

TP VII. Dosage de l'éthanol par oxydation chromique

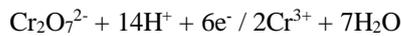
Partie A.

I. But. L'objectif de ce travail expérimental est le dosage de l'éthanol résiduel dans les vinaigres des moûts, de dattes, jus de pomme, etc.

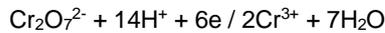
II. Rappels. La méthode chromimétrique de dosage de l'éthanol après distillation d'un échantillon détermine le titre alcoométrique de liquides faiblement concentrés en éthanol.

En milieu acide, l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) est oxydé par le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). On peut ainsi réaliser un dosage en retour : on va oxyder tout l'éthanol d'un échantillon en présence d'un excès exactement connu de dichromate ; puis on va mesurer le reliquat de dichromate à l'aide d'une réaction redox avec du fer ferreux (sel de Mohr) en présence d'un indicateur coloré redox d'équivalence. Par différence, on pourra ainsi connaître la quantité d'éthanol de l'échantillon.

Les couples redox en jeu sont les suivants :



Avec : $3 N_{\text{di}} = 2 N_{\text{eth}}$ (où N_{di} = nombre de moles de dichromate, N_{eth} = nombre de moles d'éthanol).



Avec : $6 N_{\text{di}} = N_{\text{Fe}^{2+}}$ (où $N_{\text{Fe}^{2+}}$ = nombre de moles de fer II)

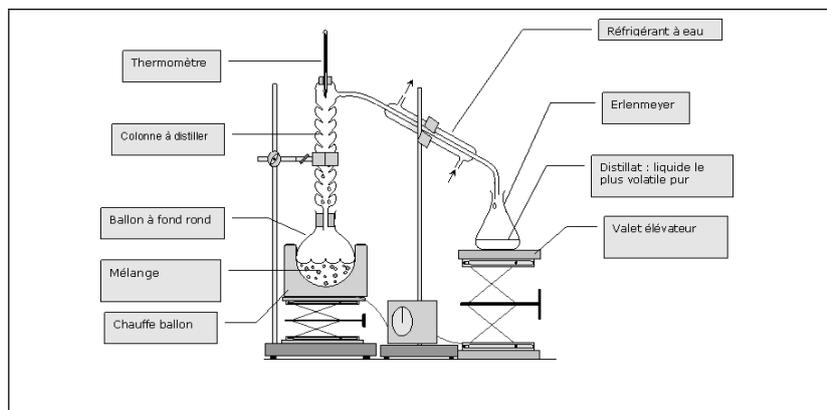
Ce qui conduit aux 2 réactions :



Mais en fait, le dosage va être plus complexe car le dichromate n'est absolument pas spécifique de l'éthanol : il oxyde à température ambiante les alcools en général, les aldéhydes, les alcènes, des métaux, le fer ferreux ... Et donc on va mettre en oeuvre une étape préliminaire avant la réaction d'oxydation de l'éthanol de l'échantillon par le dichromate : **on va distiller l'échantillon** (il s'agit d'isoler l'éthanol pour rendre le dosage spécifique). Finalement, dans un échantillon pour lequel on peut considérer que l'éthanol est le seul produit distillable oxydé à froid par le dichromate, le dosage sera spécifique si on mesure sur une fraction du distillat obtenu ! (Et c'est le cas pour les boissons alcoolisées par exemple). En général, on alcalinise l'échantillon à distiller ce qui empêche la volatilisation de certains acides organiques éventuellement présents et qui pourraient donner une erreur par excès).

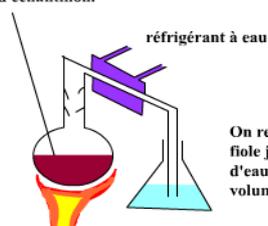
III. Principe. En milieu acide, l'éthanol est oxydé par le dichromate de potassium. On peut ainsi réaliser un *dosage en retour*: on va oxyder tout l'éthanol d'un échantillon en présence d'un excès exactement connu de dichromate ; puis on va mesurer le reste de dichromate à l'aide d'une réaction redox avec du fer ferreux (sel de Mohr) en présence d'un indicateur coloré. Par différence, on pourra ainsi connaître la quantité d'éthanol de l'échantillon.

IV. Mode opératoire. Distillation de l'alcool de l'échantillon (vinaigre de dattes)

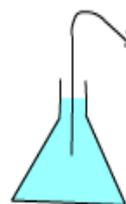


Montage de la distillation fractionnée.

On distille un volume E d'échantillon.



On recueille le distillat dans une fiole jaugée contenant un peu d'eau froide. Puis on ajuste au volume V_{ij} avec de l'eau.



On considère que la fiole ne contient que de l'eau et de l'éthanol. On reprend un volume E' qu'on va mesurer par "chromimétrie".

1. Utiliser une fiole jaugée pour prendre un volume V_0 (50 ml) de vinaigre de dattes.
2. Transférer V_0 dans un ballon de 250 ml, contenant déjà 50 ml d'eau distillée et quelques grains de pierre ponce.
3. Ajouter 1 ml de NaOH (2M).
4. Distiller 50 ml de la solution précédente, en recueillant le distillat dans une fiole jaugée de 100 ml contenant déjà 15 ml d'eau distillée froide (placée dans un cristalliseur de glace fondante).
5. A la fin de distillation, rincer les tubes en recueillant l'eau de rinçage dans la fiole.
6. Ajuster la fiole jaugée avec de l'eau distillée. Fermer la soigneusement.

V. Questions.

1. Pourquoi on a ajouté de la soude (2M) au départ.
2. Quel est le volume de l'alcool recueilli? Calculer le rendement de la distillation.

Partie B. Oxydation chromique de l'éthanol

Dans un erlen meyer à bouchon de 250 ml **introduire**. 10 mL de solution de $K_2Cr_2O_7$ + 12 ml d'acide sulfurique concentré + 10,00 ml de distillat alcoolique (l'éthanol) + Boucher l'erien. Verser l'acide très lentement. Agiter. Refroidir au fur et à mesure. Agiter doucement. Attendre 30 minutes.

Dosage de l'excès de la solution chromique. Ajouter au contenu de l'eren précédent :

a) 100 à 200 ml d'eau distillée.

b) 15 ml d'acide phosphorique pur (Avec précaution).

c) 1 ml d'indicateur au diphénylamine sulfonate de baryum.

d) Faire le dosage de 10 ml du mélange précédent, par une solution (étalonnée) de sel de Mohr
Jusqu'au virage très net au vert franc. (Soyez précis)

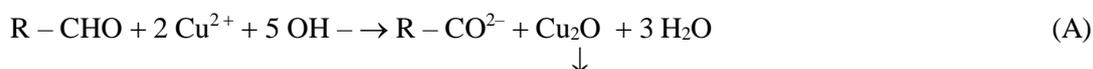
Questions. Partie B.

1. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Pourquoi a-t-on attendu 30 min ?

2. Ecrire les équations qui se sont déroulées avant et après le dosage.

3. Calculer la quantité de l'alcool existante dans l'échantillon.

Explications sur le dosage en retour



Il y a à la fois «retour» si on considère les réactions A et B puis method «indirecte» en examinant B et C et pourtant finalement la réaction C est le titrage «direct» de l'iode apparu par les ions thiosulfate. En outre, comment expliquer facilement que la quantité du premier réactif (Cu^{2+}) ajouté à la prise d'essai doit être exactement connue alors qu'il suffit que celle du second réactif (KI) soit en excès ?

Dans le cas d'un dosage *indirect* on peut établir et donc utiliser *directement* une relation telle que $C_1 \cdot V_1 = k \cdot C_2 \cdot V_2$ alors que pour un dosage *en retour* il est indispensable de passer par une différence de nombre de moles (avec des coefficients numériques fonction de l'exemple considéré) ce qui revient à utiliser une méthode que l'on pourrait considérer comme *indirecte* !

Il y a alors lieu de bien différencier la phase de substitution (ici réactions A et B) de la réaction de titrage proprement dite (réaction C). Elles sont totalement indépendantes l'une de l'autre et seule la seconde est indispensable.

L'étape éventuelle de substitution correspond au remplacement préliminaire du produit à titrer par un autre plus facile à déterminer car moins volatil, moins toxique, plus réactif... Elle implique une réaction chimique totale et nécessite toujours d'introduire le réactif en excès (en tenant compte évidemment des nombres stoechiométriques de la réaction). Deux cas sont alors à distinguer selon que l'on va déterminer par différence la quantité de réactif ayant réagi (cas des ions Cu^{2+}) ou directement la quantité du nouveau produit apparu (cas de l'iode) la quantité de réactif ajouté devra être, ou non, exactement connue. Cette partie, préparatoire en quelque sorte au dosage proprement dit fait appel à des réactions chimiques assez variées et demande généralement un minimum de connaissances dans le domaine de la chimie des solutions. Enfin, elle est réalisée directement dans le récipient contenant la prise d'essai de l'échantillon à titrer.