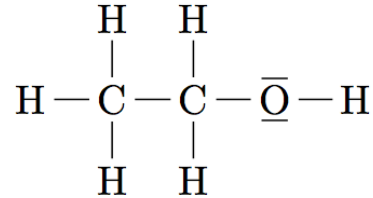


THE LAST ONE ;-)

I. Le bioéthanol (Chimie Mines-Ponts MP 2018)

I.1 Ethanol. Formule brute : C_2H_5OH . Structure de Lewis :



L'eau et l'éthanol sont miscibles car tous deux polaires. L'existence des liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les molécules d'éthanol rendent également l'éthanol miscible dans l'eau.

On peut avoir formation de deux phases due à l'eau contenue dans l'essence ce qui donne une démixtion du carburant.

I.2 $C_6H_{12}O_6(s) \rightleftharpoons 2C_2H_5OH(\ell) + 2CO_2(g)$ (1)

I.3 Il manque l'enthalpie de formation du glucose que l'on déduit à l'aide de la réaction de combustion donnée en fin d'énoncé : $\Delta_f H^\circ(\text{glucose}) = -1000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et donc l'enthalpie standard de la réaction (1) vaut $p\Delta_r H^\circ(1) = -342 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

I.4 $C_2H_5OH(\ell) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 3H_2O(\ell) + 2CO_2(g)$ (2)

On le dit renouvelable (comme le bois par exemple) car issu de source non fossiles, autrement dit renouvelable à l'échelle humaine et non sur des temps géologiques (comme le pétrole, le gaz naturel, ...).

Par ailleurs, le $CO_2(g)$ est produit en petites quantités et qui plus est, dissout dans l'eau.

I.5 On note n_0 , la quantité de matière initiale en éthanol, et n_{H_2O} la quantité d'eau correspondant aux 1000 mL initialement présents. L'état initial est donc constitué de n_0 moles d'éthanol, $3n_0$ moles de dioxygène, $12n_0$ moles de diazote et n_{H_2O} moles d'eau. L'état final sera constitué de $3n_0 + n_{H_2O}$ moles d'eau, $12n_0$ moles de diazote et $2n_0$ moles de dioxyde de carbone.

On considère l'évolution monobare adiabatique comme dans le cours, donc pour le système considéré entre l'état initial et l'état final, le premier principe permet d'affirmer $\Delta H = Q = 0$.

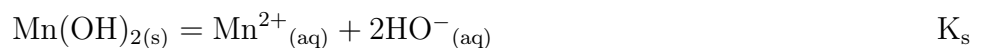
Or $\Delta H = n_0 \Delta_r H^\circ(2) + [(3n_0 + n_{H_2O})C_{p,m}^\circ(H_2O) + 12n_0 C_{p,m}^\circ(N_2) + 2n_0 C_{p,m}^\circ(CO_2)] \Delta T$. On en déduit

$$\Delta_r H^\circ(2) = - [(3 + n_{H_2O}/n_0)C_{p,m}^\circ(H_2O) + 12C_{p,m}^\circ(N_2) + 2C_{p,m}^\circ(CO_2)] \Delta T \simeq -1294 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

I.6 A l'aide des données, on trouve $\Delta_r H^\circ(2) \simeq -1,237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

I.7 1 : MnO_4^- (+VII); 2 : MnO_4^{2-} (+VI); 3 : MnO_2 (+IV); 4 : Mn^{2+} (+II); 5 : $Mn(OH)_2$ (+II) et 6 : Mn (0).

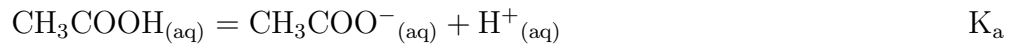
I.8 Sur la frontière 4/5, l'équilibre suivant est réalisé



On en déduit

$$[H^+] = K_e \sqrt{C/K_s}, \text{ soit } pH \simeq 8,7$$

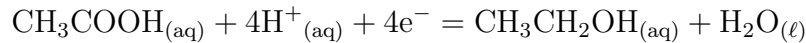
I.9 Sur la première frontière considérée on peut écrire



soit

$$\text{pH} = \text{p}K_a \simeq 4,8$$

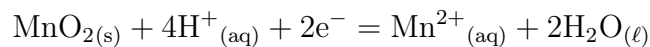
Sur la seconde frontière considérée, on a



On en déduit

$$E = E^\circ - 0,06 \text{ pH} = 0,037 - 0,06 \text{ pH (V)}$$

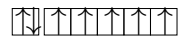
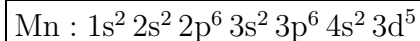
I.10 Soit l'équation suivante :



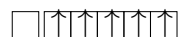
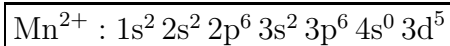
On a alors $E = E^\circ - 0,03 \log([\text{Mn}^{2+}]/c^\circ) - 0,12\text{pH}$. En se plaçant sur la frontière entre 3 et 4 et à $\text{pH} = 0$, on en déduit $E^0 \simeq 1,24 \text{ V}$.

I.11 Mn : $Z = 25$. 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 $(n + \ell)$ croissant, ou par n croissant pour deux mêmes valeurs de $(n + \ell)$. **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.

On a alors



et



I.12 Pipette jaugée de 5 mL + propipette + fiole jaugée de 50 mL avec bouchon. Solution S_1 et eau distillée.

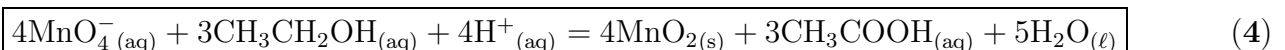
Rincer la pipette et la fiole jaugée à l'eau distillée. Pipeter 5 mL de S_1 et vider les 5 mL dans la fiole jaugée. Ajouter de l'eau distillée jusqu'au bas du col de la fiole, mettre le bouchon et agiter. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et agiter à nouveau. $C_2 = C_1/10$.

I.13 On utilise le diagramme potentiel-pH pour déterminer les produits formés : l'éthanol et les ions permanganate ont des domaines disjoints, ce qui montre qu'ils sont incompatibles et réagissent l'un sur l'autre. En milieu acide, l'éthanol est oxydé en acide acétique tandis que les ions permanganate sont réduits en ions Mn^{2+} (domaine (4)) car le domaine (3) est encore disjoint de celui de l'éthanol. En considérant le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:

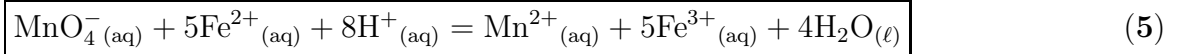


NB : il est indiqué dans le rapport du jury que « Le jury a accepté la réduction des ions permanganate aussi bien en Mn^{2+} qu'en MnO_2 ».

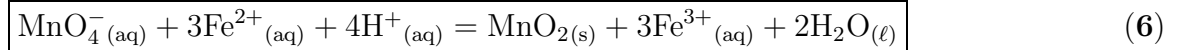
Ainsi, pour ceux qui ont considéré le couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_{2(\text{s})}$:



I.14 L'énoncé indique en page 3/6 que « Le titrage doit être réalisé suffisamment lentement sur la fin pour dissoudre le précipité brun de MnO_2 qui se forme pendant la réaction ». Cela laisse supposer que le produit formé est au final Mn^{2+} . L'équation de réaction est alors



NB : rien n'est indiqué dans le rapport de jury concernant l'acceptation de l'un ou l'autre des deux couples. Pour ceux qui auraient considéré le couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_{2(s)}$ (par mauvaise lecture de l'énoncé ou en considérant que les ions Mn^{2+} et les ions MnO_4^- réagissaient l'un sur l'autre du fait de leurs domaines disjoints) :



I.15 Cette réaction est trop lente (pour preuve, le protocole demande de chauffer et d'attendre 30 minutes).

I.16 Il s'agit ici d'un « dosage en retour » :

$$\boxed{n_{\text{MnO}_4^-, \text{ total}} = n_{\text{MnO}_4^-, \text{ dosage éthanol}} + n_{\text{MnO}_4^-, \text{ excès}}$$

★ Sur la base des équations de réaction (3) et (5) :

On a
$$n_{\text{MnO}_4^-, \text{ excès}}^{\text{initialement dans le bécher}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{versées à l'équivalence}}}{5} = \frac{V_E C_4}{5}$$

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

donc
$$n_{\text{MnO}_4^-, \text{ dosage éthanol}} = C_3 V_3 - \frac{V_E C_4}{5}$$

ce qui correspond à une quantité d'éthanol dosée 5/4 fois plus grande, quantité à multiplier par $\frac{V_{S2}}{V_2} = 50/2 = 25$ pour obtenir

$$\boxed{n_2 = \frac{125}{4} \left[C_3 V_3 - \frac{V_E C_4}{5} \right] = 18,75 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$\boxed{C_1 = 10 \times \frac{n_2}{V_{S2}} = \frac{25}{4} \left[C_3 V_3 - \frac{V_E C_4}{5} \right] = \times \frac{10}{50} = 3,75 \text{ mol.L}^{-1}}$$

★ Sur la base des équations de réaction (4) et (5) :

On a
$$n_{\text{MnO}_4^-, \text{ excès}}^{\text{initialement dans le bécher}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{versées à l'équivalence}}}{5} = \frac{V_E C_4}{5}$$

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

donc
$$n_{\text{MnO}_4^-, \text{ dosage éthanol}} = C_3 V_3 - \frac{V_E C_4}{5}$$

ce qui correspond à une quantité d'éthanol dosée 3/4 fois plus grande, quantité à multiplier par $\frac{V_{S2}}{V_2} = 50/2 = 25$ pour obtenir

$$\boxed{n_2 = \frac{75}{4} \left[C_3 V_3 - \frac{V_E C_4}{5} \right] = 11,25 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$\boxed{C_1 = 10 \times \frac{n_2}{V_{S2}} = \frac{15}{4} \left[C_3 V_3 - \frac{V_E C_4}{5} \right] = \times \frac{10}{50} = 2,25 \text{ mol.L}^{-1}}$$

★ Sur la base des équations de réaction (4) et (6) :

On a
$$n_{\text{MnO}_4^-, \text{excès}}^{\text{initialement dans le bécher}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{versées à l'équivalence}}}{3} = \frac{V_E C_4}{3}$$

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

donc
$$n_{\text{MnO}_4^-, \text{dosage éthanol}} = C_3 V_3 - \frac{V_E C_4}{3}$$

ce qui correspond à une quantité d'éthanol dosée 3/4 fois plus grande, quantité à multiplier par

$$\frac{V_{S2}}{V_2} = 50/2 = 25 \text{ pour obtenir } n_2 = \frac{75}{4} \left[C_3 V_3 - \frac{V_E C_4}{3} \right] = 6,25 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$C_1 = 10 \times \frac{n_2}{V_{S2}} = \frac{15}{4} \left[C_3 V_3 - \frac{V_E C_4}{5} \right] = \times \frac{10}{50} = 1,25 \text{ mol.L}^{-1}$$

I.17 Ajout d'acide sulfurique pour rester dans le domaine de prédominance de $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ et éviter la formation de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$. L'éthanol et les ions permanganate ont des domaines disjoints ce qui assure que la réaction est quantitative.

I.18 A gauche : H_2O entrant, CO_2 sortant. A droite : H_2O sortant. Les électrons circulent de gauche à droite à l'extérieur de la pile. Les anions circulent donc de droite à gauche dans l'électrolyte et les cations de gauche à droite.

I.19 **Avantages de la pile** : L'éthanol est :

- moins toxique que le méthanol et plus énergétique ;
- fabriqué en grande quantité par la biomasse, donc appartient aux énergies renouvelables ;
- facile d'utilisation, car il est liquide et ne pose pas de problème de stockage sous pression comme le dihydrogène dans la pile à combustible ; par ailleurs ;
- utilisé directement dans la pile ;

Inconvénients de la pile : Les réactions qui ont lieu dans cette pile nécessitent des catalyseurs très coûteux, car à base de platine.

I.20 A la cathode (réduction) :
$$\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \quad (\text{a})$$

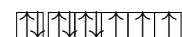
A l'anode (oxydation) :
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\ell)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(\text{g})} + 12\text{H}^+_{(\text{aq})} + 12\text{e}^- \quad (\text{b})$$

L'équation de fonctionnement de la pile est l'équation (2) = 3(a) + (b).

I.21 En notant e° la fém standard de la pile, on a $e^\circ = -\Delta_r G^\circ(2)/(12\mathcal{F})$.

A l'aide des tables, on trouve $\Delta_r H^\circ(2) \simeq -1369 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ(2) \simeq -138 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G^\circ(2) \simeq -1327 \text{ kJ.mol}^{-1}$, soit $pe^0 \simeq 1,2 \text{ V}$.

I.22
$$\text{Rh} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^7$$



Il est donc situé à la $n_{\text{max}} = 5^{\text{e}}$ ligne et dans la 9^{e} colonne (car 7^{e} colonne du bloc d).

I.23 La condition de contact se fait selon la diagonale d'une face de cube qui se traduit par $4r = a\sqrt{2}$. On en déduit :

$$r = \left(\frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{M}{\rho N_a} \right) \simeq 130 \text{ pm}$$

PARTIE PHYSIQUE

I. Équilibre d'une barre

I.1 Les coordonnées les plus adaptées sont les coordonnées cylindriques $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_x)$, avec $\vec{u}_r = \frac{\vec{OA}}{OA}$ et \vec{u}_θ tel que $\vec{u}_r \wedge \vec{u}_\theta = \vec{u}_x$.

I.2 La force de Laplace s'écrit $\vec{F} = I \vec{\ell} \wedge \vec{B}$.

Ainsi
$$\dim(\vec{B}) = \frac{\dim(\vec{F})}{I.L} = \frac{M.L.T^{-2}}{I.L}$$

d'où
$$\dim(\vec{B}) = M.I^{-1}.T^{-2} \quad \text{et} \quad \vec{B} \text{ en } \text{kg}.A^{-1}.s^{-2}$$

- I.3** *
- * Référentiel : référentiel terrestre supposé galiléen ;
 - * Système : barre OA de masse m et de centre de gravité G ;
 - * Hypothèses : pas de frottements ;
 - * Bilan des actions s'exerçant sur la barre :

- le poids $\vec{P} = m \vec{g}$ appliqué en G, de moment par rapport à l'axe Δ : $M_\Delta(\vec{P}) = -mg \frac{\ell}{2} \sin(\theta)$;
- l'action de la liaison pivot parfaite en O, de moment par rapport à l'axe Δ : $M_\Delta(\text{pivot}) = 0$;
- la force de Laplace $\vec{F} = I \vec{OA} \wedge \vec{B} = I \ell \vec{u}_r \wedge B \vec{u}_x = -I \ell B \vec{u}_\theta$ appliquée en G, de moment par rapport à l'axe Δ $M_\Delta(\vec{F})$: $M_\Delta(\vec{F}) = -\frac{I \ell^2 B}{2}$.

- * Cinématique : $\vec{OG} = \frac{\ell}{2} \vec{u}_r$; $\vec{v}_G = \frac{\ell}{2} \dot{\theta} \vec{u}_\theta$.

I.4 À l'équilibre, la somme des moments est nulle. On note $\theta_{\text{éq}}$ tel que :

$$M_\Delta(\vec{P}) + M_\Delta(\text{pivot}) + M_\Delta(\vec{F}) = 0$$

donc
$$-mg \frac{\ell}{2} \sin(\theta_{\text{éq}}) - \frac{I \ell^2 B}{2} = 0$$

d'où
$$\theta_{\text{éq}1} = -\text{Arcsin} \left(\frac{IB\ell}{mg} \right) \quad \text{ou} \quad \theta_{\text{éq}2} = \pi + \text{Arcsin} \left(\frac{IB\ell}{mg} \right)$$

On doit avoir

$$\left| \frac{IB\ell}{mg} \right| \leq 1$$

I.5 On applique le théorème du moment cinétique (TMC) scalaire à la barre :

$$\frac{d\sigma_\Delta(\text{barre})}{dt} = M_\Delta(\vec{P}) + M_\Delta(\text{pivot}) + M_\Delta(\vec{F}) \quad \text{avec } \sigma_\Delta(\text{barre}) = J\dot{\theta}$$

On a donc
$$J\ddot{\theta} = -mg \frac{\ell}{2} \sin(\theta) - \frac{I \ell^2 B}{2}$$

D'où
$$\ddot{\theta} + \frac{mg\ell}{2J} \sin(\theta) = -\frac{IB\ell^2}{2J}$$

$$C_1^{\text{te}} = \frac{mg\ell}{2J} \quad \text{et} \quad C_2^{\text{te}} = -\frac{IB\ell^2}{2J}$$

I.6 Le mouvement est de faible amplitude.

I.6.a On peut alors faire l'approximation $\sin(\theta) \simeq \theta$. L'équation différentielle se réécrit alors

$$\ddot{\theta} + \frac{mgl}{2J}\theta = -\frac{IB\ell^2}{2J}$$

On reconnaît l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique de pulsation propre $\omega_0 = \sqrt{\frac{mgl}{2J}}$.

I.6.b La période des oscillations est par définition $T = \frac{2\pi}{\omega_0}$.

d'où

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{2J}{mgl}}$$

I.6.c La solution aux petits angles s'écrit

$$\theta(t) = A \cos(\omega_0 t) + C \sin(\omega_0 t) - \frac{IB\ell}{mg}$$

avec

$$\theta(0) = \theta_0 \quad \text{et} \quad \dot{\theta}(0) = -\frac{v_0}{\ell}$$

On en déduit

$$\theta(t) = \left(\theta_0 + \frac{IB\ell}{mg}\right) \cos(\omega_0 t) - \frac{v_0}{\ell\omega_0} \sin(\omega_0 t) - \frac{IB\ell}{mg}$$

I.7 On peut proposer

$$\vec{f} = -\alpha \vec{v}_G = -\alpha \frac{\ell}{2} \dot{\theta} \vec{u}_\theta$$

d'où

$$\beta = 0 \quad \dim(\alpha) = \text{M.T}^{-1} \quad \text{et} \quad \alpha \text{ en kg.s}^{-1}$$

I.8 Avec cette nouvelle force, le TMC s'écrit

$$J\ddot{\theta} = -\frac{mgl}{2}\theta - \frac{IB\ell^2}{2} - \frac{\alpha\ell^2}{4}\dot{\theta}$$

d'où

$$\ddot{\theta} + \frac{\alpha\ell^2}{4J}\dot{\theta} + \frac{mgl}{2J}\theta = -\frac{IB\ell^2}{2J}$$

I.9 Le régime est pseudo-périodique si et seulement si le discriminant δ du polynôme caractéristique associé à l'équation différentielle ci-avant est négatif :

$$\left(\frac{\alpha\ell^2}{4J}\right)^2 - 4\left(\frac{mgl}{2J}\right) < 0$$

ou encore

$$\alpha < \sqrt{\frac{32mgJ}{\ell^3}} \iff \alpha_c = \sqrt{\frac{32mgJ}{\ell^3}}$$

I.10 La pseudo-période T' est alors

$$T' = \frac{2\pi}{\frac{\sqrt{-\delta}}{2}}$$

d'où

$$T' = \frac{4\pi}{\sqrt{\frac{2mgl}{J} - \left(\frac{\alpha\ell^2}{4J}\right)^2}}$$

II. Étude d'une installation nucléaire REP (Centrale MP 2016)

II.1 Soit le système constitué par le fluide en évolution cyclique du moteur ditherme. Notons W le travail reçu, Q_{ch} le transfert thermique reçu de la part de la source chaude et Q_{fr} le transfert thermique reçu de la part de la source froide au cours d'un cycle. Par application du premier principe sur un cycle au système, on a

$$\Delta U = W + Q_{ch} + Q_{fr} = 0$$

car U , l'énergie interne du système, est une fonction d'état.

L'application du seconde principe sur un cycle au système fournit :

$$\Delta S = S_e + S_c = S_e = Q_{fr}/T_{fr} + Q_{ch}/T_{ch} = 0$$

car S , l'entropie du système, est une fonction d'état, et l'évolution est réversible ($S_c = 0$).

L'expression du « rendement » pour un moteur est défini par

$$\eta = \frac{-W}{Q_{ch}}$$

Dans le cas du moteur ditherme de Carnot, on obtient donc l'expression suivante

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{fr}}{T_{ch}}$$

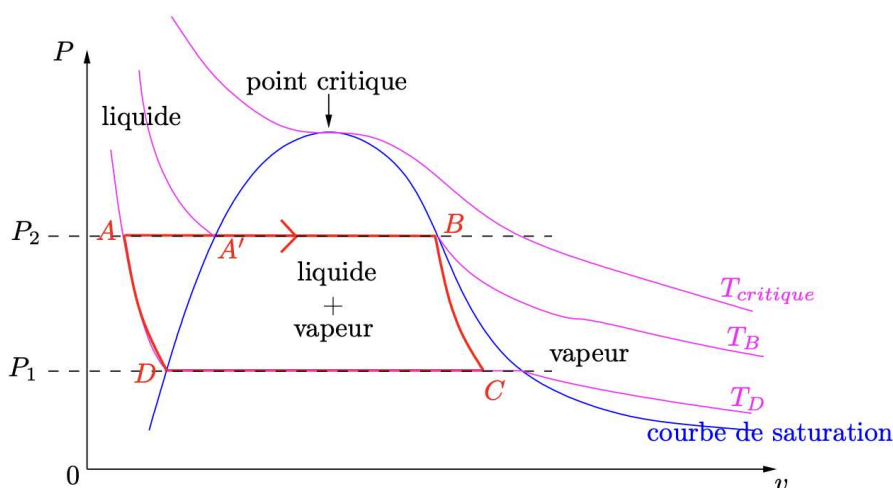
II.2 Application numérique :

$$\eta_{\text{Carnot}} \simeq 0,44$$

II.3 Application numérique :

$$\eta_{\text{réel}} = \frac{P_e}{P_t} \simeq 0,32 < \eta_{\text{Carnot}}$$

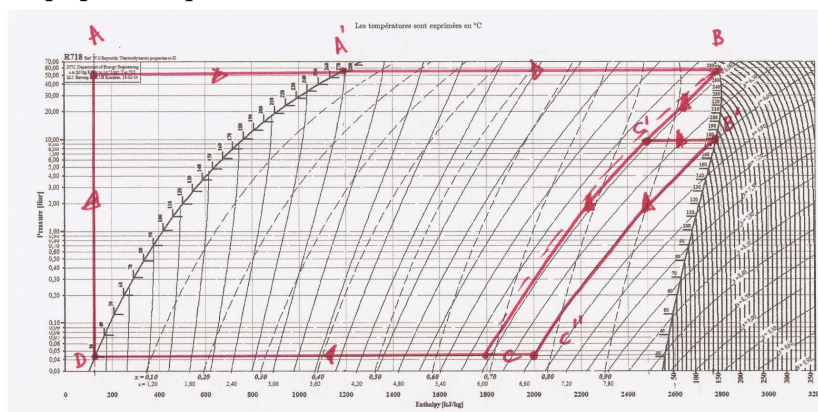
II.4 Tracé du cycle dans le diagramme de Clapeyron



II.5 D'après les données en fin d'énoncé :

	P (bar)	θ (°C)	h (kJ.kg ⁻¹)	s (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)
A'	55	270	1190,10	2,9853
B	55	270	2788,46	5,9226
D	$4,3 \times 10^{-2}$	30	125,22	0,4348

II.6 Diagramme enthalpique complété :



II.7 L'évolution dans la turbine étant adiabatique, on a

$$w_{BC} = h_C - h_B \simeq -990 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

II.8 De A à A', l'évolution s'effectue sans travail utile, on a donc

$$q_{AA'} = h_{A'} - h_A = c_p(T_{A'} - T_A) \simeq 1000 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

II.9 De A' à B, l'évolution s'effectue sans travail utile, on a donc

$$q_{A'B} = h_B - h_{A'} \simeq 1600 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

II.10 Le rendement du cycle de Rankine de l'installation s'exprime donc sous la forme :

$$\eta_{\text{Rankine}} = \frac{-w_{BC}}{q_{AA'} + q_{A'B}} \simeq 0,40 > \eta_{\text{réel}}$$

Le rendement de Carnot calculé avec les températures extrêmes du cycle de Rankine proposé est

$$\eta_{\text{Carnot-Rankine}} = 1 - \frac{T_D}{T_B} \simeq 0,44 > \eta_{\text{Rankine}}$$

II.11 À la fin de la détente dans la turbine, l'état de l'eau est décrit par le point C qui correspond à un **mélange diphasé liquide-vapeur**.

Par lecture graphique

$$x_C \simeq 0,69$$

L'eau étant partiellement liquide, cela peut entraîner la **corrosion** des pièces métalliques de la turbine.

II.12 Voir cycle plus haut (question 6).

II.13 Graphiquement $x_{C'} \simeq 0,85 > x_C$ et $x_{C''} \simeq 0,77 > x_C$

L'intérêt de la surchauffe est donc de limiter la fraction liquide de l'eau lors de la détente pour **limiter la corrosion de la turbine**.

II.14 Le nouveau rendement se calcule comme suit :

$$\eta_{\text{Rankine étagé}} = \frac{w_{BC'} + w_{B'C''}}{q_{AB} + q_{C'B'}} = \frac{h_{C'} - h_B + h_{C''} - h_{B'}}{h_B - h_A + h_{C'} - h_{B'}} \simeq 0,38$$

Le rendement pour le cycle de Rankine étagé est moindre que pour le cycle simple mais on limite les risques de corrosion.

