

Remarque : le corps de caractère utilisé est 14 pour permettre une réduction, avec lecture aisée.

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES
ÉPREUVE SPÉCIFIQUE-FILIÈRE TSI

Autour de l'acide éthanóique

L'épreuve comporte trois parties A, B et C indépendantes. Tout sera justifié.

Le document I sera rendu avec la copie (je n'ai pas scanné le document).

Notation : un composé X sera noté X(l) en phase liquide, X(s) en phase solide et X en solution aqueuse.

Partie A – Thermodynamique de la synthèse de l'éthanoate d'éthyle

L'acide éthanóique est un intermédiaire important de la chimie organique industrielle. Il sert notamment à la fabrication d'esters. On s'intéresse ici à la synthèse de l'ester éthanoate d'éthyle.

Données : Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Numéros atomiques : hydrogène-Z = 1 ; carbone-Z = 6 ; oxygène-Z = 8.

Données thermodynamiques à 298 K :

*Enthalpies de liaisons :

Définition : l'enthalpie standard de liaison A-B est l'enthalpie standard de la réaction $\text{A-B(g)} \rightarrow \text{A(g)} + \text{B(g)}$ où A et B peuvent être des atomes ou des groupes d'atomes. Elle ne dépend que de la nature des atomes liés et du nombre de liaisons qu'ils établissent.

Liaison	C-H	C-O	C=O	C-C	O-H
Enthalpie de liaison (kJ.mol^{-1})	411	358	799	346	460

*Enthalpie standard de vaporisation, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$:

Corps	$\text{CH}_3\text{COOH(l)}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(l)}$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3\text{(l)}$	$\text{H}_2\text{O(l)}$
$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ (kJ.mol^{-1})	41,6	40,4	34,7	44,0

I- La molécule d'acide éthanóique, CH_3COOH .

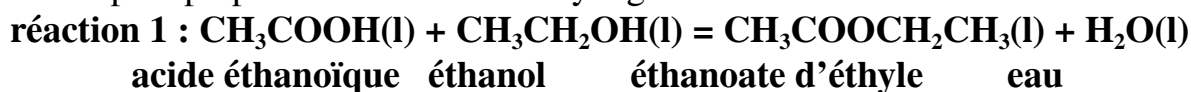
- Donner la configuration électronique des atomes d'hydrogène (H), de carbone (C) et d'oxygène (O).
- En déduire la valence la plus courante pour chacun de ces atomes. (La valence d'un atome est le nombre de liaisons qu'un atome peut former dans une molécule).
- Écrire une représentation de Lewis pour la molécule d'acide éthanóique.

II- Équilibres d'estérification.

Dans cette partie, la température est égale à $T = 298 \text{ K}$.

On considère que l'activité d'un constituant i dans un mélange liquide est égale à la fraction molaire de ce constituant dans le mélange ($a_i = x_i$).

A. On peut préparer l'éthanoate d'éthyle grâce à la réaction suivante :



C'est un équilibre homogène en phase liquide, **sans solvant**. Le sens 1 (vers la droite) est appelé estérification (ici formation de l'ester éthanoate d'éthyle) et le sens 2 (vers la gauche) hydrolyse (disparition de l'ester).

1. **Expérience n° 1** : on fait réagir 1 mole d'acide éthanóique et 1 mole d'éthanol. Quelle que soit la température de travail, on obtient l'équilibre 0,667 mole d'eau.
 - a. Calculer le rendement de la réaction.
 - b. Calculer la constante d'équilibre, K_1 de la réaction 1.
 - c. La réaction est-elle exothermique ?
 - d. Si le ballon utilisé pour cette expérience est mal séché et contient de l'eau, le rendement de la réaction est-il modifié ? Si oui, dans quel sens ? Justifier.
2.
 - a. Écrire les représentations de Lewis des quatre molécules intervenant dans la réaction 1.
 - b. Étudier le bilan des liaisons rompues et formées au cours de cette réaction.
 - c. En utilisant les données thermodynamiques, calculer l'enthalpie standard de la réaction 1 à 298 K. Est-ce en accord avec le résultat de la question 1c ?
3. En déduire la valeur de l'entropie standard de la réaction 1 à 298 K.
4. **Expérience n° 2** : on fait réagir maintenant 1 mole d'acide éthanóique et 10 moles d'éthanol.
 - a. Déterminer la composition du système à l'équilibre.
 - b. Calculer le rendement de la réaction.
 - c. Comparer au rendement de la première expérience. Conclure.
5. **Expérience n° 3** : enfin, on mélange 1 mole d'acide éthanóique, 1 mole d'éthanol, 3 moles d'éthanoate d'éthyle et 3 moles d'eau.
 - a. Calculer l'affinité chimique et en déduire le sens d'évolution du système.
 - b. Déterminer la composition du système à l'équilibre.

B. Équilibres simultanés

On mélange 2 moles d'acide éthanóique, 2 moles d'éthanol et 2 moles de méthanol ($\text{CH}_3\text{OH(l)}$). En plus de la réaction A, on a un autre équilibre d'estérification entre le méthanol et l'acide éthanóique. Les réactifs et les produits sont tous à l'état liquide.

1. Écrire les deux équilibres simultanés qui se produisent.
2. Écrire le bilan molaire des espèces présentes à l'équilibre en fonction de α et β , coefficients de dissociation respectifs de l'éthanol et du méthanol.
3. Sachant que l'on obtient 1,734 mol d'eau, calculer le nombre de moles de chaque espèce à l'équilibre.
4. Calculer la constante d'équilibre, K_2 de la réaction d'estérification avec le méthanol.

PARTIE B – Équilibres d'oxydo-réduction en solution aqueuse

Dans cette partie, la température est égale à $T = 298 \text{ K}$.

Données : À 298 K :

On prendra $(RT/F)\ln(10) = 0,06 \text{ V}$ (R constante des gaz parfaits, F constante de Faraday).

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 : $M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 46 \text{ g.mol}^{-1}$.

À 293 K, masse volumique de l'éthanol : $\rho = 0,79 \text{ g.mL}^{-1}$.

1. L'acide éthanóïque (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 éthanóïque/éthanol). Écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.
2. L'acide éthanóïque est un acide de Brönsted en solution aqueuse. Tracer son diagramme de prédominance acido-basique en fonction du pH.
3. Diagramme potentiel-pH : on souhaite tracer le diagramme potentiel-pH relatif aux trois espèces CH_3COOH , CH_3COO^- et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ dans l'eau.
Convention de frontière à la frontière entre 2 espèces dissoutes, les concentrations des deux espèces sont égales.
 - a. Quels sont les deux domaines de pH à considérer ?
 - b. Quel est le couple oxydant-réducteur à considérer dans chacun de ces domaines. Donner l'expression de son potentiel d'oxydo-réduction.
 - c. En utilisant la convention de frontière, exprimer ces potentiels à la frontière sous la forme $E_f = a + b.\text{pH}$. Calculer les valeurs de a et b.
 - d. Tracer le diagramme potentiel-pH relatif à ces espèces en le superposant à celui du chrome (document I).
 - e. En déduire si l'éthanol peut être oxydé par l'ion dichromate, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Si oui, écrire l'équation-bilan de la réaction mettant en jeu 2 moles d'ion dichromate pour $\text{pH} < 4$ et 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
- 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).

PARTIE C – Propriété acide de l'acide éthanóique

La question 5 est indépendante.

Dans cette partie, la température est égale à 298 K.

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.

Données :

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Constante d'acidité dans l'eau à 298 K : $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 10^{-4,8}$.

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 :

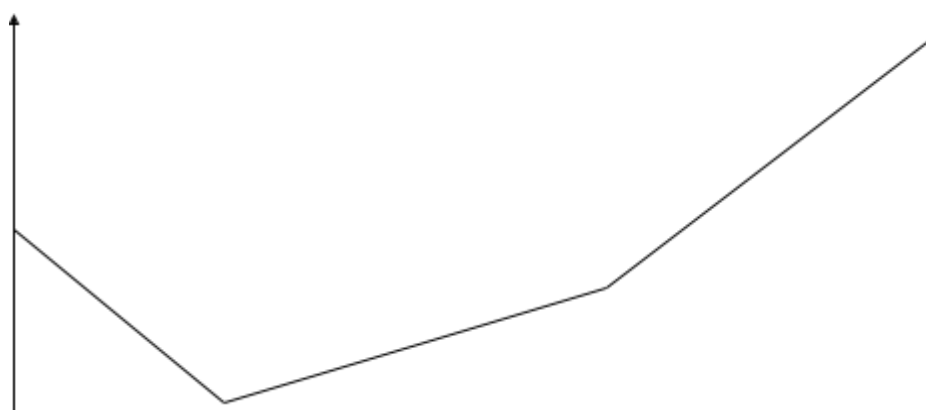
ion i	Na^+	H_3O^+	OH^-	CH_3COO^-	Cl^-
$\lambda_i (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	50	350	199	41	76

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 $V_0 = 10 \text{ mL}$ 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) présente trois parties : (AB), (BC), et (CD).

Dosage conductimétrique du mélange M par une solution d'hydroxyde de sodium.
(document II)



1. Partie (AB)

- a. 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).
- b. 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.
- c. Exprimer la conductivité en fonction des conductivités molaires et des concentrations des espèces ioniques majoritaires dans la solution après l'addition du titrant.
- d. 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.
- e. Retrouver que $\sigma = f(V_b)$ est une droite de pente négative.

2. Partie (BC)

- a. Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage qui se produit dans cette partie, puis l'équation complète.
- b. 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.

3. Partie (CD)

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

4. Sachant que $C_b = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

- a. Calculer la concentration en acide éthanoïque dans le mélange M.
- b. Calculer la concentration en acide éthanoïque dans le vinaigre.

5. Calculer le pH d'un vinaigre où la concentration en acide éthanoïque est égale à $C_o = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Fin de l'énoncé.