

I. Détermination du degré alcoolique d'un vin (Réunion 2004)

1. Extraction de l'éthanol

1.1.

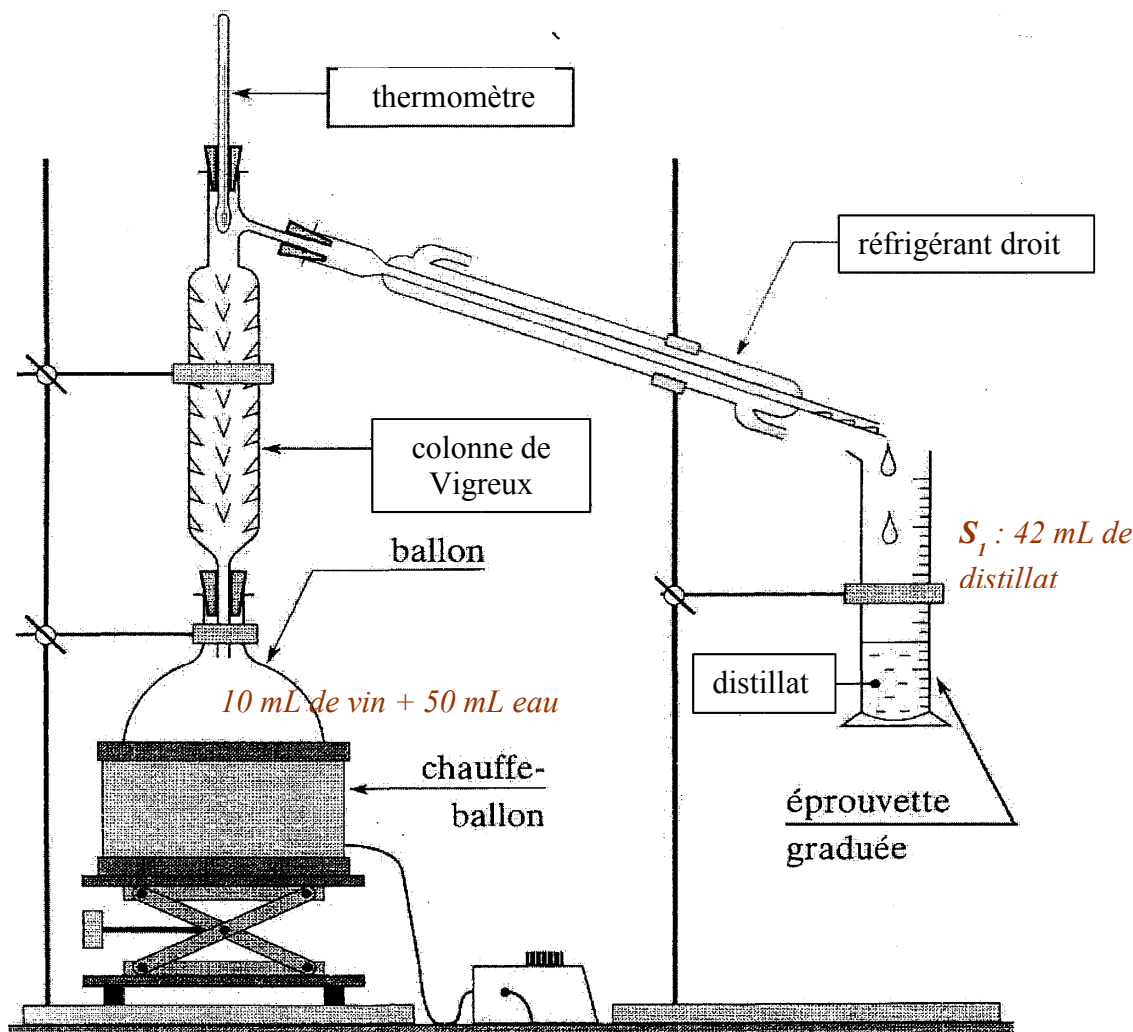
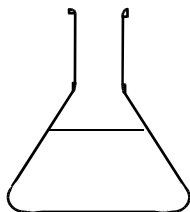


figure 1

3. Réaction entre l'éthanol et le dichromate de potassium

3.1. La solution  $S_3$  possède une coloration verdâtre en raison de la présence des ions  $Cr^{3+}$  qui se sont formés au cours de la transformation.

3.2. L'éthanol est une espèce chimique volatile, des vapeurs d'éthanol peuvent se répandre dans le laboratoire. Or ces vapeurs sont facilement inflammables, même à température ambiante. De plus, les ions dichromate sont cancérigènes, il faut éviter leur contact. Ce réactif n'est plus utilisé en lycée, mais encore utilisé dans les alcootests. Pour finir, l'acide éthanoïque qui se forme est irritant pour les voies respiratoires, en bouchant l'erlenmeyer on évite de respirer des vapeurs.



**Solution  $S_3$ :**

$V_0 = 10,0$  mL de solution  $S_2$   
 $V_1 = 20,0$  mL de  $(2K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}_{(aq)})$   $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-1}$  mol.L $^{-1}$   
 + 10 mL d'acide sulfurique concentré

équation chimique		$2 Cr_2O_7^{2-} + 16 H_3O^+ + 3 CH_3-CH_2OH = 4 Cr^{3+} + 27 H_2O + 3 CH_3-COOH$					
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)					
État initial	$x = 0$	$C_1 \cdot V_1$	beaucoup	$n_0$	0	beaucoup	0
En cours de transformation	$x$	$C_1 \cdot V_1 - 2x$	beaucoup	$n_0 - 3x$	$4x$	beaucoup	$3x$
État final	$x_{final}$	$n(Cr_2O_7^{2-})_{restant}$	beaucoup	$n_0 - 3x_{final} = 0$	$4x_{final} = \frac{4}{3} n_0$	beaucoup	$3x_{final} = n_0$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est en excès donc l'éthanol est le réactif limitant, il est totalement consommé.

On a  $n_0 - 3x_{\text{final}} = 0$  donc  $x_{\text{final}} = \frac{n_0}{3}$  on a alors  $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = C_1 \times V_1 - 2x_{\text{final}} = C_1 \times V_1 - \frac{2}{3} n_0$

#### 4. Dosage de l'excès de dichromate de potassium

4.1.

équation chimique		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{Fe}^{2+} = 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{Fe}^{3+}$					
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)					
État initial	$x = 0$	$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = C_1 \times V_1 - \frac{2}{3} n_0$	beaucoup	$C_2 \cdot V_2$	0	beaucoup	0
En cours de transformation	$x$	$C_1 \times V_1 - \frac{2}{3} n_0 - x$	beaucoup	$C_2 \cdot V_2 - 6x$	$2x$	beaucoup	$6x$
État final	$x_{\text{final}}$	0	beaucoup	0		beaucoup	

Lorsque l'équivalence est atteinte les réactifs sont totalement consommés.

Pour les ions dichromate :  $C_1 \times V_1 - \frac{2}{3} n_0 - x_{\text{final}} = 0$  et pour les ions fer (II) :  $C_2 \times V_2 - 6x_{\text{final}} = 0$  soit  $x_{\text{final}} = \frac{C_2 \cdot V_2}{6}$

$$C_1 \times V_1 - \frac{2}{3} n_0 - \frac{C_2 \cdot V_2}{6} = 0$$

$$C_1 \times V_1 - \frac{C_2 \cdot V_2}{6} = \frac{2}{3} n_0 \text{ et donc } \frac{3}{2} C_1 \times V_1 - \frac{1}{4} C_2 \times V_2 = n_0$$

#### 4.2. Application numérique

$n_0 = \frac{3}{2} \times 1,00 \cdot 10^{-1} \times 20,0 \cdot 10^{-3} - \frac{1}{4} \times 5,00 \cdot 10^{-1} \times 7,6 \cdot 10^{-3} = 2,05 \cdot 10^{-3}$  mol d'éthanol présente dans 10 mL de vin

#### 5. Exploitation

5.1. On a effectué une prise d'essai de 10 mL pour effectuer le titrage, dans  $S_2$  on a une quantité d'éthanol de  $10 n_0$ . Le vin a été dilué 10 fois : on a  $n_{\text{éthanol}} = 100 \times n_0$

$$n_{\text{éthanol}} = 2,05 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

5.2. Degré alcoolique:

*Le degré alcoolique d'un vin est le pourcentage volumique d'alcool mesuré à une température de 20°C.*

*masse volumique éthanol  $\rho = 0,78 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$*

*masse molaire éthanol =  $46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$*

$$\text{degré} = d = \frac{V_{\text{éthanol}}}{V_{\text{solution}}} \times 100 \quad \text{avec } V_{\text{solution}} = 100 \text{ mL}$$

$$n = \frac{m}{M} \text{ et } \rho = \frac{m}{V_{\text{éthanol}}} = \frac{n \cdot M}{V_{\text{éthanol}}} \quad \text{soit } V_{\text{éthanol}} = \frac{n \cdot M}{\rho}$$

$$\text{degré} = \frac{n \cdot M}{100 \cdot \rho} \times 100 = \frac{2,5 \cdot 10^{-1} \cdot 46}{0,78}$$

$$\text{degré} = 12^\circ \quad \text{On ne peut conserver que deux chiffres significatifs (sinon } d = 12,09^\circ \text{)}$$

5.3.1. A 21°C, on doit soustraire 0,19 au degré indiqué sur l'étiquette.

5.3.2. Valeur corrigée du degré =  $12 - 0,19 = 11,81$

Valeur obtenue par titrage = 12,09

Ces deux valeurs sont très proches, de plus vu la précision des données il n'est pas possible d'utiliser plus de deux chiffres significatifs. On aurait alors  $12^\circ$  dans les deux cas. Le résultat du dosage est en accord avec la valeur corrigée de ce degré.

## II. L'eau de Dakin (France 2004)

### 1. Dosage par spectrophotométrie du permanganate de potassium en solution

$$1.1. c_0 = \frac{n}{V_0} = \frac{m}{M \times V_0} \quad m = c_0 \times V_0 \times M = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 0,5 \times (39 + 55 + 4 \times 16) = 0,79 \text{ g}$$

1.2.1. La courbe obtenue est une droite passant par l'origine d'équation  $A = k \times c$

$k$  : coefficient directeur de la droite ; on prend deux points sur la droite  $O(0 ; 0)$  et  $B(c_B = 4,0 \cdot 10^{-5} ; A_B = 0,088)$

$$k = \frac{0,088 - 0}{4,0 \cdot 10^{-5} - 0} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \quad A = 2,2 \cdot 10^3 \times c$$

1.2.2. La longueur d'onde choisie (530 nm) correspond au maximum d'absorption d'une solution de permanganate de potassium.

1.2.3. Le maximum du spectre correspond à une absorbance de 2,5, soit environ 10 fois plus élevée que les absorbances mesurées.

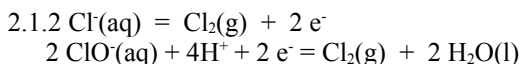
D'après la loi de Beer-Lambert, plus l'absorbance est élevée, plus la concentration est élevée, le spectre a été réalisé avec une solution de concentration plus élevée.

$$1.3.1. A = 0,14 \quad c_{\text{exp}} = A / 2,2 \cdot 10^3 = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$1.3.2. \quad c = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,0010}{158 \cdot 0,100} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ donc } \left| \frac{c - c_{\text{exp}}}{c} \right| = \left| \frac{6,3 - 6,4}{6,3} \right| = 0,55\% \text{ (En utilisant les valeurs non arrondies de } c \text{ et } c_{\text{exp}}, \text{ évidemment).}$$

La valeur obtenue expérimentale est bien conforme à l'étiquette.

## 2. Détermination de la masse de chlore actif



2.2.1. Le dichlore a une solubilité importante dans l'eau (8 g.L<sup>-1</sup>) mais très peu soluble dans l'eau salée. Si on veut récupérer du dichlore gazeux il vaut mieux utiliser de l'eau salée.

$$2.2.2. \text{ Puisque } n = \frac{V}{V_m} = \frac{m}{M}, \quad m = \frac{M \cdot V}{V_m} = \frac{71,0 \cdot 0,170}{24,0} = 0,503 \text{ g} \text{ et nous obtenons donc } \left| \frac{0,500 - 0,503}{0,500} \right| = 0,58\%.$$

Les résultats obtenus sont conformes à ceux donnés par l'étiquette.

## 3. Rôle du dihydrogénophosphate de sodium dihydraté

Si le milieu devient acide, alors la réaction (1) peut avoir lieu et on observerait un dégagement gazeux de dichlore. Ce qu'il faut absolument éviter car ce gaz peut être mortel.

## III. Titre alcalimétrique d'une eau minérale (Polynésie 2004)

### 1. Le titre alcalimétrique TA

1.1. Pour  $V_a = 0 \text{ mL}$ , on lit  $\text{pH} = 7$ . Il s'agit du pH de l'eau minérale.

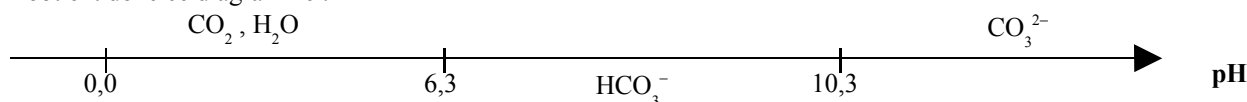
1.2. Diagramme de prédominance:

Sur un axe gradué de pH, on place les pKa des deux couples acido-basiques concernés.

On a la relation  $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[A_{\text{aq}}^-]_{\text{éq}}}{[AH_{\text{(aq)}}]_{\text{éq}}}$  où  $A_{\text{(aq)}}^-$  est la base conjuguée et  $AH_{\text{(aq)}}$  l'acide conjugué du couple  $AH/A^-$ .

Pour  $\text{pH} < \text{pKa}$ , alors  $AH$  prédomine sur  $A^-$  et pour  $\text{pH} > \text{pKa}$  alors  $A^-$  prédomine sur  $AH$ .

On obtient donc ce diagramme :



Le pH de l'eau minérale étant égal à 7, les ions  $\text{HCO}_3^-$  prédominent en solution par rapport aux autres espèces carbonatées.

1.3.  $\text{pH} = 7$  donc la phénolphthaléine est incolore.

1.4. L'ajout d'acide chlorhydrique apporte en solution des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui vont consommer les ions  $\text{HCO}_3^-$ .

Le pH va diminuer, la phénolphthaléine ne changera pas de couleur. Il faudrait que le pH devienne supérieur à 8 pour qu'elle devienne rose pâle.

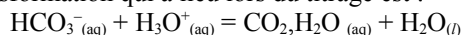
On ne peut donc pas déterminer par l'observation un volume équivalent.

1.5.  $\text{TA} = 0$  car il n'y a pas ou trop peu d'ions carbonate dans l'eau de  $\text{pH} = 7$  pour pouvoir les titrer.

### 2. Le titre alcalimétrique complet TAC

2.1. On a vu que  $\text{HCO}_3^-$  prédomine dans l'eau minérale par rapport aux autres espèces carbonatées.

L'équation de la réaction modélisant la transformation qui a lieu lors du titrage est :



$$2.2. n_a = C_a \times V_a = 2,0 \times 10^{-2} \times 14,0 \times 10^{-3} \quad n_a = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

On utilise la courbe  $\text{pH} = f(V_a)$ . Pour  $V_a = 14,0 \text{ mL}$ , on lit  $\text{pH} = 4,5$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$n'_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 10^{-\text{pH}} \times (V_1 + V_a) = 10^{-4,5} \times (50,0 + 14,0) \times 10^{-3} \quad n'_a = 2,02 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Justification de l'utilisation de cette réaction pour le titrage :

La réaction support d'un titrage doit être rapide et totale. Pour que la réaction soit totale, il faut que l'avancement à l'équivalence soit égal à l'avancement maximal. Si tous les ions oxonium versés étaient consommés alors  $n_a - x_{\text{max}} = 0$  soit  $x_{\text{max}} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

En réalité, il reste  $n'_a$  ions oxonium. On a  $n_a - x_{\text{équivalence}} = n'_a$  soit  $x_{\text{équivalence}} = n_a - n'_a = 2,77976 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

donc  $x_{\text{équivalence}} = x_{\text{max}}$ . **La réaction peut être considérée comme étant totale.**

2.3. Autour de l'équivalence, il se produit un saut de pH. L'équivalence correspond au minimum de la valeur de la dérivée  $\frac{dpH}{dV_a}$ .

Le point d'équivalence a pour coordonnées ( $V_{aE} = 14$  ;  $\text{pH}_E = 4,5$ ). Valeurs approximatives, vu le manque de précision du graphe donné.

2.4. La zone de virage du vert de bromocrésol contient le pH à l'équivalence. Cet indicateur coloré est donc bien adapté pour repérer l'équivalence.

2.5. A l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, soit

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} \text{ versée} = n_{\text{HCO}_3^-} \text{ initiale}$$

$$C_a \times V_{aE} = C \times V_1 \text{ donc } C = \frac{C_a \cdot V_{aE}}{V_1} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \cdot 14}{50,0} = 5,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$2.6. C = \frac{T}{M} \text{ donc } T = C \times M_{\text{HCO}_3^-} = 5,6 \times 10^{-3} \times 61 \quad T = 0,34 \text{ g.L}^{-1}$$

2.7. D'après le texte: "c'est le volume, exprimé en millilitres, de solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  nécessaires pour doser **100 mL** d'eau minérale en présence de vert de bromocrésol".

Lors du dosage, on a utilisé seulement  $V_1 = 50,0 \text{ mL}$  d'eau minérale, et on a versé  $14 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique.

Si on avait utilisé  $100 \text{ mL}$  d'eau minérale, on aurait versé  $28 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique. Donc **TAC = 28**

