

**DEVOIR
SURVEILLE**

1

Corrigé

Partie 1 ■ Production industrielle d'éthanol

- 1) L'équation de la réaction de fermentation : $C_6H_{12}O_6 = 2 C_2H_6O + 2 CO_2$.
- 2) Les levures peuvent sans doute être assimilées à des catalyseurs dans ce cas.
- 3) Un système **fermé** ne peut échanger aucune matière avec le milieu extérieur. En revanche, des échanges d'énergie sont possibles avec le milieu extérieur (*sous forme de chaleur par exemple*). Dans un système **ouvert**, tous les échanges sont possibles avec le milieu extérieur.
- 4) Vu l'équation de la réaction, le quotient réactionnel s'exprime :

$$Q_r = \frac{P_{\text{éthanol}} P^\circ}{P_{C_2H_4} P_{H_2O}}$$

Or à $t = 0$, il n'y a pas encore d'éthanol donc $Q_{r,0} = 0 < K$. Le système va donc évoluer spontanément en sens direct vers la formation d'éthanol.

- 5) **L'état final** d'un système est l'état atteint par le système lorsque les différentes grandeurs d'état descriptives (P, T et quantités de matière) deviennent constantes et qu'il n'y a plus d'échange avec le milieu extérieur ; l'évolution est terminée.
- 6) Cet état final est un **état d'équilibre** si tous les composés sont présents, même en quantité infime (*un état d'équilibre est donc un cas particulier d'état final*).
- 7) Le tableau d'avancement pour cette transformation (initialement les réactifs sont en proportions stœchiométriques ; comme leur nombre stœchiométrique sont les mêmes, les quantités initiales sont les mêmes) :

$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} = C_2H_5OH_{(g)}$			
$t = 0$	n_0	n_0	0
$t = \xi$	$n_0 - \xi$	$n_0 - \xi$	ξ

- 8) Avec la relation de Guldborg-Waage on trouve :

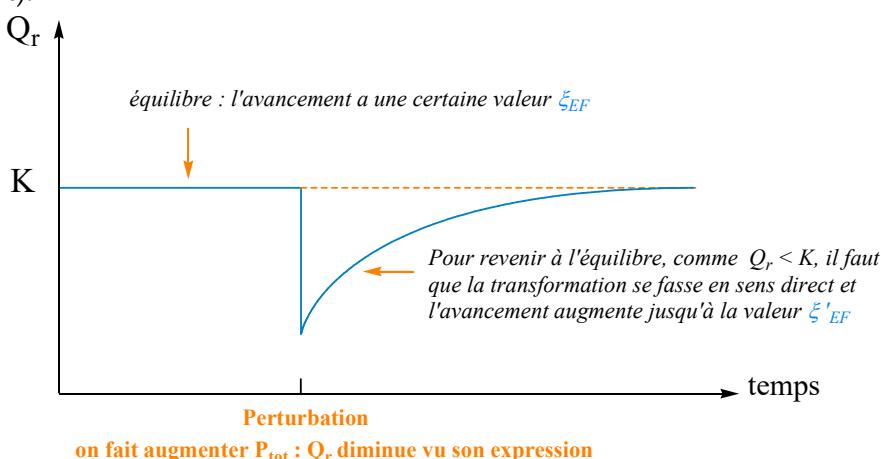
$$\frac{\xi(2n_0 - \xi)}{(n_0 - \xi)^2} \frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}} = K$$

- 9) A l'aide du **tableau 1**, on voit que si la température T augmente, la constante K augmente également. Supposons le système à l'équilibre : $Q_r = K$. Une augmentation de la température fait augmenter K et donc suite à cette perturbation $Q_r < K$ ce qui oblige le système à évoluer en sens direct pour que Q_r atteigne la nouvelle valeur de K. L'avancement va donc augmenter.
- 10) On suppose que l'on est à l'équilibre ($Q_r = K$) et on fait une perturbation. Si la pression totale augmente, le quotient réactionnel diminue car :

$$Q_r = \frac{P_{\text{éthanol}} P^\circ}{P_{C_2H_4} P_{H_2O}} = \frac{n_{\text{éthanol}} n_{\text{tot,gaz}} P^\circ}{n_{C_2H_4} n_{H_2O} P_{\text{tot}}}$$

Car pour chaque gaz i on a : $P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot,gaz}}} \times P_{\text{tot}}$

Donc suite à cette perturbation $Q_r < K$. Pour retourner à l'équilibre le système va évoluer spontanément à nouveau en sens direct et l'avancement ξ sera plus grand (= meilleur rendement).



- 11) Le choix d'une **température élevée** est étonnant car d'un point de vue **thermodynamique**, plus la température est élevée, plus K est faible ce qui contribue à diminuer l'avancement ξ final. On a sans doute choisi cette température pour améliorer la vitesse de la réaction (argument **cinétique** mais le choix est cornélien).

Pour la pression élevée, c'est plus logique, une pression élevée devrait améliorer le rendement.

- 12) On applique la loi des gaz parfaits :

$$V = \frac{n_{\text{tot,gaz}} \times R \times T}{P_{\text{tot}}} = \frac{2,0 \times 8,31 \times 600}{70 \times 10^5} = m^3 = L$$

- 13) La résolution de l'équation du second degré obtenue à la question 8) conduit à deux racines $\xi = 1,92 \text{ mol}$ (impossible) et $\xi = 0,08 \text{ mol}$.

- 14) Le rendement de la transformation est défini par :

$$r = \frac{\xi_{EF}}{\xi_{\max}} = \frac{\xi_{EF}}{n_0} = \frac{0,08}{1,0} = 0,08$$

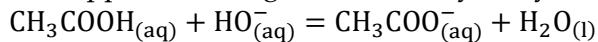
Le rendement vaut donc ici 8 % ce qui paraît très faible pour une transformation industrielle !

- 15) L'unité de production dans son fonctionnement tient compte du faible rendement calculé précédemment. En sortie de réacteur les gaz sont refroidis dans le « condenser » et séparés dans le « gas separator ». L'éthène $C_2H_{4(g)}$ qui n'avait pas réagi est renvoyé vers le réacteur. Il est recyclé ce qui permet d'obtenir au final, après plusieurs recyclages, un taux de conversion de l'éthène de plus de 95 %.

Partie 2 ■ Etude d'un produit ménager « fait maison »

1. Vinaigre commercial

- 16) La verrerie nécessaire pour préparer 50,0 mL de solution S par dilution du vinaigre commercial : une fiole jaugée de <50 mL et comme on veut diluer 10 fois il faut ici une pipette jaugée de 5 mL.
- 17) L'équation de la réaction support du titrage entre l'ion hydroxyde et l'acide éthanoïque :



Sa constante :

$$K = 10^{14-4,8} = 10^{9,2}$$

La réaction support du titrage est bien comme attendu presque totale (quantitative).

- 18) À l'aide de la **figure 2** on détermine le volume équivalent (point d'infexion de la courbe de pH ou plus simplement ici lorsque la dérivée $\frac{dpH}{dv}$ est maximale. On lit $V_E = 14,0$ mL
A l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques soit :

$$\frac{n_{\text{HO}^- \text{ versée}}}{1} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH } 0}}{1}$$

On peut exprimer ces quantités de matière en fonction des concentrations :

$$C_B \times V_E = C_S \times V_S$$

Donc :

$$C_S = C_B \times \frac{V_E}{V_S}$$

Comme la solution commerciale a été diluée 10 fois :

$$C_{\text{com}} = 10 \times C_S = 10 \times C_B \times \frac{V_E}{V_S} = 10 \times 0,100 \times \frac{14,0}{10,0} = 1,40 \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour le calcul, les deux volumes doivent avoir la même unité ici, soit en litres soit en millilitres.

- 19) Plusieurs présentations du calcul sont possibles :

$$\% \text{ massique} = \frac{\text{masse d'acide}}{\text{masse de solution}}$$

Raisonnons sur un volume V de solution :

$$\% \text{ massique} = \frac{n_{\text{acide}} \times M_{\text{acide}}}{\rho_{\text{solution}} \times V} = \frac{C_{\text{comm}} \times V \times M_{\text{acide}}}{\rho_{\text{eau}} \times d_{\text{solution}} \times V} = \frac{C_{\text{comm}} \times M_{\text{acide}}}{\rho_{\text{eau}} \times d_{\text{solution}}}$$

On trouve un pourcentage de 8,3 %.

L'incertitude sur le pourcentage massique vaut $u(\%) = 0,2 \%$.

On a donc le « z-score » :

$$z = \frac{| \%_{\text{exp}} - \%_{\text{attendu}} |}{u(\%)} = \frac{8,3 - 8,0}{0,2} = 1,5$$

La valeur obtenue expérimentalement est, compte-tenu des incertitudes lors d'une expérience, compatible avec la valeur attendue (**jusqu'à $z = 2$ on peut estimer que c'est compatible**).

- 20) La solution titrante d'hydroxyde de sodium ne contient à t = 0 que de l'eau et des ions hydroxyde HO^- . Les ions Na^+ sont spectateurs.

La **réaction prépondérante** est : $\text{HO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^-$ de constante $K = 1$ et qui ne modifie pas la composition.

Dans le cadre de la méthode de la RP on considère que la composition est proche de la composition réelle à l'équilibre donc $[H_3O^+] = 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$

Or, comme dans toute solution aqueuse :

$$K_e = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{C^\circ} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 13,0$$

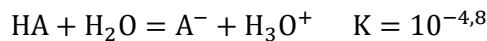
Ce résultat est cohérent ; une solution de soude contient une base et elle est donc basique et on vérifie qu'en fin de titrage comme on ajoute de la soude qui ne réagit plus, le pH de la solution dans le bécher tend vers cette valeur de 13 du pH.

- 21) La valeur de la concentration apportée en acide éthanoïque dans la solution diluée S est égale à :

$$C_S = \frac{C_{\text{comm}}}{10} = 0,140 \text{ mol. L}^{-1}$$

Dans cette solution diluée, il n'y a initialement que de l'eau et de l'acide noté HA.

L'équation de la **réaction prépondérante** est donc :



Comme sa constante est faible, dans le cadre de la méthode de la réaction prépondérante, c'est la seule réaction que l'on considère pour déterminer la composition de la solution à l'équilibre. Le tableau d'avancement (on peut raisonner en concentration car toutes les espèces sont dans la même solution de volume constant) :

	HA	+	H_2O	=	A^-	H_3O^+	$K = 10^{-4,8}$
$t = 0$	C_S	<i>solv.</i>	0	0			
EF	$C_S - x$	<i>solv.</i>	x	x			

Avec Guldberg-Waage :

$$Q_{r,EF} = K$$

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]C^\circ} = K \Rightarrow \frac{x^2}{(C_S - x)C^\circ} = K$$

Soit on résout à la calculatrice, soit pour simplifier, comme K très faible on peut supposer que $x \ll C_S$ et dans ce cas l'équation devient plus facile à résoudre :

$$\frac{x^2}{C_S \times C^\circ} = K$$

On obtient :

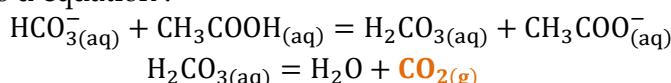
$$x = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

Et la valeur du pH de cette solution : $\text{pH} = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^\circ}\right) = -\log\left(\frac{x}{C^\circ}\right) = 2,8$

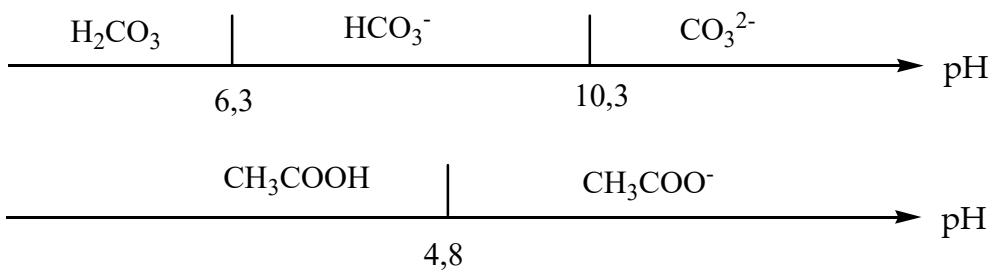
Cette valeur est bien cohérente avec celle lue sur la courbe de titrage.

2. Bicarbonate de soude

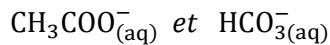
- 22) L'effervescence observée s'explique par la formation de dioxyde de carbone gazeux suite aux deux réactions d'équation :



23) Les diagrammes de prédominance :



Les espèces prédominantes dans l'eau de rinçage après ajout d'assouplissant sont donc à $\text{pH} = 8$:



24) L'assouplissant joue son rôle en évitant la formation d'ions carbonate CO_3^{2-} (les ions HCO_3^- prédominent) et les ions acétate CH_3COO^- peut piéger les ions calcium Ca^{2+} . Les ions nécessaires à la formation du calcaire sont donc « absents ».

Fin du corrigé
