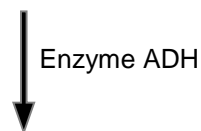


EXERCICE II : LES DANGERS DE L'ALCOOL

On trouve dans un document publié par l'Institut suisse de prévention de l'alcoolisme (ISPA) les informations suivantes :

Quand une personne consomme de l'alcool, celui-ci commence immédiatement à passer dans le sang. Plus le passage de l'alcool dans le sang est rapide, plus le taux d'alcool dans le sang augmentera rapidement, et plus vite on sera ivre. L'alcool est éliminé en majeure partie par le foie. Dans le foie, l'alcool est éliminé en deux étapes grâce à des enzymes. Dans un premier temps, l'alcool est transformé en éthanal par l'enzyme alcool déshydrogénase (ADH). L'éthanal est une substance très toxique, qui provoque des dégâts dans l'ensemble de l'organisme. Il attaque les membranes cellulaires et cause des dommages indirects en inhibant le système des enzymes. Dans un deuxième temps, l'éthanal est métabolisé par l'enzyme acétaldéhyde déshydrogénase (ALDH).

Alcool pur : Ethanol : C_2H_6O



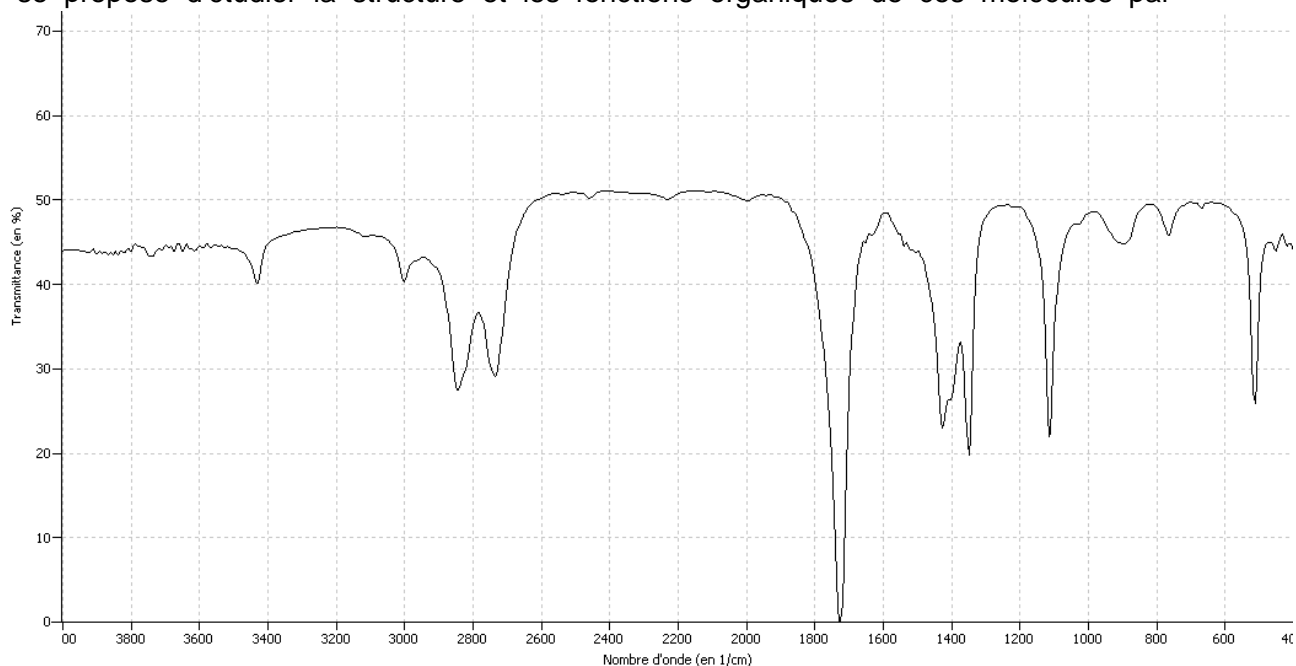
Ethanal C_2H_4O

www.sfa-ispa.ch

Document 1

1. Spectroscopie

On se propose d'étudier la structure et les fonctions organiques de ces molécules par

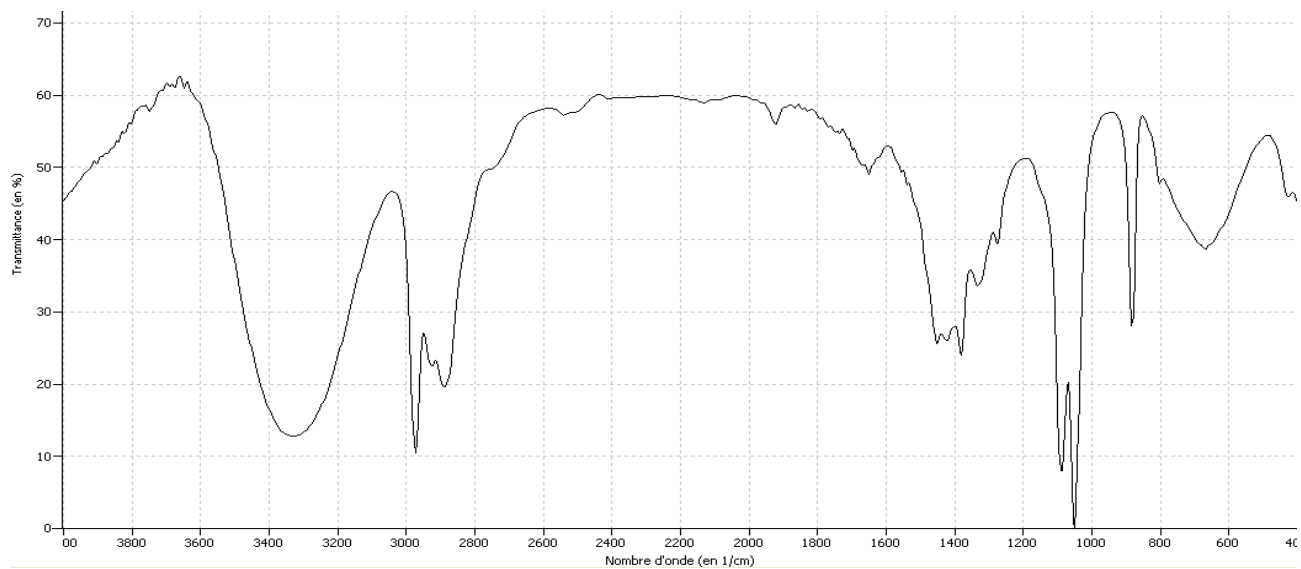


spectroscopie.

<http://www.sciences-edu.net>

Document 2a : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide. Spectre IR1

Page 4/11

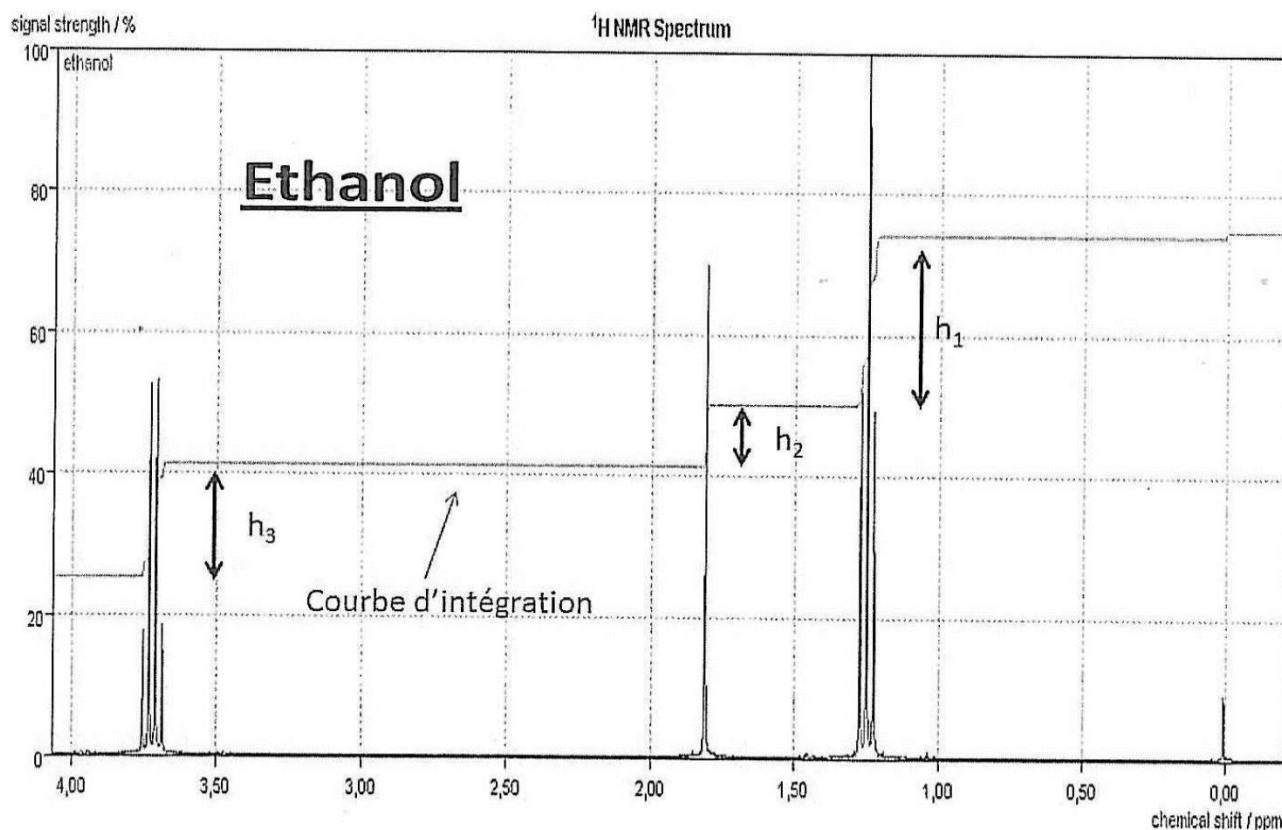


<http://www.sciences-edu.net>

Document 2b : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide. Spectre IR2

Liaison	C - C	C - O	C = O (carbonyle)	C - H	O - H
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	1000-1250	1050-1450	1650-1740	2800-3000	3200-3700

Document 2c : Table de données pour la spectroscopie IR



Document 3 : Spectre de RMN de l'éthanol

Page 5/11

- 1.1. Le document 1 évoque les molécules d'éthanol et d'éthanal. Représenter en formule semi-développée ces deux molécules et encadrer leurs fonctions caractéristiques.
Ethanol : CH₃-CH₂-OH Ethanal : CH₃-CH=O
- 1.2. Quel est le nom du groupe fonctionnel porté par l'éthanol ? À quelle famille appartient cette molécule ?
Le groupe -OH de l'éthanol : groupe hydroxyle permettant d'identifier une fonction alcool sur le carbone n°1.
- 1.3. Quel est le nom du groupe fonctionnel porté par l'éthanal ? À quelle famille appartient cette molécule ?
Le groupe C=O est le groupe carbonyle ; le fait que le carbon fonctionnel soit par ailleurs lié à un H permet d'identifier une fonction aldéhyde.
- 1.4. En utilisant les données spectroscopiques du document 2, associer chaque spectre infrarouge (IR) à la molécule correspondante en justifiant.

Il est fortement conseillé d'identifier clairement un signal dans chaque spectre (plutôt que d'identifier un seul signal puis de désigner l'autre spectre par élimination) :

- Spectre n°1 : le pic vers 1700 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration d'allongement d'une double liaison C=O : caractérise donc l'éthanal.

- Spectre n°2 : le pic arrondi entre 3200 et 3400 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration d'allongement de la liaison O-H d'un alcool (lié par liaison H par ailleurs) : caractérise donc l'éthanol.

1.5. Le document 3 présente le spectre RMN de l'éthanol. En utilisant la courbe d'intégration, calculer les rapports h_1/h_2 et h_3/h_2 .

Avec un peu d'intuition (parce que cela ne tombait pas juste, il fallait proposer :

$h_1/h_2 = 3$ et $h_3/h_2 = 2$.

Ce qui signifie que le signal 1 concerne trois fois plus de H que le signal 2 et que le signal 3 concerne 2 fois plus de H que le signal 2.

1.6. Utiliser les rapports calculés pour associer aux trois massifs du spectre, les groupes de protons équivalents de l'éthanol.

Dans la formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ de l'éthanol on repère trois groupes de H équivalents : les 3 H du CH_3 , le 2 H du CH_2 et le H du OH, c'est-à-dire un groupe de 3 H un groupe de 2 H et un groupe de 1 H, ce qui est cohérent avec les résultats de la question précédente. Nous pouvons donc attribuer les signaux aux différents groupes :

- signal 1 : signal des H du CH_3 ;
- signal 2 : signal du H du OH ;
- signal 3 : signal des H du CH_2 .

1.7. Le massif de pics situé au déplacement chimique 1,25 ppm se présente sous la forme d'un triplet. En utilisant la règle des (n+1)-uplets, justifier cette multiplicité en évoquant le nombre d'atomes d'hydrogène voisins.

Les H du CH_3 se couplent 2 fois avec les 2 H portés par le C voisin. Le signal prendra donc la forme d'un multiplet à $2 + 1 = 3$ pics, un triplet.

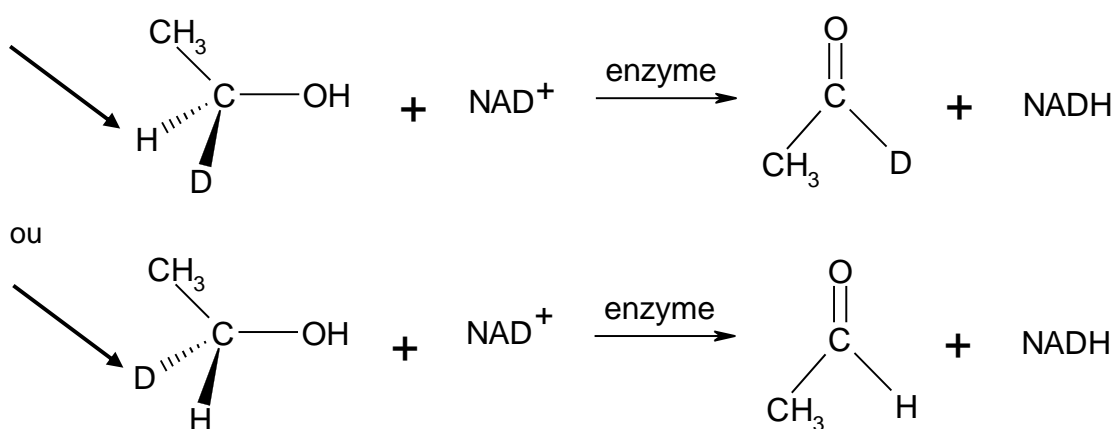
2. Mécanisme de métabolisation des alcools.

Après étude de la structure de ces molécules, nous allons étudier le mécanisme biochimique expliquant leur transformation dans l'organisme.

La métabolisation des alcools implique leur oxydation en composés carbonylés. Dans les systèmes biologiques, l'éthanol est transformé en éthanal grâce à un oxydant noté NAD^+ . La réaction est catalysée par une enzyme appelée alcool-déshydrogénase.

En substituant un atome d'hydrogène par un atome de deutérium D, on peut mettre en évidence le rôle énantiosélectif de cette enzyme.

En soumettant les deux énantiomères du 1-deutéroéthanol à l'action de l'enzyme, on a pu établir que l'oxydation biochimique était stéréospécifique, le NAD^+ arrachant uniquement l'hydrogène marqué ci-dessous par une pointe de flèche noire.



D désigne l'isotope 2 de l'hydrogène ${}^2_1\text{H}$ appelé deutérium.

D'après C. Vollhardt, N. Schore : Traité de chimie organique.

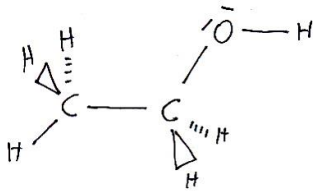
2.1. Quel est le nom de la représentation chimique utilisée dans le mécanisme ci-dessus pour l'alcool ?

Cram

2.2. Que représentent les traits pointillés et les traits épais ?

Des liaisons qui sortent du plan du dessin : le trait épais représente une liaison venant vers l'avant du plan du dessin, le trait en pointillés représente une liaison partant vers l'arrière du plan du dessin

2.3. En vous basant sur cette représentation, développer **complètement** la molécule d'éthanol en faisant apparaître toutes les liaisons.



(par exemple)

2.4. Quelle particularité stéréochimique possède le carbone porteur du deutérium dans la molécule de deutéroéthanol ? Justifier. **C'est un carbone asymétrique (lié par simple liaison à 4 atomes ou groupes d'atomes différents)**

Comment nomme-t-on ce type de molécules ? **Molécule chirale (non superposable à son image dans un miroir)**

2.5. L'éthanal obtenu par oxydation se présente-t-il sous la forme d'un mélange d'énantiomères ? Justifier. **Non : Il n'y a plus de carbone asymétrique dans la molécule d'éthanal.**

2.6. La dégradation de l'alcool dans l'organisme est une réaction catalysée. Donner la définition d'un catalyseur. Quel type de catalyse est présenté ici ?

Espèce chimique permettant d'accélérer une réaction, mais n'entrant pas dans son bilan (elle est fixée au début par l'un des réactifs puis restituée lors de la formation des produits). La catalyse est ici de type enzymatique.

3. Contrôle de qualité d'un vin : dosage par spectrophotométrie de l'éthanol.

On peut lire dans *le code de la santé publique* depuis juin 2000 : catégorie *Vins doux* : vins, apéritifs à base de vin ne titrant pas plus de 18 degrés.

On se propose de vérifier en laboratoire si un vin obéit à cette législation.

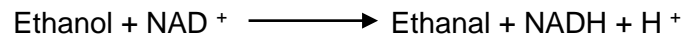
Définition : Le titre alcoométrique, exprimé en degré, est égal au nombre de litres d'éthanol contenus dans 100 litres de vin.

Données : $M(\text{éthanol}) = 46,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $\mu(\text{éthanol}) = 0,78 \text{ g.mL}^{-1}$

Afin de procéder au contrôle, on réalise le titrage par spectrophotométrie du vin en suivant le protocole suivant :

Première étape : On recueille l'éthanol du vin par distillation.

Deuxième étape : L'éthanol est oxydé par le NAD^+ dans une réaction catalysée par une enzyme spécifique similaire à celle évoquée dans la partie II. La réaction produit de la nicotinamide-adénine-dinucléotide réduite (NADH) en quantité de matière égale à celle de l'éthanol dosé selon l'équation :



Troisième étape : La NADH absorbant dans le domaine UV, on mesure son absorbance par spectrophotométrie.

L'étalonnage du spectrophotomètre avec différentes solutions d'éthanol permet de vérifier la loi de Beer-Lambert : $A = k.C_m$ avec $k = 1,6 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}$ et C_m la concentration massique d'éthanol dans l'échantillon.

Réalisation de la mesure : On distille la totalité de l'éthanol contenu dans une prise d'essai de 10 mL

distillée pour

de vin ; le distillat est ensuite ajusté à 100 mL avec de l'eau

obtenir une solution appelée S.

introduisant

On prépare l'échantillon à doser par spectrophotométrie en dans une fiole jaugée de 100 mL :

- 1,0 mL de solution S,

- le catalyseur,

- NAD^+ en excès,

On complète avec de l'eau distillée.

L'absorbance mesurée pour cet échantillon vaut : $A_e = 0,15$.

3.1. Déterminer à partir de l'absorbance mesurée A_e , la concentration massique C_m en éthanol de l'échantillon étudié.

$$C_m = \frac{A_e}{k} = \frac{0,15}{1,6 \times 10^{-3}} = 94 \text{ mg.L}^{-1} \text{ (puisque } A_e \text{ est sans unité et } k \text{ en } \text{L.mg}^{-1}\text{)}$$

3.2. En tenant compte des deux dilutions successives, calculer les concentrations massiques en éthanol suivantes :

3.2.1 C_s dans la solution S.

Pour obtenir la solution de mesure « M » à laquelle (après mesure d'absorbance) nous attribuons la concentration C_m , nous avons prélevé 1 mL de S puis complété avec diverses parties jusqu'à obtenir 100 mL de « M ». L'éthanol initialement présent dans 1 mL de S se retrouve maintenant dans 100 mL de solution « M »... Cela ressemble à une dilution 100 fois ? C'en est une ? Mais oui, c'en est une ! (ce qui peut vous perturber est le fait que l'on n'ajoute pas que de l'eau au 1 mL de S pour arriver finalement aux 100 mL de « M », mais à l'arrivée, la quantité d'éthanol se retrouve dans un volume 100 fois plus grand, sa concentration est alors 100 fois plus faible que dans S.

Bref : $C_s = 100 \times C_m = 9,4 \text{ g.L}^{-1}$.

3.2.2. C_v dans le vin.

Cette réponse peut aller très vite : tout l'éthanol initialement présent dans $V_v = 10 \text{ mL}$ de vin (à la concentration C_v) se retrouve dans $V_s = 100 \text{ mL}$ de solution S (à la concentration C_s).

On peut insister en égalant deux expressions possibles de cette quantité (masse) d'alcool :

$C_s V_s = C_v V_v$, ce qui mène à $C_v = C_s \times 10 = 94 \text{ g.L}^{-1}$.

3.3. Calculer la valeur du titre alcoométrique exprimé en degrés du vin.

94 g d'éthanol pour 1 L de vin.

$V = \frac{m}{\mu} = \frac{94}{0,78} = 120 \text{ mL d'éthanol (0,12 L) pour 1 L de vin.}$

Ce qui donnerait 100 fois plus (12 L d'alcool) pour 100 L de vin.

La réponse est donc 12°.

3.4. Ce vin est-il conforme au code de la santé publique ? Justifier.

12 < 18, le vin est conforme.