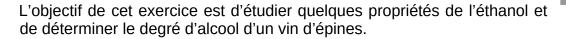
Détermination du degré alcoolique d'un vin d'épines (10 points)

Dans plusieurs régions de France, on fabrique du vin d'épines, un apéritif alcoolisé qui titre environ à environ 15 % en degré d'alcool. Cette boisson est préparée en faisant macérer de jeunes pousses de prunellier, un petit arbre rustique, dans un mélange de sucre, de vin et d'eau de vie* pendant un mois. Après filtration, ce mélange est mis en bouteille pour vieillir pendant au moins trois mois, avant de pouvoir être dégusté. En fin de période de vieillissement, il est possible de vérifier le degré d'alcool du vin d'épines fabriqué en réalisant un titrage suivi par colorimétrie.

On considère que l'alcool présent dans les boissons alcoolisées est une seule et même espèce chimique : l'éthanol.

Le degré d'alcool d'une boisson alcoolisée, noté (°), correspond au volume d'éthanol pur contenu dans 100 mL de boisson. Par exemple,100 mL d'une boisson à 35° contient 35 mL d'éthanol pur.

*boisson alcoolisée obtenue par distillation de jus fermentés de fruits, de céréales ou de tubercules.



1. À propos de l'éthanol

Données:

- Représentations moléculaires de l'éthanol et de l'acide éthanoïque

	Acide éthanoïque				
Formule brute	Modèle moléculaire	Formule semi-			
		développée			
C₂H ₆ O		СН₃—С ОН			

Électronégativité selon l'échelle de Pauling de quelques éléments

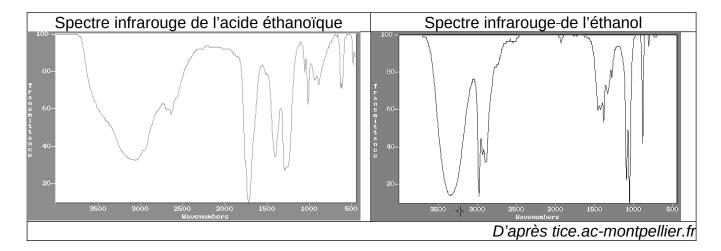
Élément	С	Н	0
Électronégativité χ	2,55	2,20	3,44

Bandes d'absorption en spectroscopie IR

Liaison	O-H (alcool)	O-H (acide carboxylique)	C=O	
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	3200 - 3400	2500 - 3200	1700 - 1800	
	bande forte et large	bande forte et très large	bande forte et fine	

- **1.1.** Représenter le schéma de Lewis de l'éthanol.
- **1.2.** Justifier le fait que la molécule d'éthanol est une molécule polaire.
- **1.3.** Expliquer pourquoi l'éthanol est miscible avec l'eau.
- **1.4.** En présence d'un excès d'oxydant, l'éthanol peut être oxydé en acide éthanoïque.

Les spectres infrarouges de l'acide éthanoïque et de l'éthanol sont donnés ci-dessous. Expliquer comment on peut les utiliser pour justifier que la transformation de l'éthanol en acide éthanoïque a eu lieu.



2. Détermination du degré d'alcool du vin d'épines

Le vin d'épines étant constitué de diverses espèces chimiques, on effectue une distillation fractionnée d'un mélange de 50 mL de vin d'épines et d'eau pour en extraire l'éthanol. On verse le distillat dans une fiole jaugée de 500 mL et on complète avec de l'eau distillée. **On obtient 500 mL de solution notée S contenant tout l'éthanol initialement présent dans 50 mL de vin d'épines**.

L'éthanol réagit avec les ions permanganate en milieu acide, mais cette transformation, quoique totale, est lente : elle ne peut donc pas être le support d'un titrage. On procède donc en deux étapes.

Étape 1 : on introduit les ions permanganate en excès dans un volume donné de la solution S pour transformer tout l'éthanol présent en acide éthanoïque et on laisse le temps nécessaire à la transformation de s'effectuer.

Étape 2 : on réalise ensuite le titrage des ions permanganate restants par les ions Fe^{2+} .

Données:

- Couples oxydant-réducteur :

acide éthanoïque / éthanol : $C_2H_4O_{2(aq)}$ / $C_2H_6O_{(aq)}$ ion permanganate / ion manganèse : MnO_4^- (aq) / Mn^{2+} (aq)

- Demi-équation électronique : $MnO_4^{-}(aq) + 8 H^{+}(aq) + 5 e^{-} = Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O_{(1)}$
- Masse volumique de l'éthanol : 0,79 g.mL⁻¹
- Masse molaire de l'éthanol : $M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$
- Toutes les espèces chimiques en solution sont incolores mis à part les ions permanganate qui sont violets.

2.1. Étude de l'étape 1

On s'intéresse ici à la réaction entre les ions permanganate et l'éthanol.

Dans un erlenmeyer, on mélange V_0 = 2,0 mL de solution S et V_1 = 25,0 mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ($K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}$) de concentration en quantité de matière C_1 = 5,00.10⁻² mol.L⁻¹.

On bouche l'erlenmeyer et on laisse réagir pendant environ 30 minutes, à 60°C.

- **2.1.1.** Établir que l'équation de réaction entre l'éthanol et les ions permanganate en milieu acide s'écrit : $5 C_2 H_6 O_{(aq)} + 4 MnO_4^-_{(aq)} + 12 H^+_{(aq)} \rightarrow 5 C_2 H_4 O_{2(aq)} + 4 Mn^{2+}_{(aq)} + 11 H_2 O_{(l)}$
- **2.1.2.** Compléter le tableau d'avancement en **ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE**, en utilisant comme notation :
- n_0 , quantité de matière initiale d'éthanol présente dans le volume V_0
- n_1 , quantité de matière initiale d'ions permanganate présente dans le volume V_1 .
- **2.1.3.** En s'appuyant sur le tableau d'avancement de l'**ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE**, montrer que dans l'état final, la quantité d'ions permanganate restant dans l'erlenmeyer peut s'écrire :

$$n(MnO4-)restant = C1 × V1 - 4/5 × n0$$

2.2. Étude de l'étape 2

On titre les ions permanganate restants à la fin de l'étape 1, directement dans l'erlenmeyer, par une solution aqueuse contenant des ions Fe^{2+} à la concentration en quantité de matière $C_2 = 3,00.10^{-1}$ mol.L⁻¹.

L'équation de la réaction de support du titrage entre les ions permanganate MnO_4^- et les ions Fe^{2^+} est : MnO_4^- (aq) + 5 Fe^{2^+} (aq) + 8 H^+ (aq) $\rightarrow Mn^{2^+}$ (aq) + 5 Fe^{3^+} (aq) + 4 $H_2O_{(I)}$

Le volume de solution titrante versé pour atteindre l'équivalence est $V_{2\text{\'eq}}$ = 14,1 mL.

- **2.2.1.** Définir le terme « équivalence » utilisé lors d'un titrage.
- **2.2.2.** Préciser, en justifiant, le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence.
- **2.2.3.** Indiquer la relation qui existe, à l'équivalence, entre les quantités de matière d'ions permanganate présents initialement et les ions Fe²⁺ versés à l'équivalence.
- **2.2.4.** La quantité d'éthanol initialement présente dans le volume 50 mL de vin d'épines est alors donnée par la relation : $n_{\it \'ethanol}$ = 250 × $(\frac{5}{4} \times c_1 \times V_1 \frac{1}{4} \times c_2 \times V_{\it \'eq})$.

Déterminer si le degré d'alcool annoncé de ce vin d'épines est conforme à celui annoncé pour ces apéritifs.

Le candidat est invité à présenter son raisonnement de manière claire et ordonnée. Toute tentative de réponse, même incomplète, sera valorisée.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

Question 2.1.2:

Équation de la réaction		$5 C_2H_6O(aq) + 4 MnO_4(aq) + 12 H^+ \rightarrow$		2 H ⁺ →	5 C ₂ H ₄ O ₂ (aq) + 4 Mn ²⁺ (aq) + 11 H ₂ O(l)		
État	Avancement (mol)	n(C ₂ H ₆ O)	n(MnO ₄ -)	n(H⁺)	n(C ₂ H ₄ O ₂)	n(Mn²+)	n(H₂O)
Initial	0	n_0	n ₁	1			1
En cours	х			1			1
Final	X _f			1			1

Remarques:

- On rappelle que l'ion permanganate est introduit en excès.
 L'eau étant le solvant et l'ion hydrogène n'étant pas limitant, leurs quantités ne seront pas précisées.