

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

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

Pour déterminer le degré alcoolique d'un vin, il faut d'abord isoler l'alcool des autres composés du vin (acides, matières minérales, sucres, esters,...) en réalisant une distillation. Cette méthode de séparation ne permet pas d'obtenir de l'éthanol pur mais un mélange eau - éthanol dont les proportions sont constantes. Il est donc nécessaire d'ajouter de l'eau au vin pour être sûr de recueillir pratiquement tout l'éthanol contenu dans celui-ci.

La solution aqueuse d'éthanol est ensuite ajustée à 100 mL avec de l'eau distillée, pour simplifier les calculs.

Puis l'alcool est oxydé quantitativement en acide acétique (éthanoïque) par un excès de dichromate de potassium.

L'oxydant excédentaire est ensuite dosé par une solution de sel de Mohr $[FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4]$. Ce dosage est appelé dosage indirect (ou en retour). Les données nécessaires sont en fin d'énoncé.

1. Extraction de l'éthanol

Pour ce dosage, on prélève 10,0 mL de vin auxquels on ajoute environ 50 mL d'eau. On distille ce mélange et on recueille un volume de 42 mL de distillât (noté S_1). On considère qu'il contient alors tout l'éthanol du vin.

1.1. Compléter sur la figure 1 de l'annexe (à remettre avec la copie) le nom des éléments du montage désignés par les flèches et préciser le sens de circulation de l'eau.

2. Préparation de la solution à titrer

On complète S_1 à 100,0 mL avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution notée S_2 . S_2 contient donc l'éthanol présent dans les 10 mL de vin prélevé, dilué 10 fois.

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

Dans un erlenmeyer, on mélange $V_0 = 10,0$ mL de solution S_2 , $V_1 = 20,0$ mL d'une solution de dichromate de potassium ($2K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$) de concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et environ 10 mL d'acide sulfurique concentré.

On bouche l'erlenmeyer et on laisse réagir pendant environ 30 minutes. On obtient alors une solution verdâtre appelée S_3 .

L'équation de la réaction entre l'ion dichromate et l'éthanol est :



3.1. Justifier la couleur de la solution S_3 .

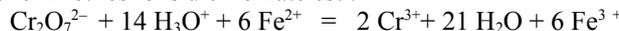
3.2. Pourquoi doit-on boucher l'erlenmeyer ?

3.3. En vous aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, montrer que la relation entre la quantité n_0 d'éthanol oxydé et la quantité $n(Cr_2O_7^{2-})_{\text{restant}}$ d'ions dichromate restant après cette oxydation est : $n(Cr_2O_7^{2-})_{\text{restant}} = C_1 \times V_1 - n_0$.

4. Dosage de l'excès de dichromate de potassium

On dose alors les ions dichromate en excès avec une solution de sel de Mohr de concentration $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le volume de solution de sel de Mohr nécessaire pour atteindre l'équivalence (repérée à l'aide d'un indicateur de fin de réaction) est $V_2 = 7,6$ mL.

L'équation de la réaction entre les ions fer II et les ions dichromate est :



4.1. En vous aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, montrer que :

$$n_0 = C_1 \times V_1 - C_2 \times V_2$$

4.2. Faire l'application numérique.

5. Exploitation

5.1. Déterminer la quantité de matière d'éthanol $n_{\text{éthanol}}$ contenue dans 100 mL de vin.

5.2. Déterminer le degré alcoolique du vin étudié.

5.3. L'étiquette de la bouteille indique que le vin a un degré alcoolique $d = 12^\circ$. Cette indication est le résultat d'un contrôle (alcoométrie directe) réalisé à l'aide d'un densimètre (aussi appelé alcoomètre) directement gradué en degré alcoolique.

La densité (donc le degré alcoolique) varie avec la température et les densimètres utilisés sont étalonnés pour 20°C. Pour comparer le résultat du dosage précédent réalisé à 21°C et l'indication portée sur l'étiquette, il faut apporter une correction au degré lu sur l'étiquette (voir tableau ci-dessous).

5.3.1. Quelle correction doit-on apporter à la valeur $d = 12^\circ$ inscrite sur l'étiquette ?

5.3.2. Le résultat du dosage est-il alors en accord avec la valeur corrigée de ce degré ?

Données :

Masse volumique de l'éthanol : $0,78 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$
Masse molaire de l'éthanol : $M = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Couples oxydant-réducteur mis en jeu :

- Acide éthanoïque / Éthanol
 CH_3COOH / CH_3CH_2OH
(incolore) (incolore)
- Ion dichromate / Ion chrome
 $Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+}
(orange) (vert)
- Ion fer III / Ion fer II
 Fe^{3+} / Fe^{2+}
(rouille) (verdâtre)

Les valeurs du tableau correspondent à la correction à apporter au degré lu.

t °C	Degré alcoolique lu à t °C sur l'alcoomètre								
	8	9	10	11	12	13	14	15	16
15	+ 0.72	+ 0.77	+ 0.82	+ 0.87	+ 0.94	+ 1.01	+ 1.09	+ 1.17	+ 1.26
16	+ 0.58	+ 0.62	+ 0.66	+ 0.71	+ 0.76	+ 0.82	+ 0.83	+ 0.94	+ 1.01
17	+ 0.46	+ 0.48	+ 0.51	+ 0.55	+ 0.58	+ 0.63	+ 0.67	+ 0.71	+ 0.76
18	+ 0.31	+ 0.33	+ 0.34	+ 0.36	+ 0.39	+ 0.42	+ 0.45	+ 0.47	+ 0.50
19	+ 0.16	+ 0.16	+ 0.17	+ 0.18	+ 0.20	+ 0.21	+ 0.23	+ 0.24	+ 0.26
21	- 0.16	- 0.17	- 0.17	- 0.18	- 0.19	- 0.20	- 0.21	- 0.24	- 0.26
22	- 0.34	- 0.35	- 0.37	- 0.40	- 0.42	- 0.44	- 0.46	- 0.48	- 0.51
23	- 0.51	- 0.54	- 0.56	- 0.60	- 0.63	- 0.67	- 0.71	- 0.74	- 0.78

Document : Chambre de l'Agriculture de la Gironde.

Exemple : on lit sur l'alcoomètre : 16,0 % à 18°C
A 20°C : $16,0 + 0,5 = 16,5 \%$.

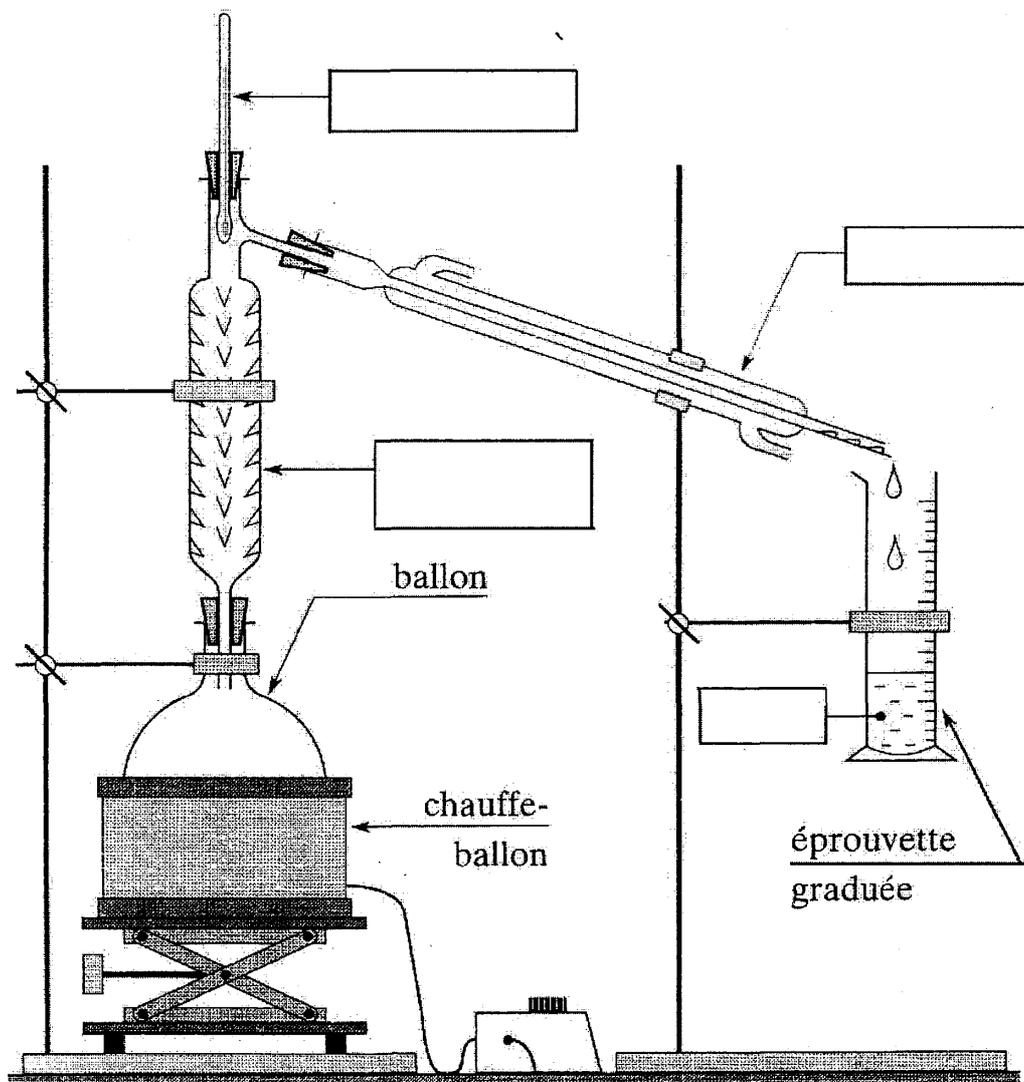


figure 1

II. L'eau de Dakin (France 2004)

L'eau de Dakin est un antiseptique utilisé pour le lavage des plaies et des muqueuses. Elle a une couleur rose et une odeur chlorée.

L'étiquette du flacon mentionne les principes actifs pour un volume $V = 100 \text{ mL}$: « solution concentrée d'hypochlorite de sodium, quantité correspondant à $0,500 \text{ g}$ de chlore actif – permanganate de potassium $0,0010 \text{ g}$ – dihydrogénophosphate de sodium dihydraté – eau purifiée ». En outre, l'eau de Dakin contient des ions chlorure.

Cet exercice propose de vérifier une partie des indications de l'étiquette.

La question 1 est indépendante des questions 2 et 3.

Données:

Masses molaires atomiques

$$M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{K}) = 39,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Mn}) = 55,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Solubilité du dichlore à $20 \text{ }^\circ\text{C}$:

- dans l'eau: 8 gL^{-1}

- dans l'eau salée: très peu soluble.

Volume molaire gazeux dans les conditions de l'expérience: $V_M = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. Dosage par spectrophotométrie du permanganate de potassium en solution

1.1. Afin de réaliser une échelle de teintes, on prépare un volume $V_0 = 500 \text{ mL}$ d'une solution mère S_0 de permanganate de potassium à la concentration molaire en soluté apporté $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer la masse de permanganate de potassium solide (de formule KMnO_4) à peser pour préparer cette solution par dissolution.

1.2. La solution S_0 permet de préparer une échelle de teintes constituée par cinq solutions dont on mesure l'absorbance A à la longueur d'onde 530 nm .

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Concentration c ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$1,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$
A	0,221	0,179	0,131	0,088	0,04

1.2.1. Tracer la courbe représentant $A = f(c)$ SUR LA FEUILLE DE PAPIER MILLIMÉTRÉ A RENDRE AVEC LA

COPIE.

Échelle des abscisses : 1 cm pour $0,5 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$

Échelle des ordonnées: 1 cm pour 0,01

Déterminer la relation numérique entre A et c .

1.2.2. À partir du spectre d'absorption ci-dessous (figure 1) réalisé avec une solution de permanganate de potassium, expliquer comment on a choisi la longueur d'onde pour cette étude.

1.2.3. Ce spectre a-t-il été réalisé avec une solution de concentration molaire plus élevée ou plus faible que celles du tableau précédent? Justifier sans calcul.

1.3.L 'absorbance de l'eau de Dakin à la longueur d'onde $\lambda = 530 \text{ nm}$ est 0,14. À cette longueur d'onde, et pour les concentrations des espèces chimiques de l'eau de Dakin, on admettra que seul le permanganate de potassium intervient dans la mesure de l'absorbance.

1.3.1. En déduire la concentration molaire c_{exp} en permanganate de potassium apporté de l'eau de Dakin.

1.3.2. À partir des données de l'étiquette, calculer la concentration molaire c en permanganate de potassium apporté de l'eau de Dakin et comparer

au résultat expérimental. Pour cela, on calculera si cela est nécessaire, l'écart relatif $\left| \frac{c - c_{\text{exp}}}{c} \right|$ et on l'exprimera en pourcentage.

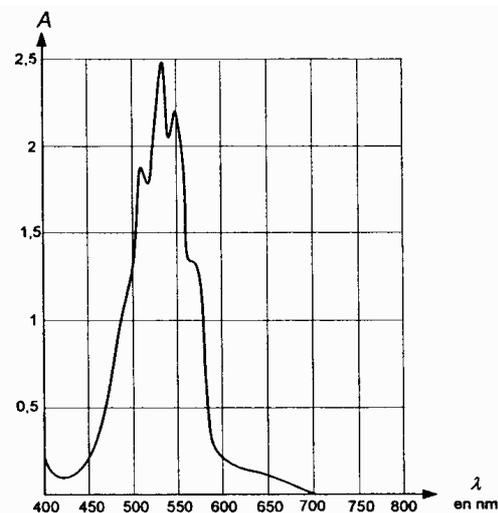
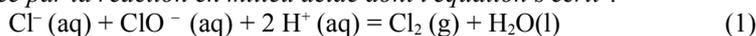


Figure 1

2. Détermination de la masse de chlore actif

2.1. Une définition de la masse de chlore actif correspond à la masse de dichlore dégagé lors de la transformation chimique modélisée par la réaction en milieu acide dont l'équation s'écrit :



Connaissant les deux couples oxydant/réducteur $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ et $\text{ClO}^- / \text{Cl}_2$, écrire, dans le cas de cette réaction, la demi-équation associée respectivement à chaque couple.

2.2. Afin de vérifier l'indication de l'étiquette concernant la masse de chlore actif, on verse un excès d'acide chlorhydrique dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'eau de Dakin. On réalise ainsi la transformation chimique modélisée par la réaction associée à l'équation (1). On recueille, sous la hotte, dans une cuve contenant de l'eau salée, un volume $V = 170 \text{ mL}$ de dichlore.

2.2.1. Justifier l'utilisation de l'eau salée pour la récupération du dichlore.

2.2.2. Calculer la masse de dichlore recueilli et la comparer à l'indication portée sur l'étiquette en calculant l'écart relatif

$\left| \frac{m - m_{\text{exp}}}{m} \right|$ et en exprimant celui-ci en pourcentage.

3. Rôle du dihydrogénophosphate de sodium hydraté

Dans l'eau de Dakin le dihydrogénophosphate de sodium permet de maintenir basique la solution.

Donner une raison justifiant la nécessité de maintenir basique l'eau de Dakin.

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

Les eaux minérales contiennent de nombreuses espèces chimiques dissoutes. Ces eaux minérales sont particulièrement riches en ions « bicarbonate ». Ce nom désigne en fait les ions hydrogencarbonate $\text{HCO}_3^- (\text{aq})$.

Données :

- Zone de virage de quelques indicateurs colorés :

Phénolphthaléine: $\xrightarrow{\text{pH}}$
Incolore 8 rose pale 10 fuschia

Vert de bromocrésol: $\xrightarrow{\text{pH}}$
Jaune 3,8 vert 5,4 bleu

- Valeurs de quelques pKa de couples acido-basiques :

Pour le couple $(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O})$: $\text{pKa}_1 = 0$

Pour le couple $(\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-)$: $\text{pKa}_2 = 14$

Pour le couple $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-)$: $\text{pKa}_3 = 6,3$

Pour le couple $(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-})$: $\text{pKa}_4 = 10,3$

- Masses molaires atomiques : $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$.

Pour effectuer le dosage alcalimétrique, on prélève $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'eau minérale que l'on titre par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Un système d'acquisition permet de mesurer le pH au cours du dosage. On obtient ainsi la

courbe donnant le pH en fonction de V_a , volume d'acide versé, et celle de sa dérivée $\frac{dpH}{dV_a} = f(V_a)$. Ces courbes sont données en **annexe (à rendre avec la copie)**.

1. Le titre alcalimétrique TA

La mesure du titre alcalimétrique TA permet de déterminer la concentration en ions carbonate $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$.

On donne la définition du TA : c'est le volume, exprimé en millilitres, de solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions $H_3O^+{}_{(aq)}$ nécessaires pour doser les ions carbonate $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$ dans 100 mL d'eau minérale en présence de phénolphtaléine.

- 1.1 En vous servant du diagramme donné en annexe, donner le pH de l'eau minérale.
- 1.2 Établir le diagramme de prédominance des espèces carbonatées. En déduire la forme prédominante de ces espèces dans cette eau minérale.
- 1.3 Quelle teinte prend la phénolphtaléine dans cette eau ?
- 1.4 Par ajout d'acide chlorhydrique, la phénolphtaléine changera-t-elle de couleur ? Peut-on déterminer par l'observation un volume équivalent ?
- 1.5 Justifier la valeur nulle du TA de cette eau minérale.

2. Le titre alcalimétrique complet TAC

Le titre alcalimétrique complet TAC est lié à la concentration totale en ions hydrogénocarbonate $HCO_3^-{}_{(aq)}$ et carbonate $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$.

On donne la définition du TAC : 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.

- 2.1. Ecrire l'équation de la réaction utilisée pour le titrage.
- 2.2. Calculer n_a la quantité d'ions $H_3O^+{}_{(aq)}$ introduite lorsque $V_a = 14,0 \text{ mL}$. Evaluer n'_a la quantité d'ions $H_3O^+{}_{(aq)}$ restant dans le volume total du mélange réactionnel. Justifier l'utilisation de cette réaction pour réaliser un dosage.
- 2.3. Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- 2.4. Justifier le choix du vert de bromocrésol comme indicateur coloré.
- 2.5. Déterminer la concentration molaire C des ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale.
- 2.6. Déterminer la concentration massique T des ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale.
- 2.7. Déterminer le TAC de cette eau minérale.

ANNEXE

Titration des ions hydrogénocarbonate contenus dans 50 mL d'eau minérale par l'acide chlorhydrique

