

Problème I- Acide éthanóique (pH et conductimétrie)**Enoncé**

- 1- L'acide éthanóique (CH_3COOH) est un oxydant en solution aqueuse dans le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (acide éthanóique/éthanol). Écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.
- 2- L'acide éthanóique est un acide de Brönsted en solution aqueuse. Tracer son diagramme de prédominance acido-basique en fonction du pH.
- 3- On étudie la réaction d'oxydation de l'éthanol en acide éthanóique.
 - a- Écrire l'équation-bilan de la réaction mettant en jeu 2 moles d'ion dichromate pour $\text{pH} < 4$.
 - b- Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre. Conclure.
- 4- Application : dosage de l'éthanol dans le vin.

Mode opératoire :

Première partie : à un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution S contenant l'éthanol à doser, on ajoute un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de dichromate de potassium ($2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, puis $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'acide sulfurique concentré. On bouche et on laisse réagir 30 minutes.

Seconde partie : on ajoute alors un indicateur coloré d'oxydo-réduction et on dose l'excès de dichromate par une solution de Fe^{2+} de concentration $C_2 = 0,33 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume équivalent, V_e , est égal à 14 mL.

- a- Écrire les équations-bilan des deux réactions qui ont lieu pendant ce dosage. Justifier que la réaction ayant lieu dans la seconde partie puisse être utilisée pour un dosage.
- b- Déterminer littéralement :
 - le nombre de moles de dichromate consommées dans la seconde partie
 - le nombre de moles de dichromate consommées dans la première partie.

Problème I

- c- En déduire le nombre de moles d'éthanol contenues dans le prélèvement. On donnera une expression littérale, puis la valeur numérique.
- d- Pour sa composition en éthanol, la solution S dosée correspond à du vin dilué 10 fois. En déduire la concentration massique en alcool dans ce vin ainsi que son degré alcoolique c'est-à-dire le pourcentage volumique en éthanol dans le vin (volumes mesurés à 293 K).

5- Propriété acide de l'acide éthanóique.

L'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) contenu dans le vin s'oxyde facilement en acide éthanóique (CH_3COOH). On obtient alors une solution appelée vinaigre. On souhaite déterminer ici la quantité d'acide éthanóique contenu dans un litre de vinaigre à l'aide d'un dosage conductimétrique.

Mode opératoire :

On prépare un mélange M d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) et de vinaigre. Un litre de mélange M contient $V_1 = 50 \text{ mL}$ de vinaigre et $n_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide chlorhydrique. On prélève $V_o = 10 \text{ mL}$ de ce mélange, on y ajoute 90 mL d'eau.

On dose par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) de concentration C_b . Le dosage est suivi par conductimétrie. On trace la conductivité de la solution, σ , en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté, V_b . La courbe obtenue, $\sigma = f(V_b)$ (document II, voir en annexe) présente trois parties : (AB), (BC), et (CD).

a- Partie (AB)

- i- Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage qui se produit dans cette partie, puis l'équation complète (c'est-à-dire celle qui fait intervenir les ions dits indifférents).
- ii- Faire le bilan des ions majoritaires présents en solution au point A ; puis le bilan des ions qui apparaissent et disparaissent au cours du dosage de A à B. Justifier qualitativement pourquoi la conductivité de la solution diminue.
- iii- Exprimer la conductivité en fonction des conductivités molaires et des concentrations des espèces ioniques majoritaires dans la solution après l'addition du titrant.
- iv- Exprimer ces concentrations en fonction de C_b , V_b , n_o (nombre de moles initial d'acide chlorhydrique dans le volume V_o) et V_T (volume total de la solution). Dans cette partie de la courbe, on peut considérer que le volume total de la solution ne varie pas.
- v- Retrouver que $\sigma = f(V_b)$ est une droite de pente négative.

b- Partie (BC)

- i-* Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage qui se produit dans cette partie, puis l'équation complète.
- ii-* Faire le bilan des ions majoritaires présents en solution au point B ; puis le bilan des ions qui apparaissent et disparaissent au cours du dosage de B à C. Justifier qualitativement pourquoi la conductivité de la solution augmente.

c- Partie (CD)

- i-* Que se passe-t-il après le point C ?
- ii-* Pourquoi la conductivité augmente-t-elle ?
- iii-* Justifier que la pente de CD soit supérieure à celle de BC.

d- Sachant que $C_b = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

- i-* Calculer la concentration en acide éthanóique dans le mélange M.
- ii-* Calculer la concentration en acide éthanóique dans le vinaigre.

e- Calculer le pH d'un vinaigre où la concentration en acide éthanóique est égale à $C_o = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Annexe :

Dosage conductimétrique du mélange M par une solution d'hydroxyde de sodium.

