EXERCICE : TAUX D'ALCOOLÉMIE

Pour mesurer la quantité d'alcool dans le sang, on réalise un prélèvement puis, par un procédé non indiqué ici, on décolore le sang. On dose alors la quantité d'alcool présente dans le sang en le faisant réagir avec des ions dichromates

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

1. Détermination de l'équation de la réaction support du titrage.

Sachant que l'ion dichormate ($Cr_2O_7^{2-}$) appartient au couple $Cr_2O_7^{2-}$/ Cr^{3+} et que l'éthanol (CH_3CH_2OH) fait partie du couple CH_3COOH/ CH_3CH_2OH, retrouver l'équation de support du titrage :

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

Cette réaction est lente, son évolution est suivie par spectrophotométrie tel que dans les conditions de La minipulation : A=150

<u>Données</u> :

- Masse molaire moléculaire de l'éthanol : 46 $g.mol^{-1}$.
- Couleurs des espèces chimiques en présence :

Espèces chimiques	**CH_3CH_2OH**	**$Cr_2O_7^{2-}$**	**Cr^{3+}**	**CH_3COOH**
Couleur en solution aqueuse	incolore	jaune orangé	vert	incolore

2. Choix de la méthode de suivi.

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

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

3. Suivi temporel.

On désire suivre la présence des ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$.

On réalise les réglages préalables de l'appareil :

- on sélectionne la longueur d'onde λ = 420 nm ;
- on réalise « le blanc » avec une solution aqueuse contenant l'ion chrome Cr^{3+}. Les ions dichromate et chrome n'absorbent pas dans le même domaine de longueur d'onde.

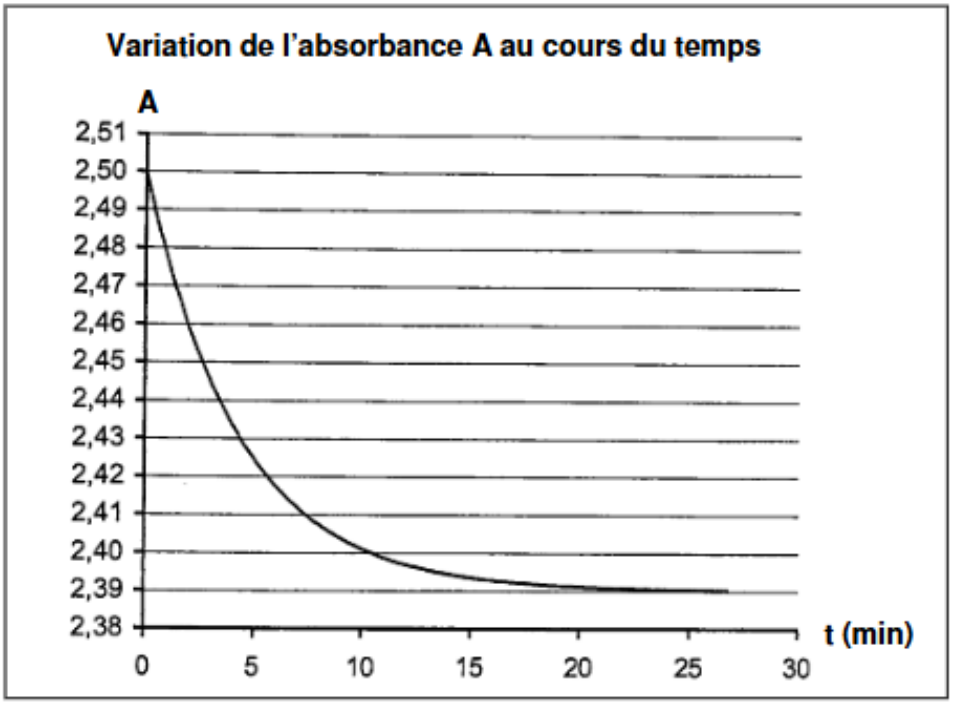
À la date **t** = 0, on mélange 2,0 mL de sang prélevé au bras d'un conducteur avec 10,0 mL d'une solution aqueuse acidifiée de dichromate de potassium ($2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$) de concentration molaire **c** = $[Cr_2O_7^{2-}]$ = $2{,}0.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$. Le volume total du mélange réactionnel est **V** = 12,0 mL.
On agite et on place rapidement un prélèvement du mélange réactionnel dans une cuve du spectrophotomètre.

Le prélèvement dans la cuve évolue de la même façon que le mélange réactionnel.

Le spectrophotomètre est connecté à un ordinateur, il mesure l'absorbance **A** du mélange réactionnel au cours du temps. L'absorbance **A** est liée à la concentration $[Cr_2O_7^{2-}]$ (en $mol.L^{-1}$) par la relation :

A = 150 $[Cr_2O_7^{2-}]$ (pour λ = 420 nm

On obtient l'enregistrement page suivante.



3.1. D'une manière générale, sur quel critère sélectionne-t-on la longueur d'onde pour effectuer un suivi spectrophotométrique ?

3.2. Définir, à l'instant t, par une relation littérale, la vitesse volumique v(t) de disparition de $Cr_2O_7^{2-}$ en fonction de la concentration en ion dichromate, $[Cr_2O_7^{2-}](t)$.

3.3. Comment évolue v(t) au cours du temps ? Justifier la réponse, sans calcul, en utilisant le graphique.

3.4. Citer le facteur cinétique responsable de l'évolution de la vitesse v(t) au cours du temps.

3.5. Déterminer graphiquement la valeur de $v(t_0)$.

3.6. Définir et déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de cette réaction.

3.7. Que signifie, pour une réaction lente, le fait de suivre une « loi de vitesse d'ordre 1 » ?

3.8. Proposer une manière de vérifier si cette réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1.

4. Détermination du taux d'alcoolémie

4.1. Établir le tableau d'avancement du système en désignant par $\mathbf{n_0}$ la quantité de matière initiale d'alcool présente dans les 2,0 mL de sang, et par $\mathbf{n_1}$ la quantité de matière initiale en ions dichromate introduite dans le mélange réactionnel.
N.B. : dans les conditions de l'expérience, l'ion H^+ est en excès. On ne renseignera donc pas la colonne relative à cet ion dans le tableau d'avancement.

4.2. Quelle relation existe entre l'avancement **x** de la réaction, la concentration en ions dichromate $[Cr_2O_7^{2-}]$ dans le mélange, le volume **V** du mélange réactionnel, et la quantité n_1 ?

4.3. Déduire de la relation établie en 3.2. que l'avancement **x** est lié à l'absorbance **A** par la relation :

$$x = (10 - 4.\mathbf{A}).10^{-5} \quad \text{(mol)}$$

4.5. La réaction peut être considérée comme totale. À l'aide du graphique **A = f(t)**, calculer l'avancement maximal. En déduire que le réactif limitant est l'éthanol.

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