

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

- 1- L'acide éthanóique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 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  $\text{Fe}^{2+}$  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 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 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  $90 \text{ mL}$  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,  $\sigma$ , 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.**

