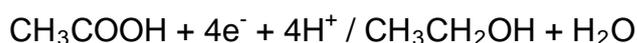


Dosage de l'éthanol par chromimétrie

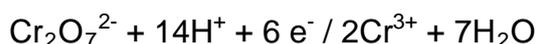
En milieu acide, l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) est oxydé par le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). On peut ainsi réaliser un dosage en retour : on va oxyder tout l'éthanol d'un échantillon en présence d'un excès exactement connu de dichromate ; puis on va mesurer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

Les couples redox en jeu sont les suivants :

.Oxydation de l'éthanol :



. Dosage de l'excès de dichromate :



A l'équivalence, on a donc :

- pour la réaction (1) : $N_{di} = \frac{2}{3} N_{eth}$ (où N_{di} = nombre de moles de dichromate et N_{eth} = nombre de moles d'éthanol)
- pour la réaction (2) : $N_{fe^{2+}} = 6 N_{di}$ (où $N_{fe^{2+}}$ = nombre de moles de fer II)

Etude théorique - Mode opératoire:

On souhaite doser une solution aqueuse d'éthanol (S) à environ 25 g.L^{-1} ($0,543 \text{ mol.L}^{-1}$).

On prélève 20 mL de la solution (S) que l'on introduit dans un erlenmeyer de 125 mL. On ajoute 50 mL d'une solution de dichromate de potassium de concentration C_{di} et 10 mL d'acide sulfurique concentrée (95 %).

C_{di} est calculé pour que la quantité de matière en dichromate N_{di} introduite soit en excès.

Dans un premier temps, on calcule $N_{\text{di,eq}}$ nécessaire à l'oxydation de l'éthanol présent dans l'erlenmeyer :

$$N_{\text{di,eq}} = \frac{2}{3} N_{\text{EtOH}} = \frac{2}{3} C_{\text{EtOH}} \cdot V_{\text{EtOH}} = \frac{2}{3} \times 0,543 \times 0,02 = 7,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{On en déduit : } C_{\text{di}} > C_{\text{di,eq}} = N_{\text{di,eq}} / V_{\text{di,eq}} = 7,25 \cdot 10^{-3} / 50 \cdot 10^{-3} = 0,145 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{On prendra : } C_{\text{di}} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

On en déduit la quantité de matière en dichromate en excès, $N_{\text{di ex}}$:

$$N_{\text{di ex}} = N_{\text{di}} \text{ introduit} - N_{\text{di}} \text{ consommé}$$

$$N_{\text{di ex}} = C_{\text{di}} \cdot V_{\text{di}} - N_{\text{di,eq}}$$

$$N_{\text{di ex}} = 0,2 \times 50 \cdot 10^{-3} - \frac{2}{3} \times 0,543 \times 0,02 = 2,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

L'erlenmeyer est placé sous agitation pendant 15 mn. Puis son contenu est versé dans une fiole jaugée de 200 mL et on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient la solution S'.

On procède alors au titrage de la concentration en dichromate de 20 mL de la solution S' à l'aide d'une solution d'ammonium fer(II) sulfate de concentration C_{fe2} calculée de façon à obtenir une chute de burette de l'ordre de 10 mL. Le titrage est suivi par potentiométrie à l'aide d'une électrode de platine et une électrode de référence au chlorure d'argent.

La concentration attendue de la solution S' en dichromate en excès est :

$$C_{\text{dis}'} = N_{\text{dis}'} / V_{\text{S}'} = 2,76 \cdot 10^{-3} / 0,2 = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On dose 20 mL de la solution S', donc à l'équivalence :

$$N_{\text{fe2eq}} = 6 N_{\text{dis}'} = 6 C_{\text{dis}'} \cdot V_{\text{dis}'} = 6 \times 0,0138 \times 0,02 = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Pour obtenir un volume équivalent, V_{fe2eq} , de l'ordre de 10 mL, il faut donc :

$$C_{\text{fe2}} = N_{\text{fe2eq}} / V_{\text{fe2eq}} = 1,66 \cdot 10^{-3} / 10 \cdot 10^{-3} = 0,166 \text{ mol.L}^{-1}$$

On prendra : $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$

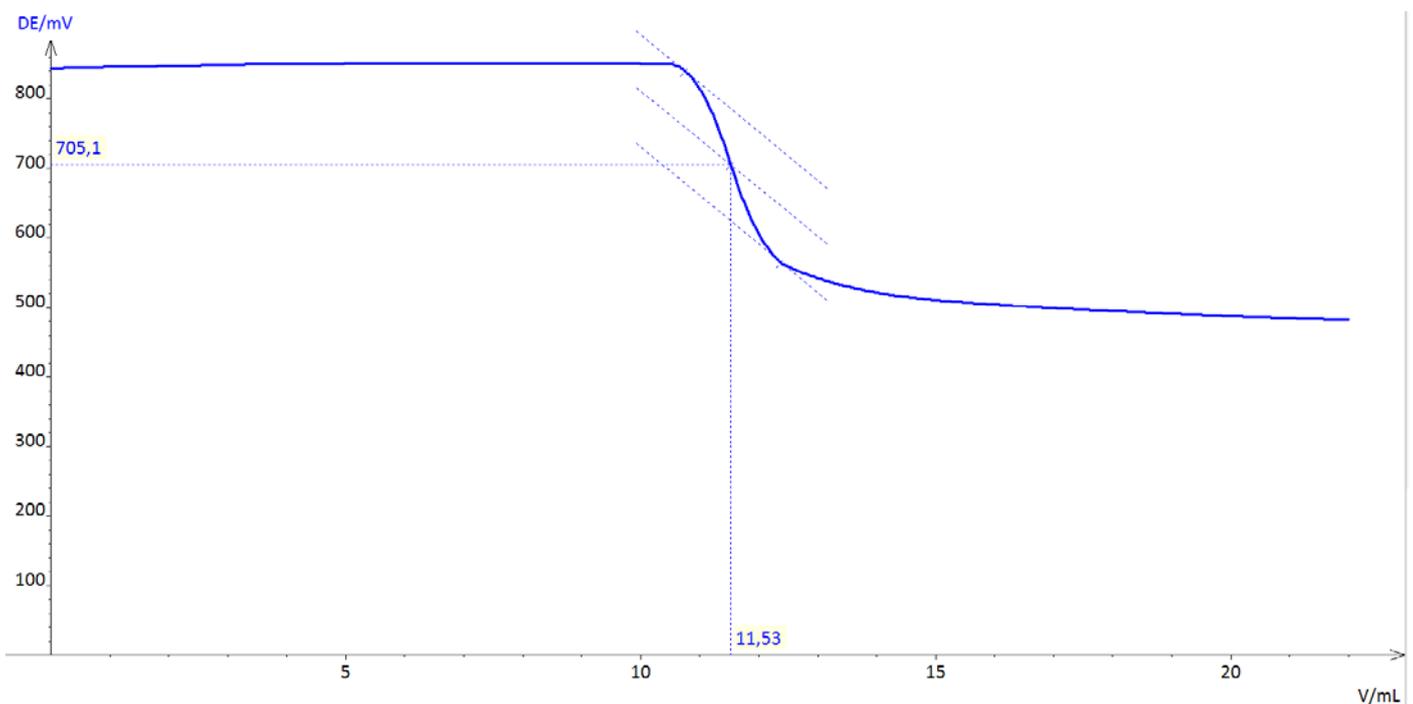
La chute de burette attendue sera donc de : $V_{\text{Fe}^{2+}\text{eq}} = N_{\text{Fe}^{2+}\text{eq}} / C_{\text{Fe}^{2+}} = 1,66 \cdot 10^{-3} / 0,15 = 11,1 \cdot 10^{-3} \text{ L}$

Résultats expérimentaux:

On relève la différence de potentiel ΔE entre l'électrode de platine et l'électrode de référence en fonction du volume de solution de Fe^{2+} versé :

V (mL)	0	1	2	3	4	5	6	8	10
ΔE (mV)	844	846	847	849	850	850	851	851	851

V (mL)	11	12	13	14	15	16	18	20	22
ΔE (mV)	848	577	540	520	510	504	495	487	482



Représentation graphique de la différence de potentiel ΔE mesurée en fonction du volume de solution de Fe^{2+} versé

On obtient donc un volume équivalent de solution de fer(II) de 11,5 mL.

On en déduit la concentration en dichromate de la solution S' :

$$C_{\text{diS}'} = C_{\text{Fe}^{2+}} V_{\text{Fe}^{2+}} / 6 V_{\text{diS}'} = 0,15 \times 11,5 / 6 \times 20 = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Et donc la quantité de matière en dichromate présente dans les 200 mL de solution S' :

$$N_{\text{di ex}} = C_{\text{diS}'} V_{\text{S}'} = 1,44 \cdot 10^{-2} \times 0,2 = 2,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La quantité de matière en dichromate consommé par l'éthanol est alors :

$$N_{\text{di,eq}} = C_{\text{di}} \cdot V_{\text{di}} - N_{\text{di ex}} = 0,2 \times 50 \cdot 10^{-3} - 2,88 \cdot 10^{-3} = 7,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Donc : } N_{\text{EtOH}} = \frac{3}{2} N_{\text{di,eq}} = 1,07 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Soit : } C_{\text{EtOH}} = N_{\text{EtOH}} / V_{\text{EtOH}} = 1,07 \cdot 10^{-2} / 20 \cdot 10^{-3} = 0,53 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$C_{\text{EtOH}} = 24,6 \text{ g.L}^{-1} \quad (M_{\text{EtOH}} = 46,07 \text{ g.mol}^{-1})$$