Taux d'alcoolémie

Bac S 2008 La Réunion (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Expliquer pourquoi cette réaction chimique peut être suivie par spectrophotométrie.

Le système contient des espèces colorées : l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ (jaune orangé), qui est consommé, et l'ion chrome Cr^{3+} (vert), qui est formé.

La couleur du mélange, donc son absorbance, évolue au cours de la transformation : on peut la suivre par spectrophotométrie.

COMPRENDRE
Un spectrophotomètre ne détecte que les espèces qui absorbent la lumière. L'éthanol et l'acide éthanoïque, incolores, ne pourraient pas être suivis directement de cette façon.

1.2 Pourquoi cette méthode peut-elle être qualifiée de « non-destructive » ?

La mesure consiste seulement à faire traverser l'échantillon par un faisceau lumineux : on ne prélève rien et on n'ajoute aucun réactif.

La mesure d'absorbance ne modifie pas la composition du système : la méthode est non destructive.

COMPRENDRE
À l'inverse, un titrage est une méthode destructive : l'espèce dosée est consommée par la réaction avec le réactif titrant.

2.1 Sur quel critère sélectionne-t-on la longueur d'onde pour effectuer un suivi spectrophotométrique ?

On choisit la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance de l'espèce suivie est maximale (λ_{max} de son spectre d'absorption).

COMPRENDRE
Au maximum d'absorption, une même variation de concentration produit la plus grande variation de A : la mesure est plus précise. Ici, il faut aussi que Cr^{3+} n'absorbe pas à 420 nm.

2.2 Établir le tableau d'avancement du système, avec n_0 la quantité initiale d'alcool et n_1 la quantité initiale d'ions dichromate (sans la colonne de H^+, en excès).

Équation : $3\,CH_3CH_2OH + 2\,Cr_2O_7^{2-} + 16\,H^+ = 3\,CH_3COOH + 4\,Cr^{3+} + 11\,H_2O$

État	CH_3CH_2OH	$Cr_2O_7^{2-}$	CH_3COOH	Cr^{3+}
initial	n_0	n_1	0	0
en cours	$n_0 - 3x$	$n_1 - 2x$	$3x$	$4x$
final	$n_0 - 3x_{max}$	$n_1 - 2x_{max}$	$3x_{max}$	$4x_{max}$

L'eau est le solvant : elle est en large excès.

À la date t : $n(CH_3CH_2OH) = n_0 - 3x$ et $n(Cr_2O_7^{2-}) = n_1 - 2x$.

PIÈGE
Oublier les nombres stœchiométriques : chaque quantité varie de « coefficient $\times$ x », soit $-3x$ pour l'éthanol, $-2x$ pour le dichromate, $+4x$ pour Cr^{3+}.

2.3 Quelle relation existe entre l'avancement x, la concentration $[Cr_2O_7^{2-}]$ dans le mélange, le volume V du mélange et la quantité n_1 ?

D'après le tableau, la quantité d'ions dichromate à la date t est $n_1 - 2x$, dans le volume V :

$$[Cr_2O_7^{2-}] = \frac{n_1 - 2x}{V}$$

$$x = \frac{n_1 - [Cr_2O_7^{2-}]\,V}{2}$$

PIÈGE
Le volume à utiliser est celui du mélange, $V = 12{,}0$ mL, et non les 10,0 mL de solution de dichromate versés.

2.4 Sachant que $A = 150\,[Cr_2O_7^{2-}]$ à 420 nm, déduire de la relation précédente que $x = (10 - 4A) \times 10^{-5}$ mol.

Données utiles $c = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; volume de solution de dichromate $V' = 10{,}0$ mL ; $V = 12{,}0$ mL ; relation de la question 2.3

Quantité initiale d'ions dichromate : $n_1 = cV' = 2{,}0 \times 10^{-2} \times 10{,}0 \times 10^{-3} = 2{,}0 \times 10^{-4}$ mol.

Comme $[Cr_2O_7^{2-}] = \dfrac{A}{150}$, la relation de la question 2.3 devient :

$$x = \frac{1}{2}\left(n_1 - \frac{AV}{150}\right) = \frac{1}{2}\left(2{,}0 \times 10^{-4} - \frac{12{,}0 \times 10^{-3}}{150}A\right)$$

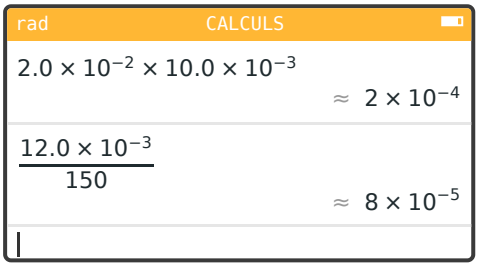
$$x = \frac{1}{2}\left(20 \times 10^{-5} - 8{,}0 \times 10^{-5}\,A\right)$$

$x = (10 - 4A) \times 10^{-5}$ mol : c'est la relation attendue.

COMPRENDRE
Vérification à $t = 0$: le graphique donne $A = 2{,}50$, donc $x = (10 - 4 \times 2{,}50) \times 10^{-5} = 0$ mol. La relation est cohérente avec l'état initial.

MÉTHODE
Pour un « montrer que », écrire d'abord la relation littérale, puis remplacer par les valeurs en unités cohérentes (ici mol et L), et factoriser pour faire apparaître la forme demandée.

À LA CALCULATRICE



2.5 La réaction étant considérée comme totale, calculer l'avancement maximal à l'aide du graphique $A = f(t)$. En déduire que le réactif limitant est l'éthanol.

Données utiles $x = (10 - 4A) \times 10^{-5}$ mol (2.4) ; $n_1 = 2{,}0 \times 10^{-4}$ mol (2.4)

Quand l'absorbance ne varie plus, la transformation est terminée ; comme elle est totale, $x = x_{max}$. Le palier du graphique donne $A_f = 2{,}39$.

$$x_{max} = (10 - 4 \times 2{,}39) \times 10^{-5} = 4{,}4 \times 10^{-6}\ \text{mol}$$

Quantité d'ions dichromate restante à l'état final :

$$n_1 - 2x_{max} = 2{,}0 \times 10^{-4} - 2 \times 4{,}4 \times 10^{-6} = 1{,}9 \times 10^{-4}\ \text{mol} \neq 0$$

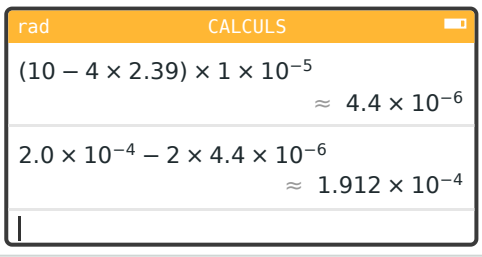
Il reste des ions dichromate : ils sont en excès. La réaction étant totale, c'est l'autre réactif, l'éthanol, qui est entièrement consommé.

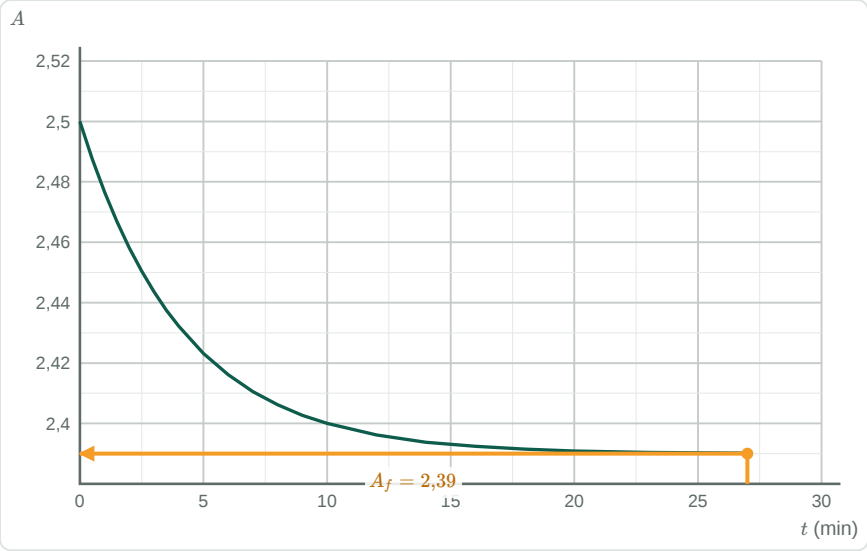
$x_{max} = 4{,}4 \times 10^{-6}$ mol ; le réactif limitant est l'éthanol.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : la différence $10 - 9{,}56 = 0{,}44$ ne garde que deux chiffres, comme les données c et 2,0 mL. On écrit donc $4{,}4 \times 10^{-6}$ mol.

MÉTHODE
Autre preuve : si le dichromate était limitant, on aurait $x_{max} = n_1/2 = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol et $A_f = 0$. L'absorbance finale n'étant pas nulle, il reste du dichromate.

À LA CALCULATRICE





2.5 · Allure de la courbe du sujet et lecture de l'absorbance finale

2.6 Le taux autorisé d'alcool est de 0,5 g dans 1 L de sang. Le conducteur est-il en infraction ?

Données utiles $x_{\max} = 4{,}4 \times 10^{-6}$ mol (2.5) ; volume de sang $V_s = 2{,}0$ mL ; $M(\text{éthanol}) = 46\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'éthanol est limitant : $n_0 - 3x_{\max} = 0$, donc $n_0 = 3x_{\max} = 3 \times 4{,}4 \times 10^{-6} = 1{,}3 \times 10^{-5}$ mol dans les 2,0 mL de sang.

Masse d'éthanol par litre de sang :

$$c_m = \frac{n_0\, M}{V_s} = \frac{3 \times 4{,}4 \times 10^{-6} \times 46}{2{,}0 \times 10^{-3}} = 0{,}30\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$c_m = 0{,}30\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1} < 0{,}5\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: le conducteur n'est pas en infraction.

PIÈGE

Diviser par le volume du mélange (12,0 mL) au lieu du volume de sang (2,0 mL), ou oublier le facteur 3 entre n_0 et $x_{\max}$.

À LA CALCULATRICE

