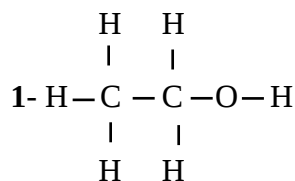


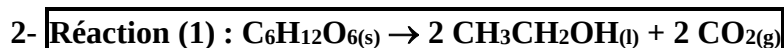
PROBLEME DE REVISION N°4

Corrigé de la partie III



L'eau et l'éthanol sont miscibles car liés entre eux par liaison H.

L'essence et l'éthanol sont eux peu miscibles, car les hydrocarbures constituant l'essence sont apolaires et l'éthanol est une molécule polaire : le mélange essence-éthanol est donc hétérogène.



3- On utilise la loi de Hess et les données à 298 K :

- La réaction de combustion du glucose nous permet d'abord de déterminer la valeur de

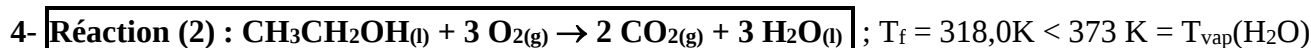
$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) :$$

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) - 6 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) = -\Delta_{\text{comb}} H^\circ - 6 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_1^\circ(298\text{K}) = -\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -342 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H_1^\circ(298\text{K}) = -342 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$: la réaction (1) est exothermique.



Le bioéthanol est un carburant dit "propre", car il est issu de sources végétales renouvelables (biomasse).

5- Combustion complète de n_{eth} d'éthanol dans l'air, dans une combustion adiabatique monobare (température de flamme) :

Transformation adiabatique : $Q = 0$ et à P cste : $Q = \Delta H$

H étant une fonction d'état, ΔH est indépendant du « chemin suivi » entre l'état initial (EI) et l'état final (EF). On imagine "un autre chemin" entre EI et EF que le chemin réel avec deux étapes successives 1 et 2, et on écrit : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$, avec :

ΔH_1 : associé uniquement à la réaction chimique totale et à température constante ; $\Delta H_1 = n_{\text{eth}} \Delta_r H_2^\circ$

ΔH_2 : associé uniquement à l'échauffement des produits formés par (2), $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, de l'eau présente dans le calorimètre et de l'azote de l'air.

Or, $n_{\text{eth}} = \frac{m}{M_{\text{eth}}} = \frac{3}{46} = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$; $n_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ mol}$; soit :

$$Q = 0 = \Delta H = n_{\text{eth}} \Delta_r H_2^\circ + 2n_{\text{eth}} C_{Pm}^\circ(\text{CO}_2) \Delta T + \left[3n_{\text{eth}} + \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} \right] C_{Pm}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \Delta T + 12n_{\text{eth}} C_{Pm}^\circ(\text{N}_2) \Delta T$$

$$\Delta_r H_2^\circ = -\Delta T \left[2 C_{Pm}^\circ(\text{CO}_2) + \left(3 + \frac{m_{\text{eau}}}{n_{\text{eth}} M_{\text{eau}}} \right) C_{Pm}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + 12 C_{Pm}^\circ(\text{N}_2) \right] = -20 [(2 \times 37) + (857 \times 75) + (12 \times 29)]$$

$\Delta_r H_2^\circ = -1294 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

6- Loi de Hess

$$\Delta_r H_2^\circ(298K) = - \Delta_f H^\circ(CH_3CH_2OH_{(l)}) - 3 \Delta_f H^\circ(O_{2(g)}) + 2 \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) + 3 \Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)})$$

$$\Delta_r H_2^\circ(298K) = - 1369 \text{ kJ/mol. Le résultat est cohérent avec le précédent (5 % d'écart).}$$

7- no de l'élément Mn

VII	MnO ₄ ⁻	→ domaine 1
VI	MnO ₄ ²⁻	→ domaine 2
IV	MnO _{2(s)}	→ domaine 3
II	Mn ²⁺ , Mn(OH) _{2(s)}	→ domaines 4 et 5
0	Mn _(s)	→ domaine 6

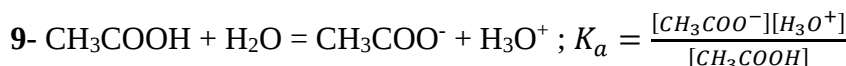


En limite d'apparition du solide, $[Mn^{2+}] = C$ et $[OH^-] = \frac{K_s}{C} = \frac{10^{-12,7}}{10^{-2}} = 10^{-10,7} \text{ mol. L}^{-1}$

pOH = 10,7 et pH = 14 – pOH = 8,7.

Équation de la frontière verticale entre les espèces 4 et 5 : pH = 8,7.

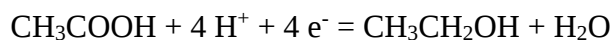
C'est bien ce qu'on lit sur le diagramme.



Sur la frontière entre les deux espèces, les $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$, donc $K_a = [H_3O^+]$.

Équation de la frontière verticale entre CH₃COOH et CH₃COO⁻ : pH = 4,8.

Là aussi, c'est bien ce qu'on lit sur le diagramme.



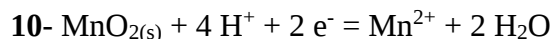
La relation de Nernst donne :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[CH_3COOH][H^+]^4}{[CH_3CH_2OH]} \right) = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3CH_2OH]} \right) - 0,06pH$$

Sur la frontière $[CH_3COOH] = [CH_3CH_2OH]$.

Équation de la frontière verticale entre CH₃COOH et CH₃CH₂OH : E = 0,037 – 0,06 pH.

Le résultat est de nouveau cohérent avec le diagramme.



La relation de Nernst donne :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]} \right) = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log(10^{-2}) - 0,12pH.$$

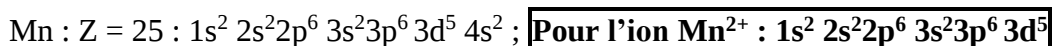
La lecture du E à pH = 0 sur le graphique nous donne la possibilité de calculer E° :

$$E^\circ = E(pH = 0) - 0,06 = 1,3 - 0,06 ; \boxed{E^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) = 1,24 \text{ V}}$$

11- La configuration électronique s'obtient en utilisant les règles de Pauli, Klechkowski et Hund.

Principe d'exclusion de Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques.

Règle de Klechkowski : le remplissage des orbitales atomiques se fait par énergie croissante, soit par (n+ℓ) croissant, ou par n croissant pour deux mêmes valeurs de (n+ℓ).



R : la règle de Hund n'est pas nécessaire ici ; redonnons là quand même...

Règle de Hund : pour des OA de même énergie, les électrons en occupent le maximum avec des spins parallèles, avant de s'apparier avec des spins antiparallèles.

12- Matériel :

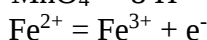
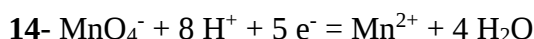
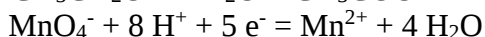
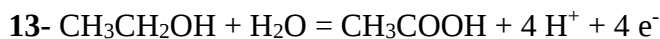
- Pipette jaugée de 5 mL
- Propipette
- Fiole jaugée de 50 mL
- Solution S₁ et eau distillée

Rincer la pipette et la fiole jaugée à l'eau distillée.

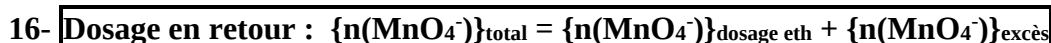
Pipeter 5 mL de S₁ et les placer dans la fiole jaugée.

Ajouter de l'eau distillée jusqu'au bas du col de la fiole, mettre le bouchon et agiter. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et agiter à nouveau.

On a donc dilué dix fois : $C_2 = C_1 \frac{5}{50} = \frac{C_1}{10}$



15- On ne dose pas directement l'éthanol par MnO_4^- car la réaction est très lente ; c'est pourquoi il est nécessaire de chauffer, en plaçant "l'ermeneyer dans un cristalliseur rempli d'eau chaude pendant 20 à 30 minutes" (cf. texte).



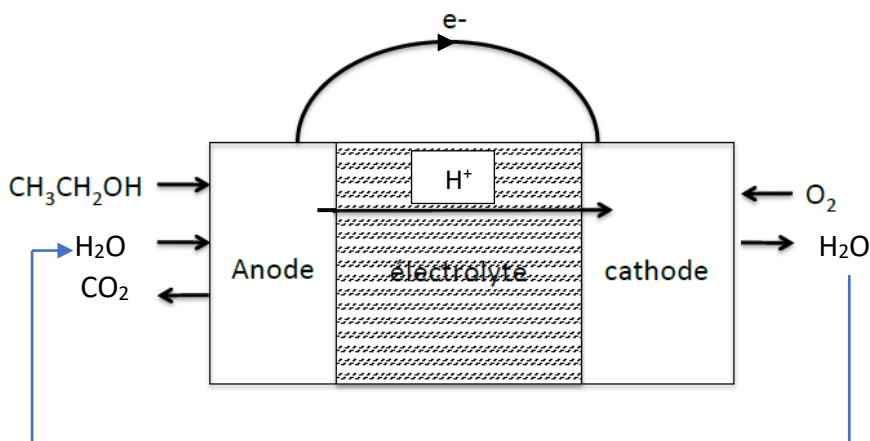
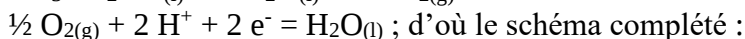
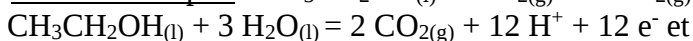
$$C_3 V_3 = \frac{4}{5} C_2 V_2 + \frac{1}{5} C_4 V_E \Rightarrow n_2 = C_2 V_2 = \frac{5}{4} \left(C_3 V_3 - \frac{1}{5} C_4 V_E \right)$$

$$C_1 = 10 C_2 = \frac{25}{2} \left(\frac{C_3 V_3 - \frac{1}{5} C_4 V_E}{V_2} \right) = 3,8 \text{ mol.L}^{-1}.$$

17- On ajoute l'acide sulfurique pour rester dans le domaine de prédominance de Mn^{2+} et éviter la formation de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$.

L'oxydation de l'éthanol par les ions permanganate est bien possible, car les ions MnO_4^- ont un domaine de prédominance situé au-dessus de celui de l'éthanol.

18- Bilan dans la pile : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(l)} + 3 \text{O}_{2(g)} = 2 \text{CO}_{2(g)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ en décomposant en :



19- Équation bilan dans la pile : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(l)} + 3 \text{O}_{2(g)} = 2 \text{CO}_{2(g)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(l)}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -1369 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = -S_m^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(l)}) - 3 S_m^\circ(\text{O}_{2(g)}) + 2 S_m^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 3 S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -138 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Dans l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^\circ(298\text{K}) = \Delta_r H^\circ(298\text{K}) - 298 * \Delta_r S^\circ(298\text{K}) = -1,5.10^6 \text{ J.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r G^\circ(298\text{K}) = -12 F e^\circ$$

On trouve environ 1,15 V.

20- On donne pour Rh : $Z_{\text{Rh}} = 45 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^7 5s^2 = [\text{Kr}] 4d^7 5s^2$

Il est donc dans la 9^{ème} colonne et sur la 5^{ème} ligne.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.kjf-split.hr/periodni/fr/>

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)
La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande.
Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Editor: Michel Dittia

Copyright © 1998-2003 EniG (eni@kf-split.hr)

21- Pour la structure cubique à faces centrées, les atomes de rayon r sont tangents sur la diagonale d'une face : $4r = a\sqrt{2} \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$.

Nombre d'atomes par maille : $N = \left(8 * \frac{1}{8}\right) + \left(6 * \frac{1}{2}\right)$ soit 4 atomes/maille. Soit : $\rho = \frac{m}{V} = N \frac{M(\text{Rh})}{a^3 N_a}$ et en remplaçant a par son expression en fonction de r , on obtient $r = 135 \text{ pm}$ environ.

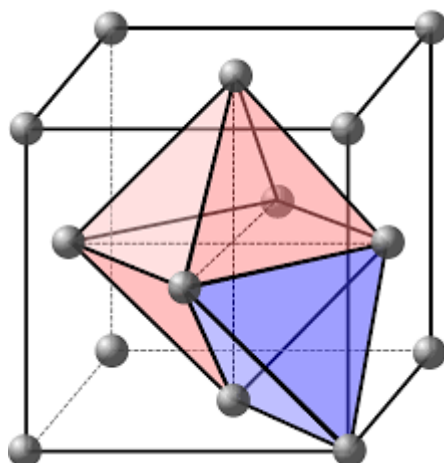


Schéma d'une structure cfc avec un site O et un site T