

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.



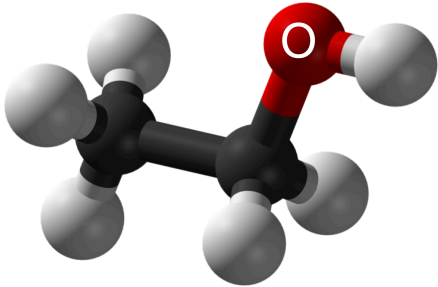
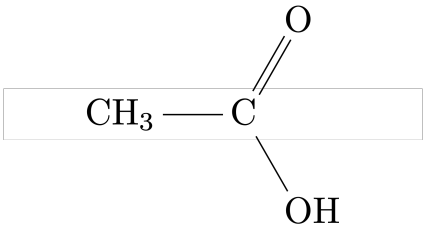
* boisson alcoolisée obtenue par distillation de jus fermentés de fruits, de céréales ou de tubercules.

L'objectif de cet exercice est d'étudier quelques propriétés de l'éthanol et de déterminer le degré d'alcool d'un vin d'épines.

1. À propos de l'éthanol

Données :

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

Éthanol		Acide éthanoïque
Formule brute	Modèle moléculaire	Formule semi-développée
C_2H_6O		

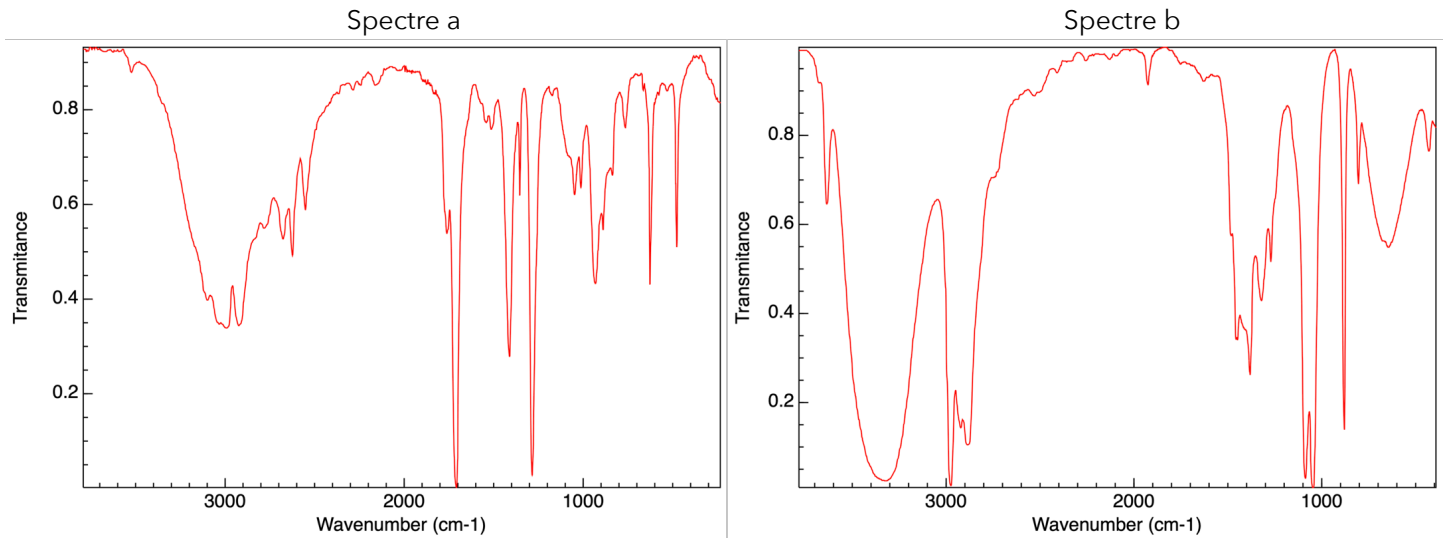
- Électronégativité selon l'échelle de Pauling de quelques éléments :

Élément	C	H	O
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 bande forte et large	2500 - 3200 bande forte et très large	1700 - 1800 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 réalisés avant et après la transformation permettent de confirmer que l'oxydation complète de l'éthanol a bien eu lieu. Associer à chacun des spectres l'espèce chimique correspondante en justifiant.



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 afin de 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 : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{aq}) / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{aq})$
 - ion permanganate / ion manganèse : $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$
- Demi-équation électronique : $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- Masse volumique de l'éthanol : $0,79 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$
- Masse molaire de l'éthanol : $M = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Toutes les espèces chimiques en solution sont incolores mis à part les ions permanganate qui sont violets.

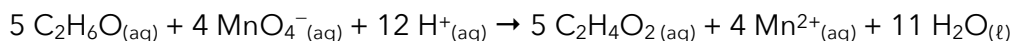
2.1. Étude de l'étape 1

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 $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2}$ 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 :



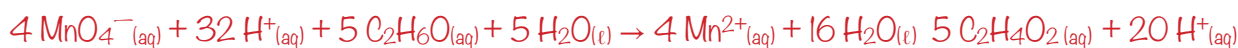
Ils nous ont gentiment donné la demi-équation de la réduction de l'ion permanganate :



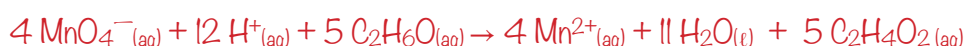
Reste plus qu'à écrire l'oxydation de l'éthanol :



Une réaction d'oxydoréduction correspondant à un échange d'électrons, autant sont donnés que pris → on multiplie la 1^{re} demi-équation par 4 et la 2^{de} par 5 pour obtenir :



On simplifie enfin les ions hydrogène et les molécules d'eau :



2.1.2. Compléter le tableau d'avancement 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 .

Équation de la réaction		$5 C_2H_6O_{(aq)} + 4 MnO_4^-_{(aq)} + 12 H^+ \rightarrow 5 C_2H_4O_{2(aq)} + 4 Mn^{2+}_{(aq)} + 11 H_2O_{(l)}$					
État	Avancement (mol)	$n(C_2H_6O)$	$n(MnO_4^-)$	$n(H^+)$	$n(C_2H_4O_2)$	$n(Mn^{2+})$	$n(H_2O)$
Initial	0	n_0	n_1	/			/
En cours	x	$n_0 - 5x$	$n_1 - 4x$	/			/
Final	x_f	$n_0 - 5x_f$	$n_1 - 4x_f$	/			/

2.1.3. En s'appuyant sur le tableau d'avancement, montrer que dans l'état final, la quantité d'ions permanganate restant dans l'erlenmeyer peut s'écrire :

$$n(MnO_4^-)_{\text{restant}} = C_1 \times V_1 - \frac{4}{5} \times n_0$$

- La réaction est supposée totale $\Rightarrow x_f = x_{\text{max}}$ (l'avancement final est un avancement maximal).
- D'après l'énoncé, les ions permanganate sont mis en excès. Par conséquent, l'éthanol est limitant.

$$\text{On en déduit } n_0 - 5x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = n_0/5.$$

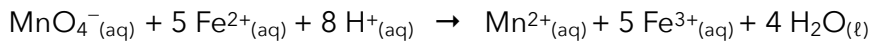
Et en remplaçant dans l'état final des ions permanganate :

$$\begin{aligned} n(MnO_4^-)_{\text{restant}} &= n_1 - 4x_{\text{max}} \\ &= n_1 - 4 \times \frac{n_0}{5} \\ &= C_1 V_1 - \frac{4}{5} n_0 \end{aligned}$$

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 $C_2 = 3,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'équation de la réaction de support du titrage entre les ions permanganate MnO_4^- et les ions Fe^{2+} est :



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

2.2.1. Définir le terme « équivalence » utilisé lors d'un titrage.

L'équivalence est le moment du titrage où l'on change de réactif limitant, lorsque les proportions du mélange sont stœchiométriques.

2.2.2. Préciser, en justifiant, le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence.

On nous informe que toutes les espèces en solution sont incolores à l'exception de l'ion permanganate qui est violet.

- Avant l'équivalence, le permanganate est en excès, la solution est donc violette.
- Après l'équivalence, tout le permanganate a réagi, la solution est alors incolore.
- L'équivalence est donc le moment où la solution devient incolore !

2.2.3. Indiquer la relation qui existe, à l'équivalence, entre les quantités de matière d'ions permanganate présents initialement et les ions Fe^{2+} versés à l'équivalence.

À l'équivalence, le mélange est stœchiométrique, donc d'après l'équation de réaction :

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)_{\text{restant}}}{1} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{éq}}}{5}$$

2.2.4. La quantité d'éthanol initialement présente dans le volume 50 mL de vin d'épinettes est alors donnée par la relation :

$$n_{\text{éthanol}} = 250 \times \left(\frac{5}{4} \times C_1 \times V_1 - \frac{1}{4} \times C_2 \times V_{2\text{éq}} \right)$$

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

$$\begin{aligned} n_{\text{éthanol}} &= 250 \times \left(\frac{5}{4} \times C_1 \times V_1 - \frac{1}{4} \times C_2 \times V_{2\text{éq}} \right) \\ &= 250 \times \left(\frac{5}{4} \times 5,00 \cdot 10^{-2} \times 25 \cdot 10^{-3} - \frac{1}{4} \times 3,00 \cdot 10^{-1} \times 14,1 \cdot 10^{-3} \right) \\ &= 1,26 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \end{aligned}$$

Dans 100 mL, il y a 2 fois plus d'éthanol que dans 50 mL, soit $n' = 2,52 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$.

Cherchons le volume correspondant à cette quantité de matière :

- On cherche d'abord la masse :

$$\begin{aligned} m' &= n' \times M \\ &= 1,26 \cdot 10^{-1} \times 46 \\ &= 11,6 \text{ g} \end{aligned}$$

- Puis le volume :

$$\begin{aligned} V' &= \frac{m'}{\rho} \\ &= \frac{11,6 \text{ g}}{0,79 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} \\ &= 14,7 \text{ mL} \end{aligned}$$

Cela donne un degré d'alcool de 14,7° qui correspond bien aux 15° annoncés.