

Mines-Ponts MP 2018 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](http://tout.pour.cpgerer.com) - corrigé par A. Cornet - Version de octobre 2026



Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

A Le bioéthanol

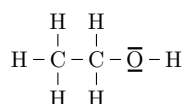
L'épuisement des ressources fossiles ainsi que l'augmentation de l'effet de serre impliquent de trouver des solutions économes en consommation de pétrole notamment dans le domaine des transports. Une voie consiste à mélanger l'essence à des biocarburants : le bioéthanol est ainsi présent à hauteur de 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.

A.I Autour de la combustion de l'éthanol

Q.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 ?

Solution : Structure de Lewis :



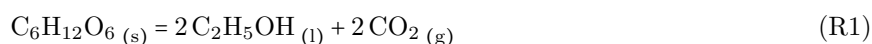
L'eau et l'éthanol sont miscibles car sont toutes deux polaires et protiques. Ainsi, dans un mélange éthanol/essence, de l'eau risque de se solubiliser dans ce mélange, ce qui va endommager le moteur.

Remarque

Par contre, l'éthanol est non miscible avec les hydrocarbures apolaires, ce qui risque de créer deux phases dans le carburant.

Q.2. Écrire l'équation chimique (réaction (R1)) 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.

Solution :



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

Solution : Par la loi de Hess sur l'équation (R1) :

$$\Delta_r H^\circ_{(R1)} = 2\Delta_f H^\circ(CO_2 \text{ (g)}) + 2\Delta_f H^\circ(C_2H_5OH \text{ (l)}) - \Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_6 \text{ (s)})$$

Or, l'enthalpie standard de formation du glucose solide n'est pas donnée, donc on va utiliser l'enthalpie de combustion donnée. Par la loi de Hess sur l'équation de combustion du glucose :

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

Finalement :

$$\Delta_r H^\circ_{(\text{R1})} = -4\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) - 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 6\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + \Delta_{\text{comb}} H^\circ$$

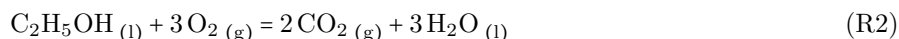
A.N. : $\Delta_r H^\circ_{(\text{R1})} = -342 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La réaction est exothermique.

On cherche à présent à mesurer la quantité de chaleur libérée lors de la combustion complète de l'éthanol dans l'air.

On ajoute 1000 mL l'eau dans un calorimètre. Ensuite, on brûle complètement 3 g d'éthanol (réaction (R2)) 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 $T_f = 318.0 \text{ K}$. On négligera la capacité calorifique du calorimètre par rapport à celle du volume d'eau.

Q.4. Écrire l'équation bilan de la réaction (notée (R2)). Pourquoi dit-on que le bioéthanol est un carburant propre alors que sa combustion produit des gaz à effet de serre ?

Solution :



Le bioéthanol est un carburant propre car il est produit à partir de plantes (betteraves) qui absorbent du CO_2 pour pousser : cela réduit les émissions par rapport aux hydrocarbures fossiles et il est renouvelable.

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

Solution : Par le premier principe pour une transformation isobare et adiabatique (car calorimètre) :

$$\Delta H = Q_p = 0$$

— Énergie libérée par la réaction :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \frac{m_{\text{éth}}}{M_{\text{éth}}} \Delta_r H^\circ_{(\text{R2})}$$

avec $M_{\text{éth}} = 2M(\text{C}) + 6M(\text{H}) + M(\text{O}) = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

— Énergie nécessaire à l'échauffement :

$$\Delta H_{\text{échauffement}} = \Delta H_{\text{eau}} + \underbrace{\Delta H_{\text{calo}}}_{\text{négligé}} + \underbrace{\Delta H_{\text{produits}}}_{\text{négligeable car peu formés}}$$

$$\text{L'échauffement de l'eau correspond à } \Delta H_{\text{échauffement}} = \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} c_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ (T_f - T_i).$$

Remarque

On pourrait ne pas négliger l'échauffement des produits, ce qui complexifie un peu le calcul, mais rien de fou.

Finalement :

$$\begin{aligned} \Delta H = 0 &= \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauffement}} \\ \Leftrightarrow \Delta_r H^\circ_{(\text{R2})} &= -\frac{M_{\text{éth}}}{m_{\text{éth}}} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{eau}}} c_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ (T_f - T_i) \\ &= \frac{46}{3} \frac{1000}{18} \times 75 \times (318.0 - 298.0) \\ &= -1278 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Rapport du jury

Très mal traitée globalement. Peu de candidats arrivent au bout de leur raisonnement ou de leurs calculs. Ne pas hésiter à simplifier par des approximations raisonnables. Le jury précise que les étapes intermédiaires ou des morceaux de raisonnement sont valorisés.

Q.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.

Solution : Par la loi de Hess sur l'équation (R2) :

$$\Delta_r H^\circ_{(R2)} = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 3\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) = -1369 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les valeurs sont proches. Dans l'expérience précédente, on a négligé l'énergie absorbée par le calorimètre, les produits, l'air, et les fuites thermiques.

A.II Éthanol et manganèse

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

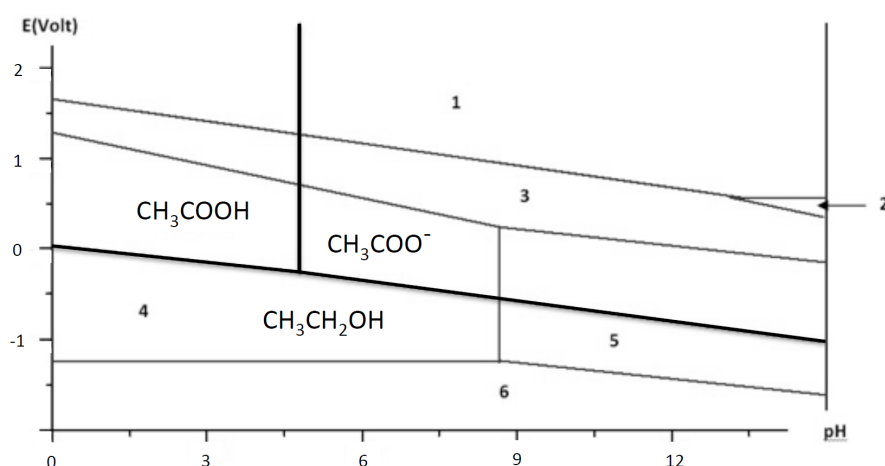


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH du manganèse et de l'éthanol

Q.7. 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.

Solution :

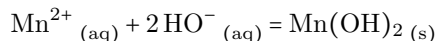
Élément	Mn	MnO ₂	Mn(OH) ₂	Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ²⁻
n.o.	0	+IV	+II	+II	+VII	+VI
Attribution	6	3	5	4	1	2

Justification du degré d'oxydation, par exemple pour MnO₄⁻ : $n.o.(\text{Mn}) + 4 \times \underbrace{n.o.(\text{O})}_{+II} = -I \text{ (charge)}$, d'où n.o. (Mn) = +VII.

On classe verticalement selon les n.o. croissants, et à gauche les acides, à droite les bases.

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

Solution :



Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : « Déterminer l'équation » veut dire donner l'équation $E = f(\text{pH})$ avec des nombres et pas une expression littérale.

Il semble bon de préciser qu'une « équation de frontière » n'est pas une équation de réaction ...

Ici, on cherche le pH de la frontière. A la frontière, $[\text{Mn}^{2+}] = C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ainsi

$$K_s = [\text{Mn}^{2+}][\text{HO}^{-}]^2 \Rightarrow [\text{HO}^{-}] = \sqrt{\frac{K_s}{C}} = \left(\frac{10^{-12.7}}{10^{-2}}\right)^{1/2} = 10^{-5.35}$$

D'où : $\text{pH} = \text{p}K_e + \log([\text{HO}^{-}]) = 8.65$.

L'équation de la frontière entre 4 et 5 est $\text{pH} = 8.65$ (ce qui est cohérent avec le graphe).

Q.9. Donner (en justifiant) l'équation de la frontière verticale séparant CH_3COOH et $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ ainsi que celle de la frontière séparant CH_3COOH et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Solution :

— A la frontière $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^{-}]$, donc par la formule de Henderson, $\text{pH} = \text{p}K_a = 4.8$.

— La demi-équation est : $\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

Par la relation de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{4} \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^{+}]^4}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} \right) = 0.037 - 0.06 \times \text{pH}$$

Q.10. En utilisant le graphique, déterminer le potentiel standard du couple $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$.

Solution : On étudie ici la frontière 3/4, dont la demi-équation associée est : $\text{MnO}_{2(\text{s})} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ainsi, par la relation de Nernst :

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^{+}]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) \\ &= E^{\circ} - 0.03 \log(C) - 0.12 \text{ pH} \end{aligned} \quad [\text{Mn}^{2+}] = C \text{ à la frontière}$$

Or, on lit l'ordonnée à l'origine : $E(\text{pH} = 0) = 1.3 \text{ V} = E^{\circ} - 0.03 \log(C)$, d'où, $E^{\circ} = 1.24 \text{ V}$.

Rapport du jury

La lecture graphique est ici indispensable, mais de très nombreux candidats l'assimilent directement au potentiel standard recherché sans avoir au préalable pris la peine de faire l'étude de l'équation de la frontière qu'ils considèrent.

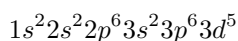
Q.11. En justifiant, donner la configuration électronique de l'ion Mn^{2+} .

Solution :

- Principe d'exclusion de Pauli : Dans un atome, deux électrons quelconques ne peuvent pas avoir les quatre nombres quantiques identiques.
- Règle de Klechkovski : Les sous-couches se remplissent par ordre de $n+l$ croissante. Pour une même valeur de $n+l$, on commence avec le n le plus petit.

La configuration électronique du manganèse est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$.

Ainsi, la configuration électronique de l'ion Mn^{2+} est :



Rapport du jury

La configuration électronique du manganèse est bien écrite, mais il y a beaucoup d'erreurs (écriture de $4s^2 3s^3$ au lieu de $4s^0 3d^5$) au sujet de l'ionisation.

REMARQUE DU PROFESSEUR : Il faut énoncer les règles car il est demandé de justifier.

A.III Dosage de l'éthanol

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 $C_3 = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L, 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.

— 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 $C_4 = 2 \times 10^{-1}$ mol/L. 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.

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

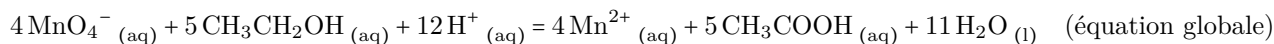
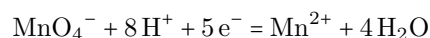
Solution : On souhaite faire une dilution d'un facteur 10 afin d'obtenir 50 mL, il faut donc 5 mL.

Protocole :

- A l'aide d'une pipette jaugée de 5 mL, prélever 5 mL de solution S_1 . Y introduire dans une fiole jaugée de 50 mL.
 - Ajouter de l'eau distillée jusqu'au 2/3. Agiter.
 - Compléter jusqu'au trait de jauge.
-

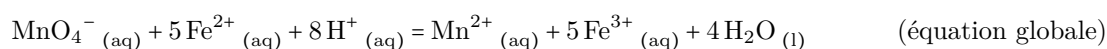
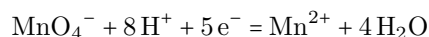
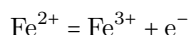
Q.13. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre l'éthanol et MnO_4^- en milieu acide.

Solution :



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

Solution :



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

Solution : Bien que la réaction entre MnO_4^- et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ est thermodynamiquement favorisée (domaines disjoints dans le diagramme E-pH), la réaction est lente. En effet, il est écrit « laisser 20 à 30 minutes ».

Q.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 .

Solution : On a ici un dosage indirect par différence : on dose l'excès de permanganate n'ayant pas réagi avec l'éthanol.

— *Quantité de permanganate dosée / en excès :* A l'équivalence de la réaction de titrage :

$$n_{\text{MnO}_4^-, \text{excès}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} = \frac{C_4 V_E}{5}$$

— *Quantité totale en permanganate :*

$$n_{\text{MnO}_4^-, \text{tot}} = C_3 V_3$$

— *Quantité de permanganate ayant réagi avec l'éthanol :* Par la conservation de la quantité de matière :

$$n_{\text{MnO}_4^-, \text{réagi}} = n_{\text{MnO}_4^-, \text{tot}} - n_{\text{MnO}_4^-, \text{excès}} = C_3 V_3 - \frac{C_4 V_E}{5}$$

— *Quantité d'éthanol dans S_2 :* A l'équivalence de la première réaction :

$$\frac{n_2}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-, \text{réagi}}}{4} \Rightarrow n_2 = \frac{5C_3 V_3}{4} - \frac{C_4 V_E}{4} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

— *Concentration en éthanol dans S_1 :* On a dilué d'un facteur 10.

$$C_1 = 10 \times C_2 = \frac{10n_2}{V_2} = 3.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Q.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 ?

Solution : On se place en milieu acide pour éviter la formation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, et cela apporte les H^+ nécessaires aux différentes réactions.

La réaction entre l'éthanol et les ions permanganate est bien possible car ils possèdent des domaines de prédominance disjoints.

Rapport du jury

Le caractère disjoint des domaines est souvent cité. En revanche, peu de copies font mention du problème de précipitation de l'hydroxyde de manganèse.

REMARQUE DU PROFESSEUR : Je ne vois pas en quoi la précipitation de l'hydroxyde de manganèse pose problème ...

A.IV La pile au bioéthanol

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

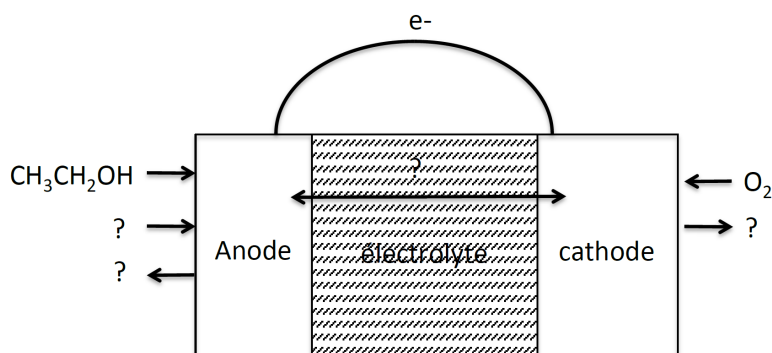


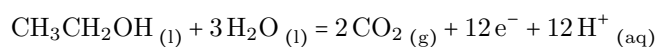
FIGURE 2 – Schéma incomplet de la pile au bioéthanol

L'équation-bilan de cette pile est la même que celle de la combustion de l'éthanol dans l'air.

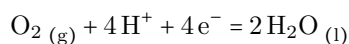
Q.18. Écrire les demi-équations à chaque électrode.

Solution : L'équation-bilan est la même que celle de la combustion de l'éthanol dans l'air (cf équation (R2)), donc on produit de l'eau et du CO_2 .

A l'anode, on oxyde l'éthanol en dioxyde de carbone selon l'équation suivante :



A la cathode, on réduit le dioxygène en eau :

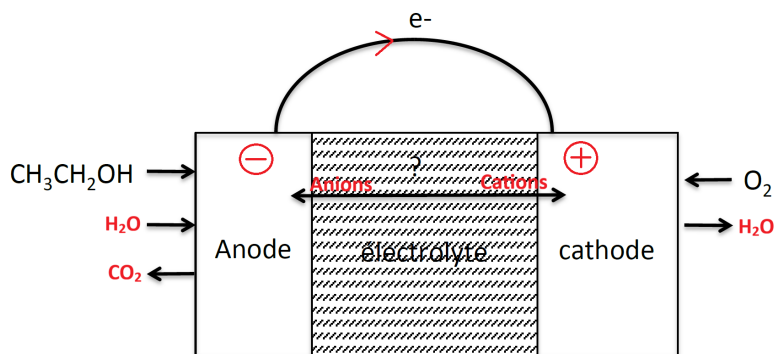


Rapport du jury

Les demi-équations électroniques sont rarement écrites correctement, que ce soit par des réactions non-équilibrées, ou le fait de considérer l'oxydation de l'éthanol en acide acétique et non en dioxyde de carbone.

Q.19. 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.

Solution :



Les électrons vont de l'anode vers la cathode. Les cations, comme H^+ , vont de la gauche vers la droite, tandis que pour les anions c'est l'inverse.

Rapport du jury

Les sens de déplacement des ions dans l'électrolyte ne sont presque jamais mentionnés.

Q.20. Commenter succinctement les avantages et inconvénients pratiques de cette pile.

Solution : Avantages :

- Carburant vert et renouvelable.
- Utilise le dioxygène de l'air.
- Ethanol est liquide à température ambiante, donc réaction plus simple à faire qu'avec un gaz.

Inconvénient : Production de CO_2 .

Q.21. Calculer la tension à vide standard e° de la pile à 298 K.

Solution : Pour une pile, on a $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}e^\circ$, avec ici $n = 12$. (cf **Q.18**).

Or, on a pas le potentiel standard de CH_3CH_2OH / CO_2 , mais on a des données thermodynamiques.

- $\Delta_r H^\circ = -1369 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (d'après **Q.6**),
- Par la loi de Hess :

$$\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ(CO_2(g)) + 3S_m^\circ(H_2O(l)) - S_m^\circ(CH_3CH_2OH(l)) - 3S_m^\circ(O_2(g)) = -138 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Ainsi : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ = -1.33 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- D'où : $e^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{12\mathcal{F}} = 1.15 \text{ V}$.

Le bioéthanol peut aussi être utilisé pour produire du dihydrogène par reformage. En général, c'est le rhodium (Rh) à l'état métallique qui est utilisé comme catalyseur.

Q.22. Situer le rhodium dans la classification périodique (ligne et colonne).

Solution : Configuration électronique du rhodium ($Z = 45$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^7$.

Le plus grand nombre quantique principal (n) est 5, donc le rhodium est sur la 5ème ligne.

Le rhodium possède 9 électrons de valence ($5s^2 4d^7$) donc il est dans la 9ème colonne.

Q.23. Le rhodium métallique cristallise selon la structure cubique à face centrée. Sachant que sa masse volumique est d'environ $12.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, en déduire le rayon atomique de l'élément rhodium.

Solution :

- Population : $\mathcal{P} = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$
- Détermination du paramètre de maille :

$$\rho = \frac{\mathcal{P}M_{\text{Rh}}}{N_A a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{\mathcal{P}M_{\text{Rh}}}{N_A \rho}} = 381 \text{ pm}$$

- Relation de contact sur la diagonale d'une face :

$$a\sqrt{2} = 4R \Rightarrow R = 135 \text{ pm}$$

Rapport du jury

Population, condition de contact et expression de la masse volumique sont globalement bien traitées par les candidats, mais trop peu donnent un résultat numérique final, ce qui est pourtant indispensable.

Lorsque c'est le cas, le jury rappelle aux candidats qu'ils doivent vérifier les ordres de grandeur des valeurs numériques obtenues. Trouver un rayon atomique plus grand que le diamètre de la Terre devrait les inciter à refaire le calcul.
