

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.

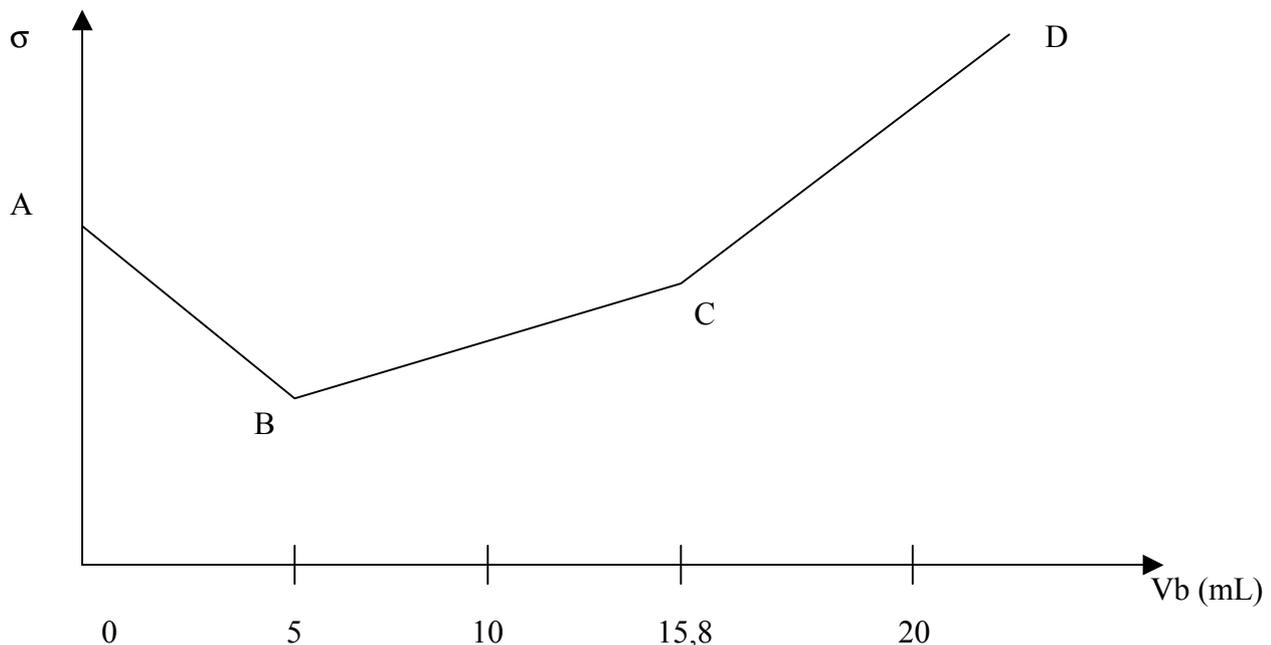
d- Sachant que $C_b = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

- 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.



Données :

- Constante d'acidité de l'acide éthanóique dans l'eau : $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 10^{-4,8}$.
- Potentiels standard à pH = 0 :
 - $E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,037 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.
- Masse molaire de l'éthanol : $M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- À 293 K, masse volumique de l'éthanol : $\rho = 0,79 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.
- Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$
- L'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) est un acide fort dans l'eau, l'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) est une base forte dans l'eau.

La conductivité d'une solution s'écrit :

$$\sigma = \sum_i C_i \cdot \lambda_i$$

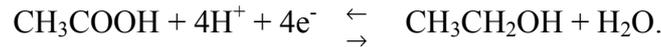
avec C_i concentration molaire de l'ion i et λ_i sa conductivité molaire.

- Pour les concentrations utilisées ici, les conductivités molaires λ_i sont données dans le tableau suivant.
- Conductivités ioniques molaires limites à 298 K :

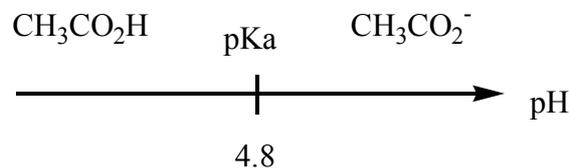
ion i	Na^+	H_3O^+	OH^-	CH_3COO^-	Cl^-
$\lambda_i (\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	50	350	199	41	76

Correction :

- 1- L'acide éthanoïque (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 éthanoïque/éthanol). La demi-équation d'oxydoréduction correspondante est :

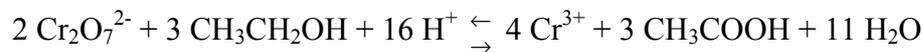


- 2- L'acide éthanoïque est un acide de Brønsted en solution aqueuse. Son diagramme de prédominance acido-basique en fonction du pH s'établit à partir de son pK_a :

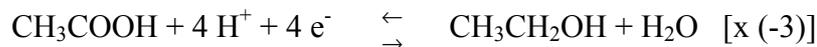
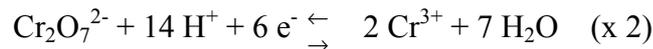


- 3- On étudie la réaction d'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque.

- a- L'équation-bilan de la réaction mettant en jeu 2 moles d'ion dichromate pour $\text{pH} < 4$, soit en milieu acide est :



Cette équation s'établit soit à partir des variations globales des nombres d'oxydation, soit à partir des demi-équation rédox :



- b- La valeur de la constante d'équilibre s'établit à partir des potentiels standard d'oxydoréduction. A l'équilibre d'oxydoréduction, il y a égalité des potentiels d'oxydoréduction :

$$E_{\text{Cr}} = E^\circ_{\text{Cr}} + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]h^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E_{\text{AcOH/EtOH}} = E^\circ_1 + \frac{0,06}{4} \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]h^4}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$$

$$\text{et } [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]h}{K_a}$$

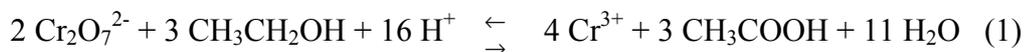
$$E_{\text{Cr}} = E_{\text{AcOH/EtOH}} \Rightarrow \frac{0,06}{12} \log K = E^\circ_{\text{Cr}} - E^\circ_{\text{AcOH/EtOH}}$$

$$\underline{\underline{K = 10^{259} \gg 1}}$$

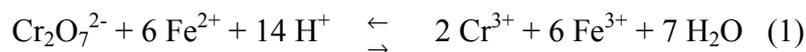
La réaction est quantitative !!!

4- Application : dosage de l'éthanol dans le vin.

a- La première réaction est l'oxydation de l'éthanol en acide acétique selon l'équation-bilan (1) :



La deuxième réaction correspond au dosage des ions dichromates restant par Fe^{2+} selon l'équation-bilan (2) :



b- On détermine alors à partir de ces deux équations-bilans les concentrations en différentes espèces :

Le nombre de moles de dichromate consommées dans (2), $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{res tan t}}$, correspond au nombre de moles restant à l'issue de (1) :

$$\frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{res tan t}}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{éq}}}{6} \Leftrightarrow \underline{\underline{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{res tan t}} = \frac{C_2 V_e}{6}}}$$

Le nombre de moles de dichromate consommées dans (1) se déduit :

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{initial}} = n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{cons.(1)}} + n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{res tan t}} \text{ soit } n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{cons.(1)}} = C_1 \cdot V_1 - \frac{C_2 V_e}{6}$$

c- Le nombre de moles d'éthanol contenues dans le prélèvement vaut :

$$\frac{n_{\text{EtOH}}^{\text{prél.}}}{3} = \frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{cons.(1)}}}{2} \Leftrightarrow n_{\text{EtOH}}^{\text{prél.}} = \frac{3}{2} \cdot \left(C_1 \cdot V_1 - \frac{C_2 V_e}{6} \right) = 1,85 \text{ mmol}$$

d- Le vin ayant été dilué 10 fois, le nombre de mole en éthanol est donc 10 fois supérieur. La concentration massique en alcool dans ce vin vaut :

$$C_{\text{EtOH}}^{\text{vin}} = \frac{m_{\text{EtOH}}^{\text{vin}}}{V_{\text{vin}}} = \frac{10 \cdot n_{\text{EtOH}}^{\text{prél.}}}{V_0} \cdot M_{\text{EtOH}} = 84,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le degré alcoolique, c'est-à-dire le pourcentage volumique en éthanol dans le vin (volumes mesurés à 293 K) vaut alors :

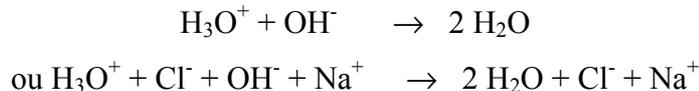
$$d_{\text{alcoolique}} = \frac{V_{\text{EtOH}}}{1000 \text{ mL}} = \frac{n_{\text{EtOH}}^{\text{vin}} \cdot M_{\text{EtOH}}}{1000 \cdot \rho_{\text{EtOH}}} = 10,7^\circ$$

Il s'agit d'un vin de pays ou d'un vin de table mais pas d'une A.O.C. !!!

5- Propriété acide de l'acide éthanóique.

a- Partie (AB)

i- Il s'agit du dosage d'un mélange d'acide fort et faible. La première réaction prépondérante qui a lieu est celle entre l'acide fort et la base forte (partie AB) de constante 10^{14} et d'équation-bilan :



ii- En **A**, les ions majoritairement présents sont : H_3O^+ et Cl^- .

Entre **A** et **B** : on ajoute Na^+ et OH^- , ces derniers consommant H_3O^+ . On « remplace » H_3O^+ par Na^+ . La conductivité ionique molaire limite de H_3O^+ étant la plus grande dans l'eau, il y a diminution de la conductivité de la solution.

iii- La conductivité de la solution s'exprime en fonction des conductivités molaires et des concentrations des espèces ioniques majoritaires dans la solution après l'addition du titrant :

$$\sigma_{\text{AB}} = \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)}[\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{(\text{Cl}^-)}[\text{Cl}^-] + \lambda_{(\text{Na}^+)}[\text{Na}^+]$$

iv- Dans cette partie de la courbe, on considère que le volume total de la solution ne varie pas. La réaction étant quantitative :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_0 - C_b V_b}{V_T}; [\text{Cl}^-] = \frac{n_0}{V_T}; [\text{Na}^+] = \frac{C_b V_b}{V_T}$$

Problème I

v- La conductivité de la solution, $\sigma = f(V_b)$, est bien une fonction affine de pente négative :

$$\sigma = \frac{n_0 - C_b V_b}{V_T} \lambda_{(H^+)} + \frac{n_0}{V_T} \lambda_{(Cl^-)} + \frac{C_b V_b}{V_T} \lambda_{(Na^+)}$$

$$\sigma = \frac{n_0}{V_T} \left[\lambda_{(H^+)} + \lambda_{(Cl^-)} \right] + \frac{C_b V_b}{V_T} \left[\lambda_{(Na^+)} - \lambda_{(H^+)} \right]$$

b- Partie (BC)

i- L'équation-bilan de la réaction de dosage qui se produit dans cette partie est :



ii- Au point **B**, on a en présence des ions Na^+ et Cl^- . On « remplace » CH_3COOH (neutre) par CH_3COO^- , en ajoutant Na^+ . L'apparition de ces nouveaux dans la solution fait augmenter la conductivité

c- Partie (CD)

i- Après le point **C**, toutes les espèces en solution ont été dosées. Alors comme on ajoute des ions Na^+ et OH^- , la conductivité de la solution augmente. La pente de la partie CD est supérieure à celle de la partie BC car on ajoute Na^+ et OH^- , au lieu d'ajouter Na^+ et former CH_3COO^- .

ii- La conductivité ionique molaire limite de OH^- étant supérieure à celle de CH_3COO^- .

iii- La pente CD est largement supérieure à la précédente.

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

i- Concentration en acide éthanóique dans le mélange M :

Le dosage de l'acide éthanóique a lieu de B à C ; le volume correspondant est :

$$V_e = 15,8 - 5 = 10,8 \text{ mL.}$$

ii- On a dosé le mélange M dilué 10 fois

$$C_{AcOH/M} = 10 \cdot \frac{V_e C_b}{V_T} = 10 \cdot \frac{10,8 \times 5 \cdot 10^{-2}}{100} = \underline{\underline{5,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}}$$

$$C_1 = \frac{C_{\text{AcOH}/M} \cdot V_{\text{total}}}{V_1} = \frac{5,40 \cdot 10^{-2} \times 1000}{50} = \underline{\underline{1,08 \text{ mol.L}^{-1}}}$$

e- Il s'agit d'une solution d'un acide faible, en concentration pas trop faible. On doit pouvoir appliquer les approximations maximales :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log c) = \frac{1}{2}(4,8 - \log 5 \cdot 10^{-2}) = 3,05.$$

Le pH est bien dans la zone de prédominance de l'acide, et de H_3O^+ . Les approximations sont vérifiées.