

## TD de CHIMIE N°6

## EXERCICE 1 : Chimie du plomb (CCINP MP 2017 - extrait)

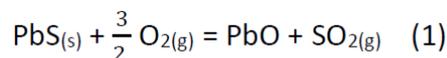
Le plomb peut être obtenu par voie sèche à partir du minerai de sulfure de plomb appelé galène.

Données							
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$							
Masse volumique du plomb solide : $\rho = 11\,350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$							
Températures de fusion sous une pression de 1 bar :							
$T_f(\text{Pb}) = 596 \text{ K}$							
$T_f(\text{PbO}) = 1\,161 \text{ K}$							
Données thermodynamiques à 298 K :							
Composé	Pb(s)	PbO(s)	PbS(s)	O <sub>2</sub> (g)	C(s)	CO <sub>2</sub> (g)	SO <sub>2</sub> (g)
Enthalpie standard de formation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	-219,0	-120,4	0	0	-393,5	-296,8
Entropie molaire standard (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	64,8	66,5	91,2	205,2	5,7	213,8	248,2
Enthalpie standard de fusion du plomb : à 596 K, $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 4,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$							
Enthalpie standard de fusion du monoxyde de plomb PbO : à 1 161 K, $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 11,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$							
Données thermodynamiques à 1 273 K : capacités thermiques molaires isobares en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>							
Composé	PbS (s)	O <sub>2</sub> (g)	PbO (l)	SO <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)		
$C_p^0$	49,5	29,4	45,8	39,9	29,1		
L'hypothèse d'Ellingham sera supposée vérifiée dans toute cette partie							
Les phases solides sont non miscibles.							

La préparation du métal est réalisée actuellement en deux étapes : le grillage du sulfure de plomb suivi de la réduction du monoxyde de plomb.

**Grillage du sulfure de plomb**

Le sulfure de plomb est chauffé en présence de dioxygène. Une réaction d'oxydation (1) se produit :



**Q24.** Justifier pourquoi l'enthalpie standard  $\Delta_r H^0_1$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^0_1$  de la réaction (1) sont différentes pour  $T > 1\,161 \text{ K}$  et  $T < 1\,161 \text{ K}$ .

Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^0_1$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^0_1$  de la réaction (1) à une température supérieure à la température de fusion de l'oxyde de plomb PbO.

**Q25.** La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.

**Q26.** Justifier comment évolue l'équilibre (1) si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.

**Q27.** Donner l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^0_1(T)$  de la réaction en fonction de la température T pour le domaine  $T > 1\,161 \text{ K}$ .

Q28. Calculer la constante d'équilibre  $K_1^0$  de la réaction à 1 273 K. Conclure.

Q29. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la pression P exprimée en bar et des quantités de matière n pour  $O_2$ , n' pour  $SO_2$  et N pour la totalité des gaz.

Q30. Comment évolue l'équilibre si on augmente la pression, toutes choses égales par ailleurs ?

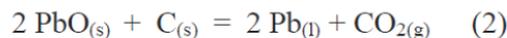
Q31. On utilise de l'air pour effectuer la réaction. La présence de diazote favorise-t-elle la réaction à température et pression fixées ? Pourquoi pensez-vous que les industriels prennent de l'air plutôt que du dioxygène pur ?

Les réactifs, c'est-à-dire le minerai et l'air (proportion molaire : 20 % de dioxygène  $O_2$  et 80 % de diazote  $N_2$ ), sont portés à 1 273 K pour réagir entre eux. Le caractère rapide de la réaction totale permet de formuler une hypothèse d'adiabaticité.

Q32. En supposant que l'on part des proportions stœchiométriques, à quelle température seraient portés les produits pris initialement à 1 273 K ? Pourrait-on réaliser le grillage ?

### Réduction du monoxyde de plomb

Elle est réalisée par du carbone à 873 K, selon la réaction (2)



Q33. D'après les tables thermodynamiques, l'enthalpie libre standard  $\Delta rG^0_2(T)$  de la réaction (2) en fonction de la température, pour une température supérieure à la température de fusion du plomb liquide, vaut  $\Delta rG^0_2(T) = 54,1 - 0,221 T$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calculer la constante d'équilibre  $K^0_2$  de la réaction à 873 K. Conclure.

### Exercice 2 : Le bioéthanol (Mines PSI 2018 – extrait)

*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.

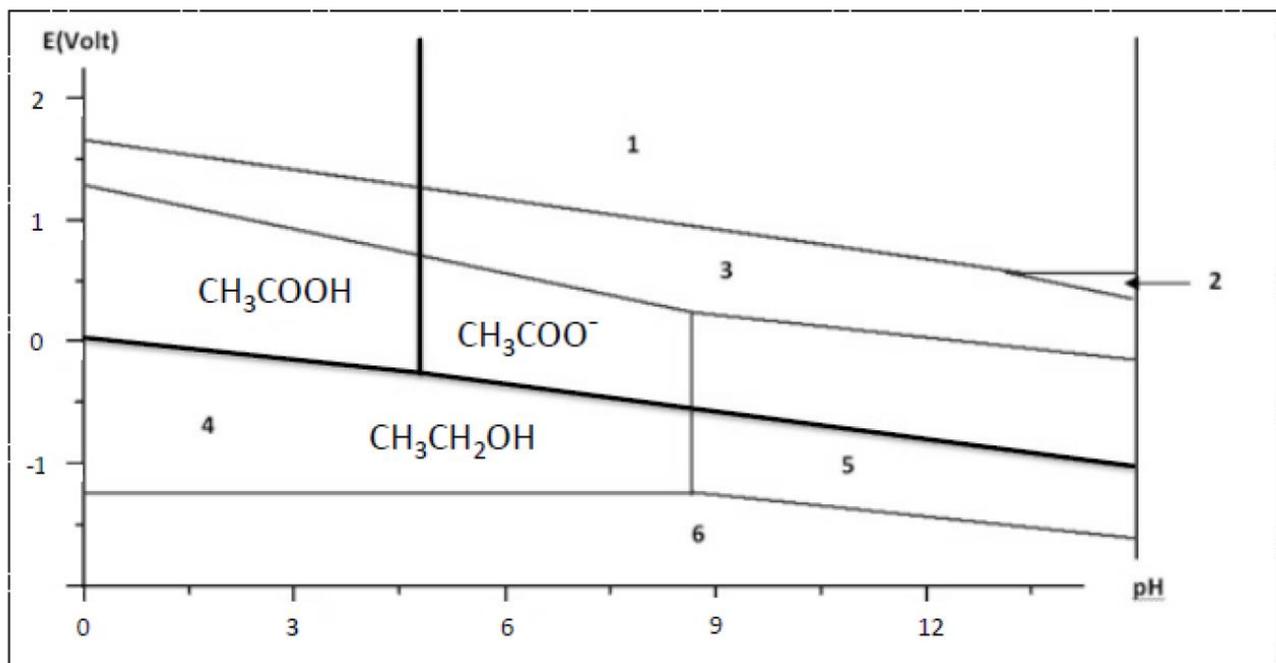
On cherche à présent à mesurer la quantité de chaleur libérée lors de la combustion complète de l'éthanol dans l'air. On brûle complètement 3g d'éthanol dans une bombe calorimétrique à partir de la température  $T_i=298,0\text{ K}$ . A la fin de l'expérience, l'eau du calorimètre est à la température  $T_f= 318,0\text{ K}$ . 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 :  $C = 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ .
- 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  $\text{Mn}$ ,  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Mn(OH)}_2$  ainsi que les ions en solution  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{MnO}_4^{2-}$ . 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ainsi que celle de la frontière séparant  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

- 10- En utilisant le graphique, déterminer le potentiel standard du couple  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ .
- 11- En justifiant, donner la configuration électronique de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ .

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

1<sup>ère</sup> 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.*

2<sup>ème</sup> 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  $C_2 = C_1/10$ .*

3<sup>ème</sup> étape : Oxydation de l'éthanol

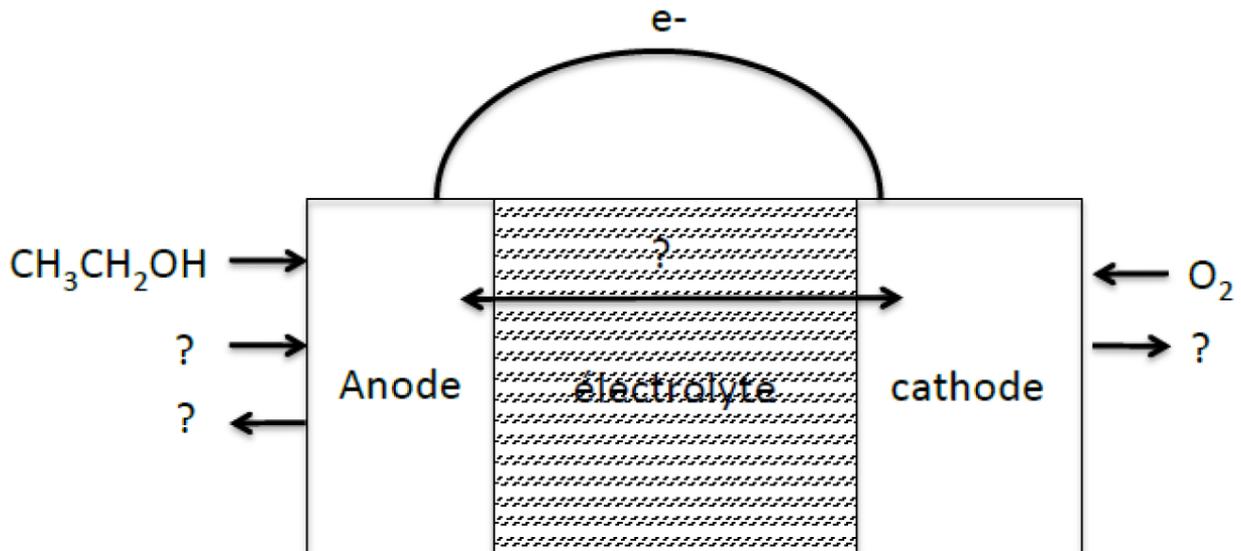
*Dans un erlenmeyer, introduire : précisément  $V_3 = 100$  mL de solution de permanganate de potassium de concentration  $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , un volume  $V_2 = 2,00$  mL de  $S_2$  prélevé à la pipette jaugée, environ 2 mL d'acide sulfurique concentré manipulé avec précaution. Boucher l'erlenmeyer puis le fixer dans un cristalliseur rempli d'eau chaude et laisser pendant 20 à 30 minutes.*

4<sup>ème</sup> étape : Dosage de l'excès d'ions  $\text{MnO}_4^-$  dans la solution

*Doser le contenu de l'erlenmeyer par une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de concentration  $C_4 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . 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  $\text{MnO}_2$  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  $\text{MnO}_4^-$  en milieu acide.
- 14- Ecrire l'équation de la réaction de dosage entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{MnO}_4^-$  en milieu acide.
- 15- Pourquoi ne dose-t-on pas directement l'éthanol par  $\text{MnO}_4^-$  ?
- 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 3<sup>ème</sup> 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  $12,4 \text{ g/cm}^3$ , 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 :  $R= 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

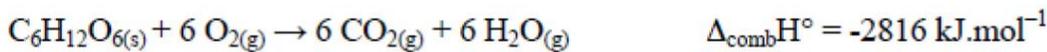
Constante de Faraday :  $F= 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

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

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

	$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$S_m^\circ \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$	$C_{Pm}^0 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(g)}$	-235	283	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$	-277	161	112
$\text{O}_2\text{(g)}$	0	205	29
$\text{N}_2\text{(g)}$	-	-	29
$\text{CO}_2\text{(g)}$	-394	214	37
$\text{H}_2\text{O(g)}$	-242	189	34
$\text{H}_2\text{O(l)}$	-286	70	75

### **Enthalpie standard de combustion du glucose :**



$\text{pK}_S(\text{Mn(OH)}_2) = 12,7$  à  $25^\circ\text{C}$

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

$\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  à  $25^\circ\text{C}$

Potentiels redox standards à  $\text{pH} = 0$  et à  $25^\circ\text{C}$  :

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

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