Partie A : Taux d'alcoolémie

6 points

1) On écrit la demi-équation de chaque couple en ajustant dans l'ordre : les éléments autres que H et O, puis O par des molécules d'eau, H par des ions H^+, enfin les charges par des électrons.

- Les ions dichromate sont réduits : $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14\,H^+_{(aq)} + 6\,e^- = 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)}$ $(\times 2)$
- L'éthanol est oxydé : $CH_3CH_2OH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COOH_{(aq)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^-$ $(\times 3)$

Les électrons cédés par le réducteur sont tous captés par l'oxydant : il faut le même nombre d'électrons dans les deux demi-équations, soit 12 (plus petit multiple commun de 6 et 4). On multiplie donc la première par 2 et la seconde par 3, puis on les additionne :

$$2\,Cr_2O_7^{2-} + 28\,H^+ + 3\,CH_3CH_2OH + 3\,H_2O \longrightarrow 4\,Cr^{3+} + 14\,H_2O + 3\,CH_3COOH + 12\,H^+$$

On simplifie les espèces présentes des deux côtés ($28 - 12 = 16$ ions H^+ à gauche et $14 - 3 = 11$ molécules d'eau à droite) :

$$3\,CH_3CH_2OH_{(aq)} + 2\,Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 16\,H^+_{(aq)} \longrightarrow 3\,CH_3COOH_{(aq)} + 4\,Cr^{3+}_{(aq)} + 11\,H_2O_{(l)}$$

C'est l'équation annoncée. On vérifie la conservation des éléments et des charges : $2 \times (-2) + 16 \times (+1) = +12$ à gauche et $4 \times (+3) = +12$ à droite.

2) *Quantité d'éthanol au seuil.* Le seuil réglementaire est de $0{,}25\,\text{mg}$ d'éthanol par litre d'air expiré et le conducteur souffle $1\,\text{L}$ d'air : le tube reçoit donc une masse $m_{\text{eth}} = 0{,}25\,\text{mg} = 2{,}5 \times 10^{-4}\,\text{g}$ d'éthanol. Sa quantité de matière vaut :

$$n_0 = \frac{m_{\text{eth}}}{M(C_2H_6O)} = \frac{2{,}5 \times 10^{-4}\,\text{g}}{46\,\text{g·mol}^{-1}} = 5{,}43 \times 10^{-6}\,\text{mol} \approx 5{,}4 \times 10^{-6}\,\text{mol}$$

(valeur non arrondie conservée pour la suite).

Tableau d'avancement, en appelant n_1 la quantité de matière d'ions dichromate présente au départ (les ions H^+ sont en excès, l'eau est le solvant) :

Équation		$3\,CH_3CH_2OH$	$2\,Cr_2O_7^{2-}$	$16\,H^+$	$3\,CH_3COOH$	$4\,Cr^{3+}$	$11\,H_2O$
État initial	0	n_0	n_1	excès	0	0	solvant
En cours	x	$n_0 - 3x$	$n_1 - 2x$	excès	$3x$	$4x$	solvant
État final	$x_{\max}$	$n_0 - 3x_{\max}$	$n_1 - 2x_{\max}$	excès	$3x_{\max}$	$4x_{\max}$	solvant

Raisonnement. Pour que tout l'éthanol soit consommé avec le moins d'ions dichromate possible, les deux réactifs doivent être entièrement consommés en même temps : ils sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

- Éthanol épuisé : $n_0 - 3x_{\max} = 0$, donc $x_{\max} = \dfrac{n_0}{3} = \dfrac{5{,}43 \times 10^{-6}\,\text{mol}}{3} = 1{,}81 \times 10^{-6}\,\text{mol}$.
- Ions dichromate épuisés : $n_1 - 2x_{\max} = 0$, donc $n_1 = 2x_{\max} = \dfrac{2}{3}\,n_0$.

$$n_{1,\min} = \frac{2}{3} \times 5{,}43 \times 10^{-6}\,\text{mol} = \boxed{3{,}6 \times 10^{-6}\,\text{mol}}$$

Si le tube contient moins d'ions dichromate, une partie de l'éthanol ne réagit pas.

3) Dans la partie des cristaux qui a réagi, les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ (jaune orangé) ont été réduits par l'éthanol en ions chrome(III) Cr^{3+}, qui sont verts : cette partie des cristaux devient **verte**.

Partie B : Contrôle d'un alcootest chimique

14 points

1) **a.** On choisit, dans le domaine visible, la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale. Le spectre donne $\boxed{\lambda_{\max} \approx 440\,\text{nm}}$ (on admet une valeur de 435 à $450\,\text{nm}$). À cette longueur d'onde, l'absorbance est la plus grande : une petite variation de concentration y produit la plus grande variation d'absorbance, ce qui rend la mesure plus précise.

b. La solution absorbe essentiellement les radiations de longueur d'onde comprise entre 400 et $500\,\text{nm}$ (violet, bleu, bleu clair), avec un maximum vers $440\,\text{nm}$, du côté du bleu ; son absorbance devient presque nulle à partir de $530\,\text{nm}$. L'œil perçoit la couleur complémentaire de celles qui sont absorbées, c'est-à-dire la couleur diamétralement opposée sur le cercle chromatique : le bleu a pour complémentaire le jaune, le bleu clair l'orange. La solution S est donc **jaune orangé**, ce qui justifie sa couleur (on accepte aussi « jaune » ou « orange », pourvu que la justification utilise le spectre et le cercle).

2) **a.** La solution étalon la moins concentrée a pour concentration $C_1 = 0{,}50 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$; on en veut $V_1 = 100{,}0\,\text{mL}$. La dilution ne change pas la quantité de soluté : tout ce qui est prélevé dans la solution commerciale se retrouve dans la fiole.

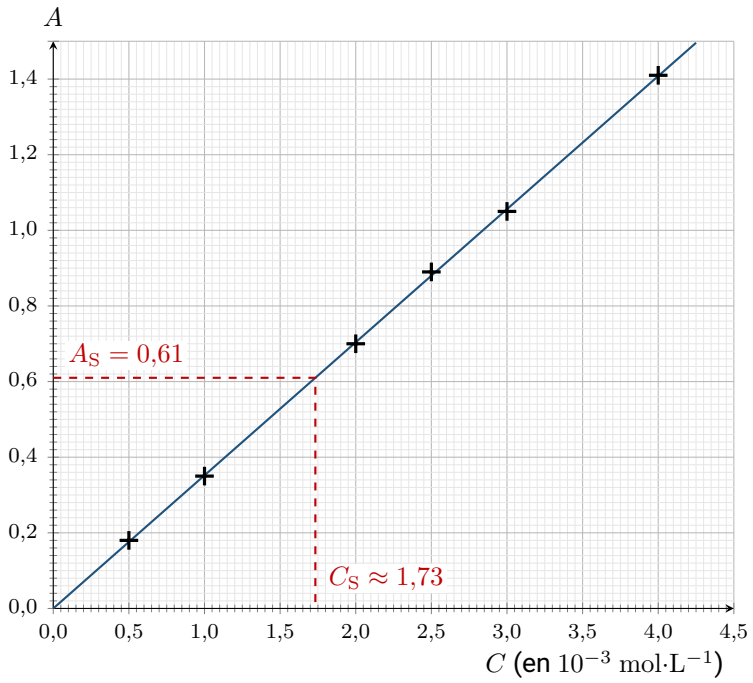
$$C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1 \quad \text{donc} \quad V_0 = \frac{C_1 \times V_1}{C_0} = \frac{0{,}50 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1} \times 100{,}0\,\text{mL}}{1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}} = \boxed{5{,}0\,\text{mL}}$$

(facteur de dilution $F = C_0/C_1 = 20$).

Protocole.

- Verser un peu de solution commerciale dans un bécher (on ne pipette jamais dans le flacon).
- À l'aide d'un pipeteur, prélever $5{,}0\,\text{mL}$ de cette solution avec une **pipette jaugée** de cette contenance : c'est la verrerie qui délivre un volume fixé avec la plus faible incertitude.
- Le transférer dans une **fiole jaugée**, de contenance $100{,}0\,\text{mL}$, égale au volume de solution étalon voulu.
- Remplir la fiole d'eau distillée aux trois quarts environ et agiter ; ajuster ensuite le niveau au trait de jauge (le bas du ménisque doit être sur le trait), puis boucher et retourner plusieurs fois la fiole pour homogénéiser.

b. Courbe d'étalonnage : les six points et la droite moyenne passant par l'origine.



c. Les points expérimentaux sont alignés, aux erreurs de mesure près, sur une même droite issue de l'origine : A et C sont donc proportionnelles. **La loi de Beer-Lambert ($A = k \times C$) s'applique** sur tout le domaine étudié, de 0 à $4{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$.

d. La droite passe par l'origine : son coefficient directeur est le rapport A/C pour n'importe lequel de ses points. On prend un point lointain pour limiter l'erreur relative, ici $C = 4{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$ et $A = 1{,}41$ (l'absorbance est sans unité) :

$$k = \frac{A}{C} = \frac{1{,}41}{4{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}} = 352{,}5\,\text{L·mol}^{-1} \approx \boxed{3{,}5 \times 10^{2}\,\text{L·mol}^{-1}}$$

Selon la droite tracée, on admet de $3{,}4 \times 10^2$ à $3{,}6 \times 10^2\,\text{L·mol}^{-1}$; l'unité est l'inverse de celle de la concentration, L·mol^{-1}.

e. *Concentration de S.* L'absorbance de S a été mesurée avec le même réglage et la même cuve que les étalons : la droite d'étalonnage s'applique. Par le calcul :

$$C_S = \frac{A_S}{k} = \frac{0{,}61}{352{,}5\,\text{L·mol}^{-1}} = 1{,}73 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$$

Sur le graphique, la droite atteint l'ordonnée $0{,}61$ pour $C_S \approx 1{,}73 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$; on admet une valeur de $1{,}68 \times 10^{-3}$ à $1{,}80 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$ (un millimètre de part et d'autre, et selon la droite tracée). Cette valeur est comprise dans le domaine de l'étalonnage.

Masse de dichromate de potassium dans le tube. Toute la poudre du tube est dissoute dans $V_S = 10{,}0\,\text{mL} = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{L}$:

$$n = C_S \times V_S = 1{,}73 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1} \times 1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{L} = 1{,}73 \times 10^{-5}\,\text{mol}$$

$$m_{\text{exp}} = n \times M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1{,}73 \times 10^{-5}\,\text{mol} \times 294\,\text{g·mol}^{-1} = 5{,}09 \times 10^{-3}\,\text{g} \approx \boxed{5{,}1\,\text{mg}}$$

Comparaison avec l'étiquette. L'écart relatif à la valeur annoncée $m = 5{,}0\,\text{mg}$ vaut :

$$\frac{|m_{\text{exp}} - m|}{m} = \frac{|5{,}09 - 5{,}0|}{5{,}0} \approx 0{,}02, \text{ soit environ } 2\,\%$$

Cet écart est faible, de l'ordre de la précision des lectures (avec les bornes de lecture acceptées, on trouve de $4{,}9$ à $5{,}3\,\text{mg}$) : **l'indication de l'étiquette est vérifiée**.

3) **a.** Avec la calculatrice (mode statistiques, $n = 10$ valeurs ; l'écart-type expérimental est celui noté s_x ou σ_{n-1}) :

$$\overline{m} = \frac{5{,}12 + 4{,}89 + \cdots + 4{,}99}{10} = 5{,}023\,\text{mg} \qquad s_m = 0{,}0615\,\text{mg}$$

$$u(m) = \frac{s_m}{\sqrt{n}} = \frac{0{,}0615\,\text{mg}}{\sqrt{10}} = 0{,}0194\,\text{mg} \approx \boxed{0{,}02\,\text{mg}}$$

(l'incertitude-type s'arrondit à un ou deux chiffres significatifs, par excès).

b. On arrondit la moyenne à la même décimale que l'incertitude-type :

$$\boxed{m = (5{,}02 \pm 0{,}02)\,\text{mg}}$$

L'indication de l'étiquette, $5{,}0\,\text{mg}$, est très proche de cette moyenne : elle est compatible avec la série de mesures. (Repère : l'écart, $0{,}023\,\text{mg}$, vaut environ $1{,}2$ incertitude-type ; une discussion qualitative suffit en Première.)