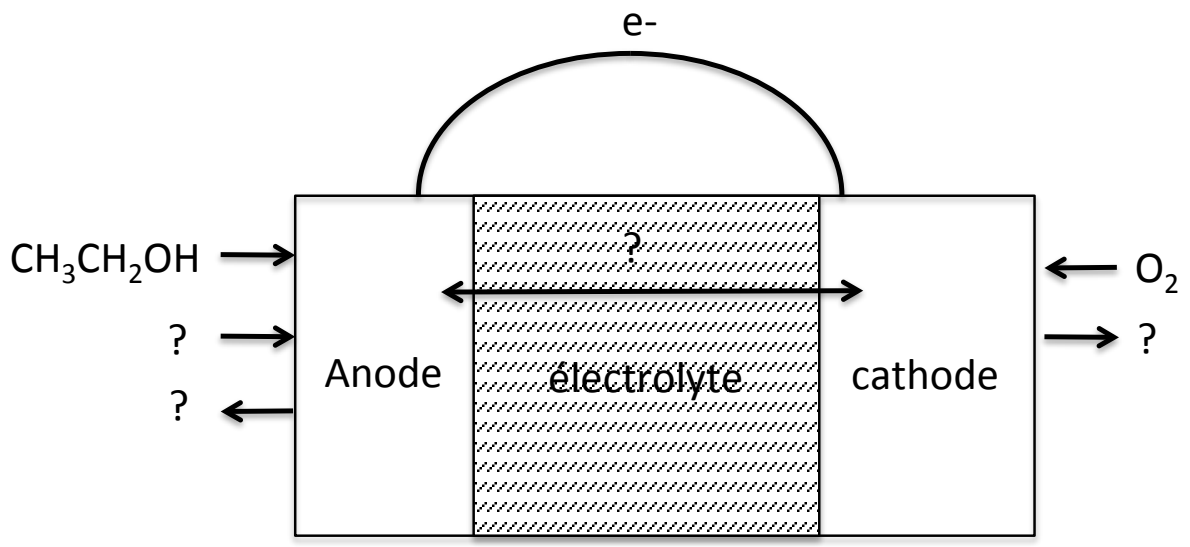
**14-** Ecrire l'équation de la réaction de dosage entre $Fe^{2+}$ et $MnO_4^-$ en milieu acide.

**15-** Pourquoi ne dose-t-on pas directement l'éthanol par $MnO_4^-$ ?

**16-** Sachant que $V_E = 10{,}0$ mL, calculer la quantité d'éthanol $n_2$ contenue dans la solution $S_2$. En déduire la concentration $C_1$ en éthanol de la solution $S_1$.

**17-** A l'aide du diagramme potentiel-pH, expliquer pourquoi on doit rajouter de l'acide sulfurique concentré dans le mélange pour réaliser la 3ème étape. Comment peut-on s'assurer que la réaction d'oxydation de l'éthanol par les ions permanganate est bien possible grâce à ce diagramme ?

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




**18-** Sachant que l'équation bilan est la même que celle de la combustion de l'éthanol dans l'air, 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.

**19-** Commenter succinctement les avantages et inconvénients pratiques de cette pile.

**20-** Ecrire les demi-équations à chaque électrode.

**21-** Calculer la tension à vide standard de la pile.

*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.*

**22-** Situer le Rhodium dans la classification périodique (ligne et colonne).

**23-** Le Rhodium métallique cristallise selon la structure cubique à face centrée. Sachant que sa masse volumique est d'environ 12,4 g/cm$^3$, en déduire le rayon atomique de l'élément Rh.

**Données :**

Numéros atomiques : Z(Mn)=25, Z(Rh)=45
Masses molaires :
M(Rh)= 103 g.mol$^{-1}$ , M(C) = 12 g.mol$^{-1}$ ; M(O) = 16 g.mol$^{-1}$ ; M(H) = 1,0 g.mol$^{-1}$
Constante d'Avogadro : $N_A$= 6,0.10$^{23}$ mol$^{-1}$.
Constante des gaz parfaits :R= 8,3 J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$
Constante de Faraday : F= 96500 C.mol$^{-1}$
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$

**Enthalpies standard de formation, entropies standard et capacités calorifiques molaires standard (à 298 K):**

| | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $S_m^\circ$ (J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$) | $C_{Pm}^0$(J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $C_2H_5OH(g)$ | -235 | 283 | - |
| $C_2H_5OH(l)$ | -277 | 161 | 112 |
| $O_2(g)$ | 0 | 205 | 29 |
| $N_2(g)$ | - | - | 29 |
| $CO_2(g)$ | -394 | 214 | 37 |
| $H_2O(g)$ | -242 | 189 | 34 |
| $H_2O(l)$ | -286 | 70 | 75 |

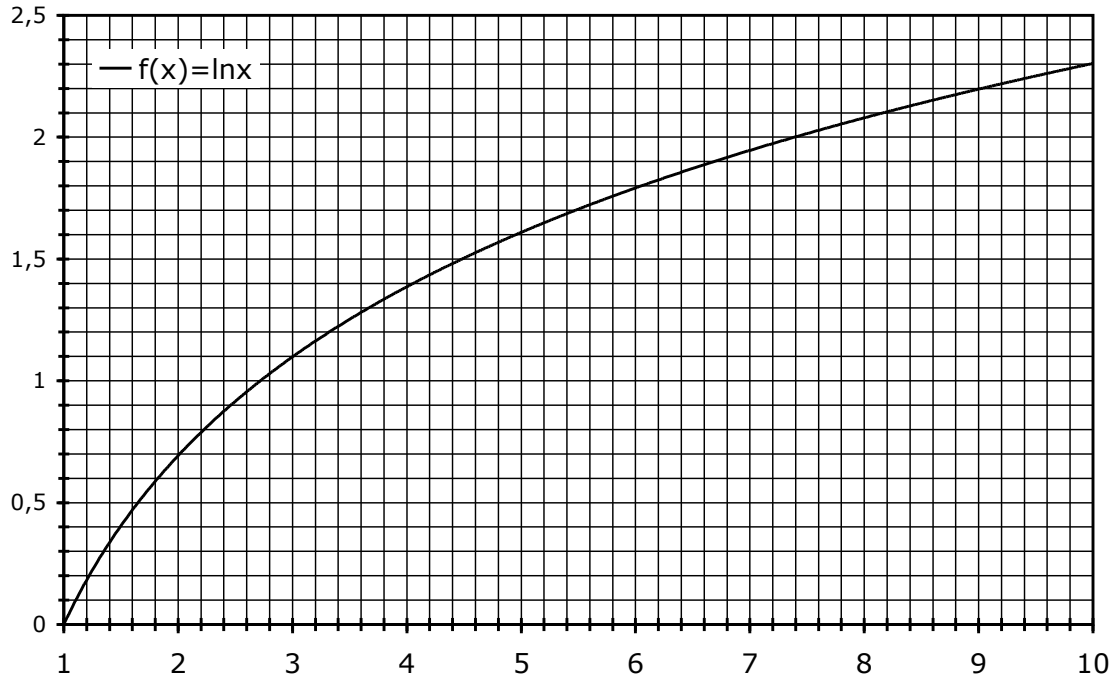
**Enthalpie standard de combustion du glucose** :

$C_6H_{12}O_{6(s)} + 6\ O_{2(g)} \rightarrow 6\ CO_{2(g)} + 6\ H_2O_{(g)}$ $\quad \Delta_{comb}H° = -2816$ kJ.mol$^{-1}$

$pK_S(Mn(OH)_2) = 12{,}7$ à 25°C
Constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$
$pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4{,}8$ à 25°C

Potentiels redox standards à pH = 0 et à 25°C :
$E°(CH_3COOH/CH_3CH_2OH) = 0{,}037$ V
$E°(O_2/H_2O) = 1{,}23$ V

Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\quad \sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$




**FIN DE L'ENONCE**

# Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

## Chapitres liés à ce sujet

- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Interactions entre entités, solvants et propriétés physiques
- Diagrammes potentiel-pH
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Titrages et dosages
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile

## Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

**prepahelp.com/#essai**

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/mines/psi