

DM1 – Chimie des solutions – Diagrammes E-pH A rendre lors du 1^{er} cours de chimie

Lors de la rédaction de votre devoir maison, au besoin servez-vous de vos notes de cours et soignez la rédaction : Toute réponse doit être un minimum justifiée, vérifiez l'ordre de grandeur de votre réponse, encadrez vos réponses Ce devoir reprend en grande partie, une épreuve de concours 2018.

PARTIE 1 : LE BIOETHANOL

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.

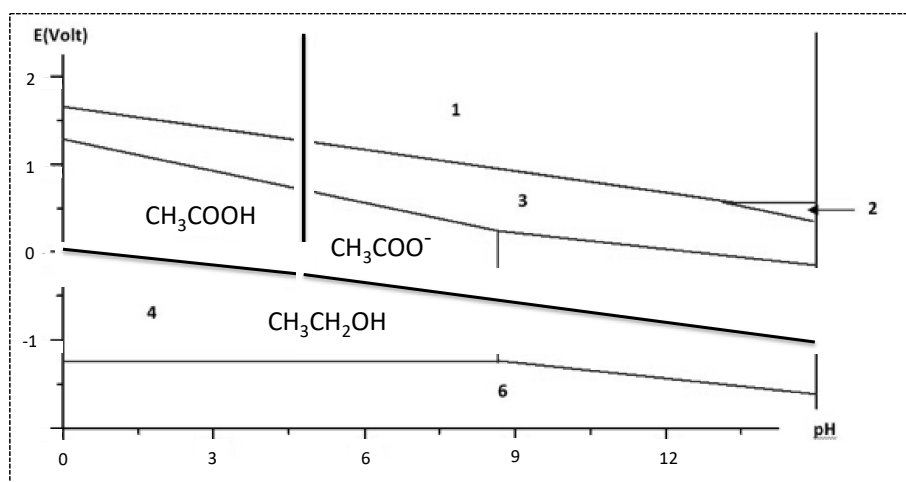
Les biocarburants de seconde génération sont issus de sources ligno-cellulosiques (bois, feuilles, pailles). Afin de fabriquer le biocarburant, la cellulose contenue dans ces végétaux est tout d'abord séparée de la lignine et de l'hémicellulose par cuisson acide puis par explosion à la vapeur. La cellulose, 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.

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.

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



3. Associer aux différents domaines du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse les espèces solides Mn, MnO₂ et Mn(OH)₂ ainsi que les ions en solution Mn²⁺, MnO₄⁻ et MnO₄²⁻. Justifier. On précisera pour chaque espèce du manganèse son degré d'oxydation.
4. Déterminer l'équation de la frontière verticale séparant l'espèce 4 de l'espèce 5.
5. Donner (en justifiant) l'équation de la frontière verticale séparant CH₃COOH et CH₃COO⁻ ainsi que celle de la frontière séparant CH₃COOH et CH₃CH₂OH.
6. En utilisant le graphique, déterminer le potentiel standard du couple MnO₂/Mn²⁺.
7. En justifiant, donner la configuration électronique de l'ion Mn²⁺.

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

1^{ère} 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 S₁ de concentration molaire C₁ en éthanol. Cette solution contient a priori tout l'éthanol provenant du biocarburant.

2^{ème} étape : Préparation de la solution à titrer

La solution S₁ étant trop concentrée, il est nécessaire de réaliser une dilution. On veut obtenir 50 mL de solution S₂ de concentration C₂ = C₁/10.

3^{ème} étape : Oxydation de l'éthanol

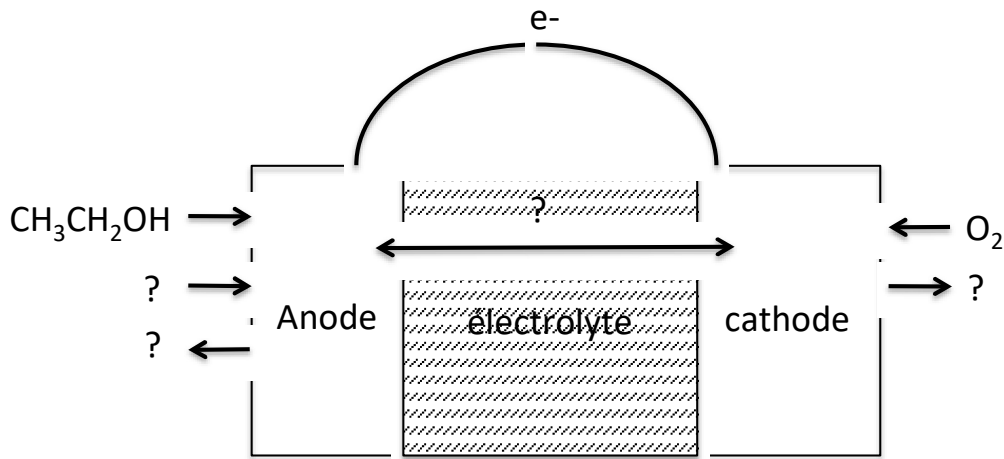
Dans un erlenmeyer, introduire : précisément V₃ = 100 mL de solution de permanganate de potassium de concentration C₃ = 1,0.10⁻² mol.L⁻¹, un volume V₂ = 2,00 mL de S₂ prélevé à la pipette jaugée, environ 2 mL d'acide sulfurique concentré manipulé avec précaution. Boucher l'erlenmeyer puis le fixer dans un cristalliseur rempli d'eau chaude et laisser pendant 20 à 30 minutes.

4^{ème} étape : Dosage de l'excès d'ions MnO₄⁻ dans la solution

Doser le contenu de l'erlenmeyer par une solution contenant des ions Fe²⁺ de concentration C₄ = 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 MnO₂ qui se forme pendant la réaction.

8. Décrire un protocole pour l'étape de dilution en précisant la verrerie et le matériel utilisé.
9. Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu entre l'éthanol et MnO₄⁻ en milieu acide.
10. Ecrire l'équation de la réaction de dosage entre Fe²⁺ et MnO₄⁻ en milieu acide.
11. Pourquoi ne dose-t-on pas directement l'éthanol par MnO₄⁻ ?
12. Sachant que V_E = 10,0 mL, calculer la quantité d'éthanol n₂ contenue dans la solution S₂. En déduire la concentration C₁ en éthanol de la solution S₁.
13. A l'aide du diagramme potentiel-pH, expliquer pourquoi on doit rajouter de l'acide sulfurique concentré dans le mélange pour réaliser la 3^{ème} 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:



14. 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.
15. Commenter succinctement les avantages et inconvénients pratiques de cette pile.
16. Ecrire les demi-équations à chaque électrode.
17. 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.

18. Situer le Rhodium dans la classification périodique (ligne et colonne).
19. Le Rhodium métallique cristallise selon la structure cubique à face centrée. Sachant que sa masse volumique est d'environ $12,4 \text{ g/cm}^3$, en déduire le rayon atomique de l'élément Rh.

Données :

Numéros atomiques : $Z(\text{Mn})=25$, $Z(\text{Rh})=45$

Masses molaires :

$M(\text{Rh})= 103 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A= 6,0.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R= 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $F= 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

$\text{p}K_S(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,7$ à 25°C

Constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$

$\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ à 25°C

Potentiers redox standards à $\text{pH} = 0$ et à 25°C :

$E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,037 \text{ V}$

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

PARTIE 2 : L'EAU DE JAVEL

L'eau de Javel est une solution liquide oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant et comme décolorant. Mais son utilisation pose des problèmes de pollution. L'eau de Javel contient du chlore qui, libéré tout au long de la production, de l'utilisation puis de son rejet avec les eaux domestiques, peut être très préjudiciable à l'environnement. Une fois dans l'air, le chlore peut réagir avec d'autres molécules organiques et se convertir en organochlorés, particulièrement toxiques et persistants dans notre environnement. Nous verrons dans ce sujet quelles alternatives ont été trouvées.

Toutes les parties sont indépendantes.

1. Préparation de l'eau de Javel :

On donne en annexe 1 le diagramme E-pH du chlore pour une concentration de tracé égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Les seules espèces à considérer sont HClO , ClO^- , Cl_2 et Cl^- en solution aqueuse.

Données à 298 K et à pH = 0 : $E^\circ_1(\text{Cl}_{2(\text{aq})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 1,4 \text{ V}$; $E^\circ_2(\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{Cl}_{2(\text{aq})}) = 1,6 \text{ V}$.

$$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$$

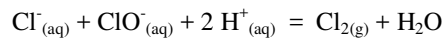
1. Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore.
2. On considère une solution de dichlore. Que se passe-t-il si on augmente le pH jusqu'à une valeur comprise entre pH_A et pH_B ? Ecrire une équation pour la réaction correspondante.
3. Donner la pente de la droite (AB).
4. Déterminer le pK_a du couple $\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{ClO}^-_{(\text{aq})}$.
5. Déterminer le potentiel standard E°_3 du couple $\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium ; elle est préparée par la réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium (NaOH).

6. Ecrire une équation de réaction de formation de l'eau de Javel.
7. Que se passe-t-il si on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ? Quel est le gaz toxique qui se dégage ? Que pouvez-vous en conclure ?

2. Dosage indirect de l'eau de Javel :

L'eau de Javel est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume, exprimé en litre et mesuré à 0°C sous $1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ de dichlore que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant l'équation :



On souhaite dans cette partie vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de Javel présenté en annexe 2.

On part de la solution commerciale que l'on dilue dix fois. Soit S_0 la solution obtenue.

Principe du dosage :

Lors du dosage indirect, on ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et iodure I^- , est ensuite dosé par des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

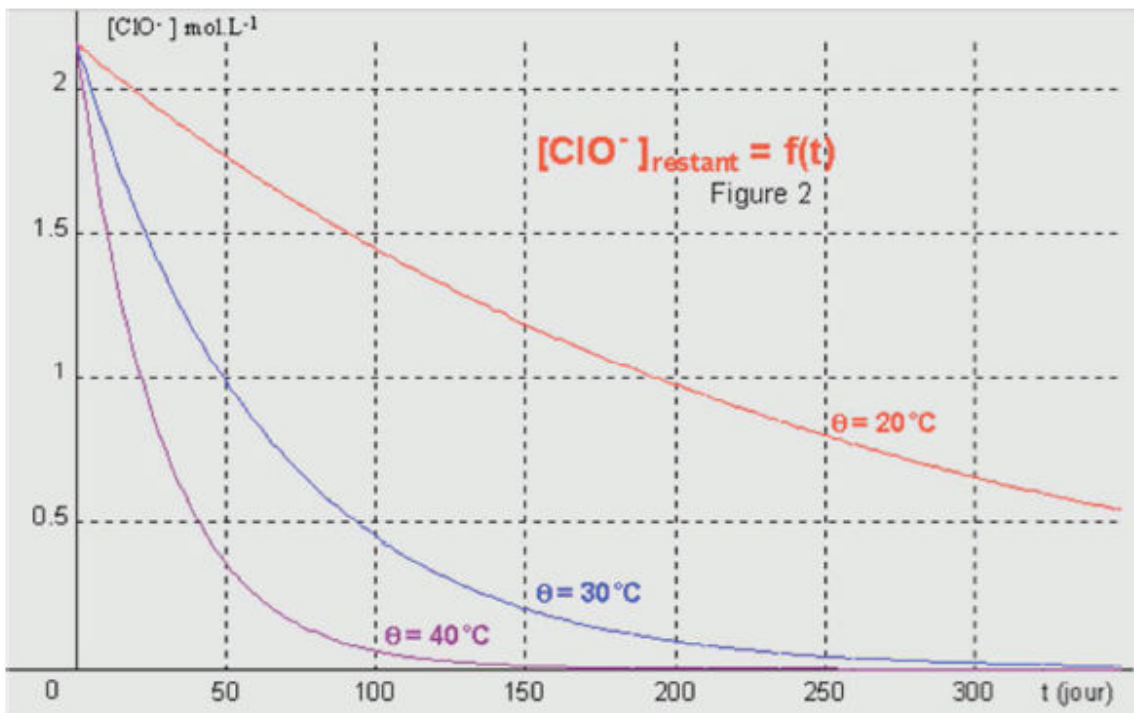
Données : $E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 1,4 \text{ V}$; $E^\circ(\text{ClO}^-_{(\text{aq})} / \text{Cl}_{2(\text{g})}) = 2,0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}) = 0,1 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}) = 0,5 \text{ V}$

$R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Protocole expérimental du dosage :

Pour effectuer ce dosage, on introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer $V_0 = 10,0$ mL de solution S_0 , $V_1 = 20$ mL de la solution de iodure de potassium de concentration $c_1 = 0,10$ mol.L⁻¹ et 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à 5 mol.L⁻¹. On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $c_2 = 0,15$ mol.L⁻¹, en ajoutant 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent $V_E = 20$ mL.

8. Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est-il très important ?
9. Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$.
10. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans le bécher avant le dosage. Justifier le fait que cette réaction est quasi-totale.
11. En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode présent dans l'erlenmeyer et les quantités de matière des réactifs. On rappelle que les ions iodure ont été introduits en excès.
12. Ecrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate.
13. Calculer la quantité de matière de diiode présent dans les 10 mL de la solution S_0 puis celle des ions hypochlorite ClO^- .
14. En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de Javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée sur l'étiquette (annexe 2).
15. La figure ci-dessous représente les courbes donnant l'évolution en fonction du temps de la concentration en ions hypochlorite pour trois températures 20 °C, 30 °C et 40 °C. Justifier à l'aide de ces graphes la recommandation faite par le fabricant (annexe 2).

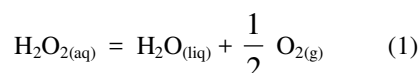


16. Quel est le nom de la loi montrant que la température est un facteur cinétique. Donner son expression et définir les différents termes.
17. A votre avis, la conservation d'une solution d'eau de Javel diluée est-elle meilleure que celle d'une solution commerciale ? Justifier votre réponse.

3. Le percarbonate de sodium : une alternative à l'eau de Javel :

Le percarbonate de sodium de formule $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ est un agent blanchissant oxygéné. Il se décompose dans l'eau pour donner de l'eau oxygénée et du carbonate de sodium. Le carbonate de sodium augmente le pH, ce qui améliore l'efficacité des agents détergents. L'eau oxygénée est un agent blanchissant efficace grâce à ses propriétés oxydantes. Contrairement à l'eau de Javel, le percarbonate de sodium n'est pas nocif pour l'environnement et il possède également des propriétés désinfectantes et désodorisantes.

L'eau oxygénée utilisée dans le percarbonate de sodium intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$. Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène est capable de réagir sur lui-même (réaction de dismutation) selon l'équation-bilan :



Nous allons dans la suite de cette partie, étudier cette réaction tout d'abord du point de vue thermodynamique puis cinétique.

A température ordinaire, la réaction (1) est une réaction lente. Elle peut cependant être accélérée en utilisant par exemple des ions ferriques, un fil de platine ou de la catalase, enzyme se trouvant dans le sang.

18. Donner la définition d'un catalyseur.
19. Sur quelle grandeur caractéristique de la réaction un catalyseur agit-il ? Réaliser un schéma illustrant le rôle d'un catalyseur.
20. A quel type de catalyse correspond celle réalisée avec le fil de platine ? Justifier votre réponse.

La transformation étudiée dans ce qui suit est catalysée par les ions ferriques. On mélange 10,0 mL de la solution commerciale d'eau oxygénée avec 85 mL d'eau. A l'instant $t = 0$ s, on introduit dans le système 5 mL d'une solution de chlorure de fer III.

Au bout d'un temps déterminé, on prélève 10,0 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher d'eau glacée. On titre alors le contenu du bécher par une solution de permanganate de potassium afin de déterminer la concentration en eau oxygénée se trouvant dans le milieu réactionnel. La température est maintenue constante.

On obtient les résultats suivants :

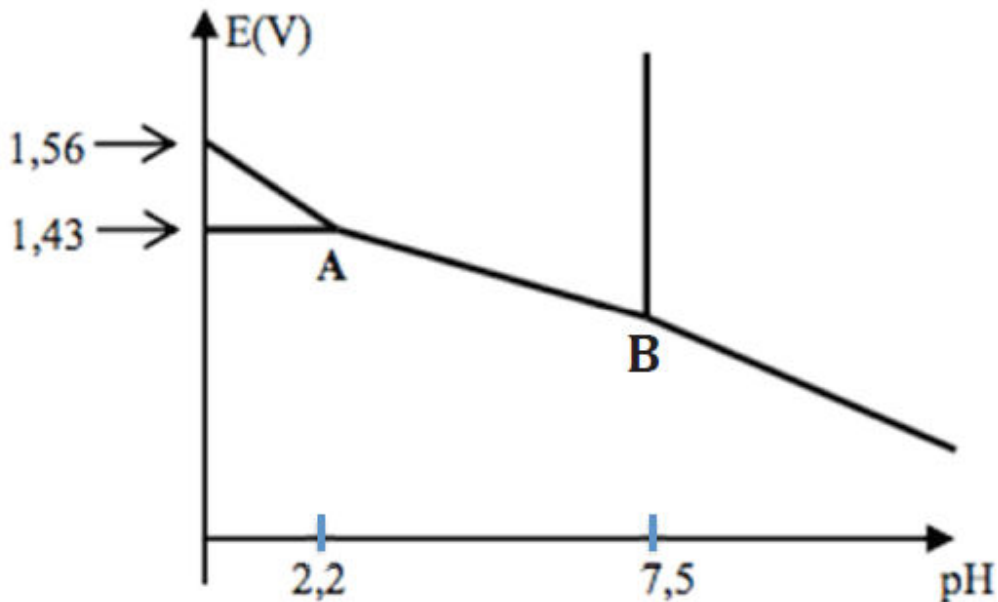
t (min)	0	5	10	20	30	35
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol.L ⁻¹	$7,30 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$0,90 \times 10^{-2}$
$\ln([\text{H}_2\text{O}_2])$	-2,6	-2,9	-3,2	-3,7	-4,4	-4,7
$1/[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol ⁻¹ .L	13,7	18,9	23,8	41,6	83,3	111,1

21. On suppose que la réaction admet un ordre et que la concentration de peroxyde d'hydrogène est la seule qui intervienne dans la loi de vitesse. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en eau oxygénée.
22. Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.
23. Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.
24. Expliciter la méthode utilisée pour établir l'ordre de la réaction. La mettre en œuvre et en déduire une valeur approchée de la constante de vitesse. Vous pourrez utiliser le papier millimétré fourni en annexe 3.

25. Donner la définition du temps de demi-réaction. Quelle est son expression en fonction de k ? Faire l'application numérique.
26. Expliciter une méthode permettant de déterminer graphiquement ce temps de demi-réaction.
27. Si la réaction avait été réalisée à une température plus élevée, comment auraient évolué la constante de vitesse et le temps de demi-réaction ?

ANNEXES

ANNEXE 1 :



ANNEXE 2 : extrait d'une étiquette d'eau de Javel.

9,6 % de chlore actif au conditionnement. Soit 36° Chl.

Emploi : pour un litre d'eau de Javel, prête à l'emploi, mélanger le contenu de cette dose avec de l'eau dans une bouteille de un litre. Lors de la dilution, ne pas utiliser de flacon ayant contenu des produits alimentaires. A diluer dans les trois mois qui suivent la date de fabrication (dans les deux mois et demi dans les périodes chaudes). A conserver au frais et à l'abri de la lumière et du soleil.
