PROBLEME DE REVISION N°4

CHIMIE

PARTIE 1 : Elaboration du Lithium (Mines PSI 2015 extrait)

Document 3 : Extrait des « Techniques de l'ingénieur »

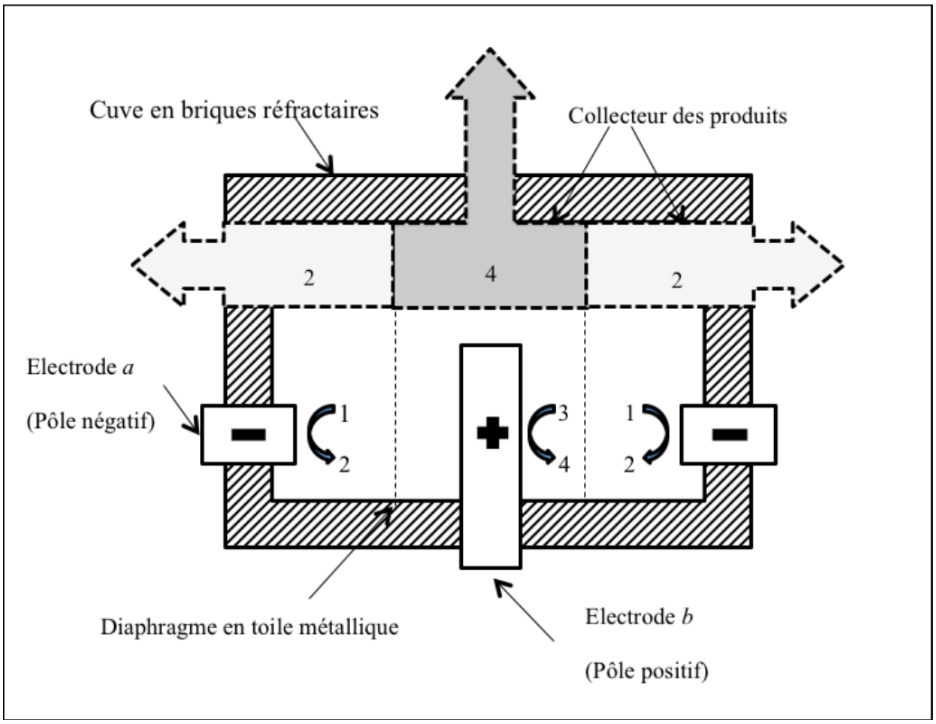
« Le lithium métal est obtenu par électrolyse ignée de son chlorure. […]. L'électrolyse s'effectue dans une cellule de type Down comparable à la cellule produisant le sodium. Cette cellule comprend :

- une cuve en acier revêtue entièrement de briques réfractaires et calorifugées ;
- quatre anodes en graphite dont une seule est représentée sur le schéma ;
- une cathode annulaire entourant les anodes ;
- quatre diaphragmes en toile métallique situés entre les électrodes pour empêcher la recombinaison entre le lithium et le dichlore ;
- un collecteur, une sorte de cloche portant les diaphragmes, placé au dessus des anodes, qui recueille séparément le lithium et le dichlore.

Le chlorure de lithium est alimenté en continu dans la cellule ; le débit est réglé de sorte que le niveau reste constant. […].

Dans les cellules les plus récentes, les conditions d'électrolyse sont les suivantes : pour une densité de courant de 6 à 7 $kA.m^{-2}$, la tension est de l'ordre de 6 à 7,5 V. […].
Une cellule d'électrolyse produit 275 kg de lithium et 1400 kg de dichlore par jour et la consommation électrique est de 30 à 35 $kWh.kg^{-1}$ de lithium.

Schéma simplifié de l'électrolyseur :



En complément d'information, une électrolyse ignée signifie que le chlorure de lithium est électrolysé sous forme de sel fondu, la température d'électrolyse étant comprise entre 400 et 460 °C. Le lithium métal est également obtenu à l'état liquide. Le milieu dans l'électrolyseur est parfaitement anhydre. On considérera le chlorure de lithium comme étant totalement dissocié (Li^+,Cl^-) à la température d'électrolyse. La densité de courant indiquée est donnée pour l'électrode où apparaît le lithium. La consommation électrique indiquée prend en compte le fonctionnement de l'électrolyse et le chauffage de la cellule.

18- Déterminer, en justifiant, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de la réaction d'électrolyse.

19- Nommer les espèces chimiques ***1*** à ***4*** et affecter les termes d'anode et de cathode aux électrodes ***a*** et ***b.***

20- Estimer la tension minimale d'électrolyse. Quel phénomène explique l'écart entre la valeur calculée et la valeur indiquée dans le *document 3* ?

21- Vérifier que les masses de lithium et de dichlore obtenues, indiquées dans le *document 3*, sont bien cohérentes entre elles.

22- Déterminer la valeur de la surface de l'électrode où apparaît le lithium. On supposera un rendement d'électrolyse de 100%, c'est-à-dire que tous les électrons échangés servent à la réaction.

23- Montrer que les données du *document 3* permettent de retrouver par calcul une valeur légèrement sous-estimée de la consommation électrique. Comment interpréter l'écart entre la valeur calculée et la valeur indiquée dans le *document 3* ?

Données :

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 : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$

Masses molaires : H : 1,0 g.mol^{-1} ; C : 12,0 g.mol^{-1} ; O : 16,0 g.mol^{-1} ; Cl : 35,5 g.mol^{-1} ; Li : 6,9 g.mol^{-1}
H_2SO_4 : 98 g.mol^{-1}
Densité d'une solution d'acide sulfurique à 93% en masse : ≈ 2

Produit de solubilité à 25°C : $Al(OH)_{3(s)}$: $K_s \approx 10^{-33}$

Potentiels standard à 25°C et pH = 0 :
$Li^+_{(aq)}/Li_{(s)}$: - 3,0 V $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$: 0,0 V $Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)}$: 1,4 V
Dans un souci de simplification, on utilisera ces valeurs de potentiel sur l'ensemble du sujet quelles que soient les phases des espèces et la température.

PARTIE 2 : Etude cinétique de la synthèse du dibrome (Mines PSI 2012 extrait)

Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium ($NaBrO_3$) et du bromure de sodium (NaBr). L'équation de la réaction est la suivante :

$$BrO_3^-{}_{(aq)} + 5\ Br^-_{(aq)} + 6\ H_3O^+ = 3\ Br_{2(aq)} + 9\ H_2O_{(l)} \qquad \textbf{(I)}$$

L'étude cinétique de la réaction ***(I)*** *montre que la réaction admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer ces ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.*

On notera respectivement a, b et c les ordres partiels des espèces $BrO_3^-{}_{(aq)}$, $Br^-_{(aq)}$ et H_3O^+, et k la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

1- A quel type de réaction appartient (**I**) ? Exprimer la vitesse volumique, *r*, de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

Une première expérience est réalisée à 0°C à partir des concentrations initiales suivantes :

$[BrO_3^-]_0 = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $[Br^-]_0 = 1{,}4.\ 10^{-1}$ mol.L^{-1} ; $[H_3O^+]_0 = 1{,}0.\ 10^{-1}$ mol.L^{-1}

L'évolution de la concentration en ions BrO_3^- (que l'on notera C par commodité) en fonction du temps est représentée sur la ***figure 3****.*

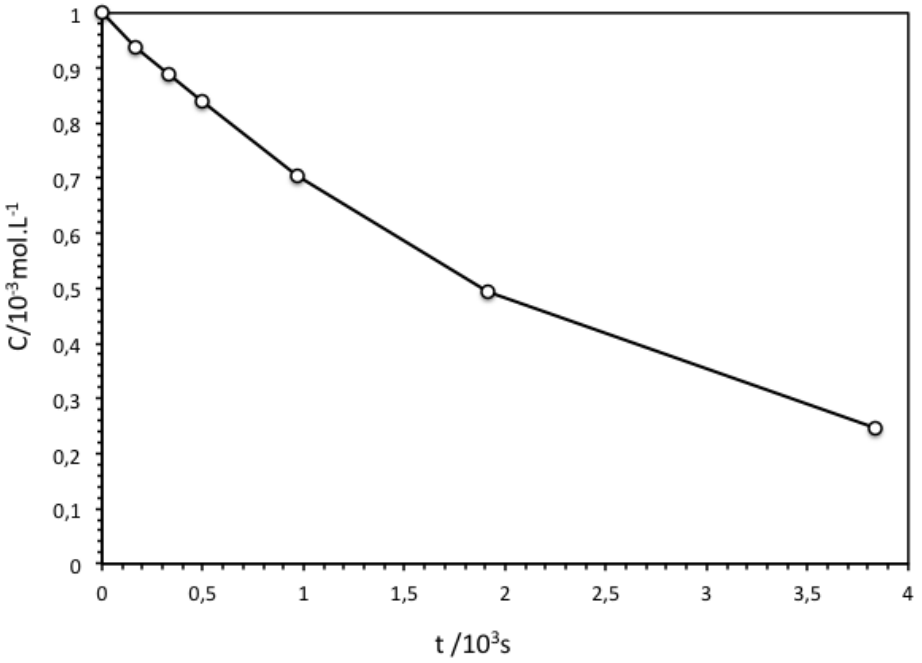


Figure 3 : Evolution de la concentration en ions bromate (mmol.L^{-1}) en fonction du temps (10^{3}s)

2- Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?

3- Définir et déterminer le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.

4- Rappeler la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.

5- En vous servant des figures 4 et 5 ci-après, en déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

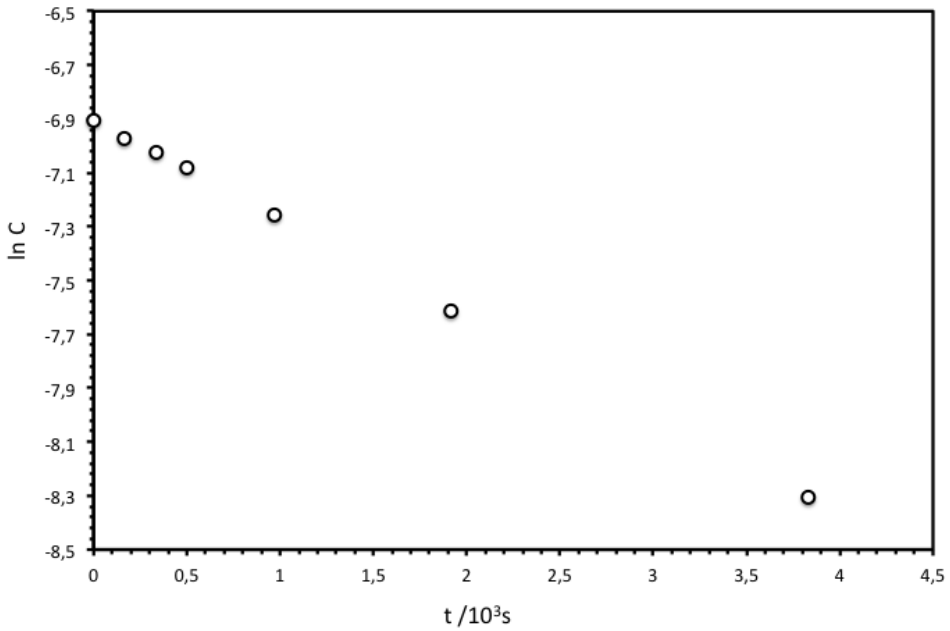


Figure 4 : Evolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^{3}s).

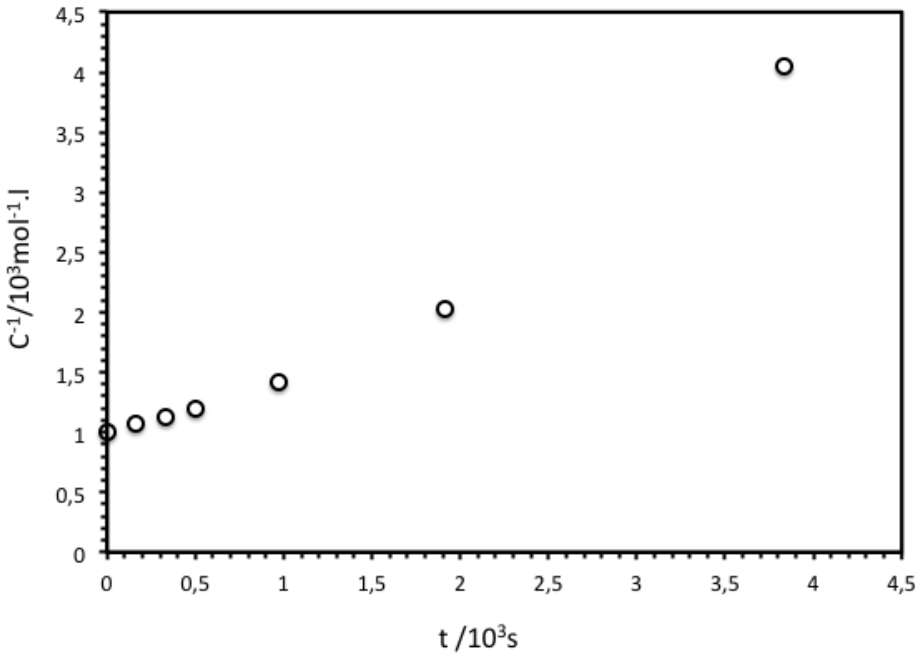


Figure 5 : Evolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3s).

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0°C pour une même concentration initiale en ions bromate $[BrO_3^-]_0 = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Expériences	$[Br^-]_0$ (mol.L^{-1})	$[H_3O^+]_0$ (mol.L^{-1})	Vitesse initiale (mol.L^{-1}.s^{-1})
N°1	0,10	0,10	$4{,}1.10^{-5}$
N°2	0,15	0,10	$6{,}2.10^{-5}$
N°3	0,10	0,20	$16{,}4.10^{-5}$

6- Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+.

7- Calculer la constante de vitesse k de la réaction. Préciser clairement son unité.

PARTIE 3 : Le bioéthanol (Mines PSI 2018)

Les données se trouvent en page 8

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.

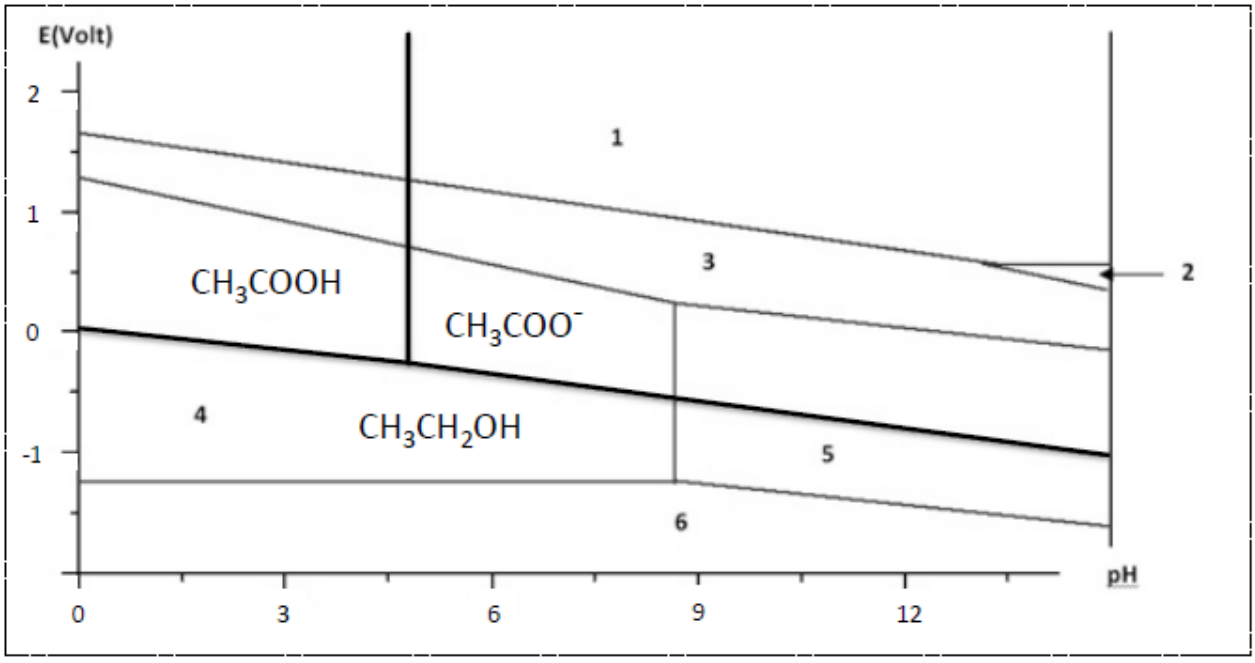
4- Ecrire l'équation bilan de la réaction (notée (2)). Pourquoi dit-on que le bioéthanol est un carburant propre alors que sa combustion produit des gaz à effet de serre ?

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.

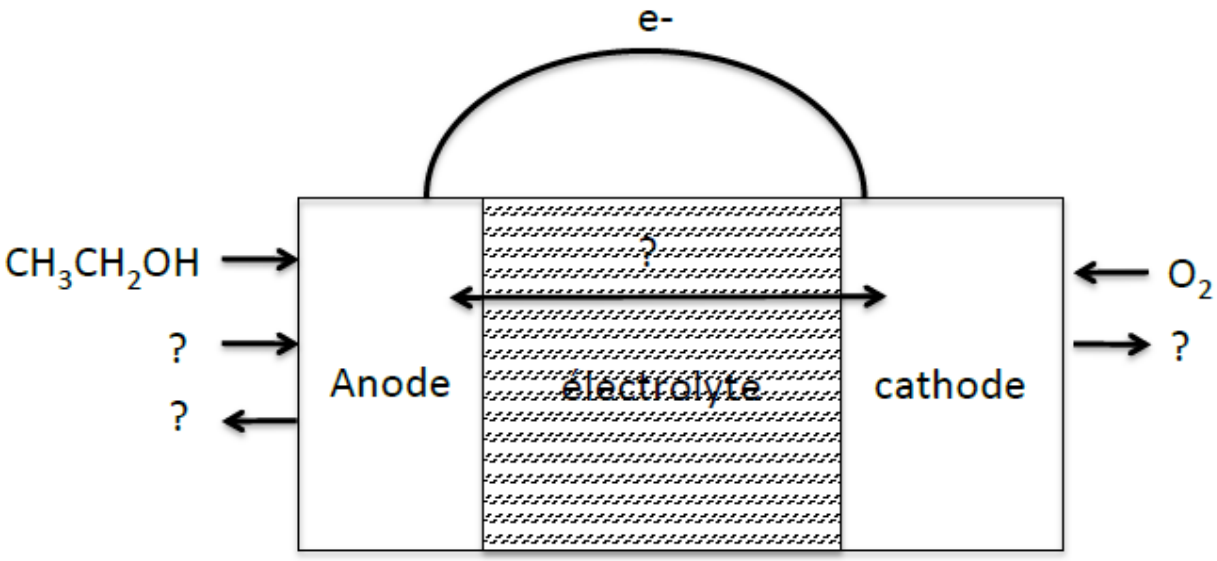
14- Ecrire l'équation de la réaction de dosage entre Fe^{2+} et MnO_4^- en milieu acide.

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- Calculer la tension à vide de cette 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.

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

21- 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° (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 :

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