

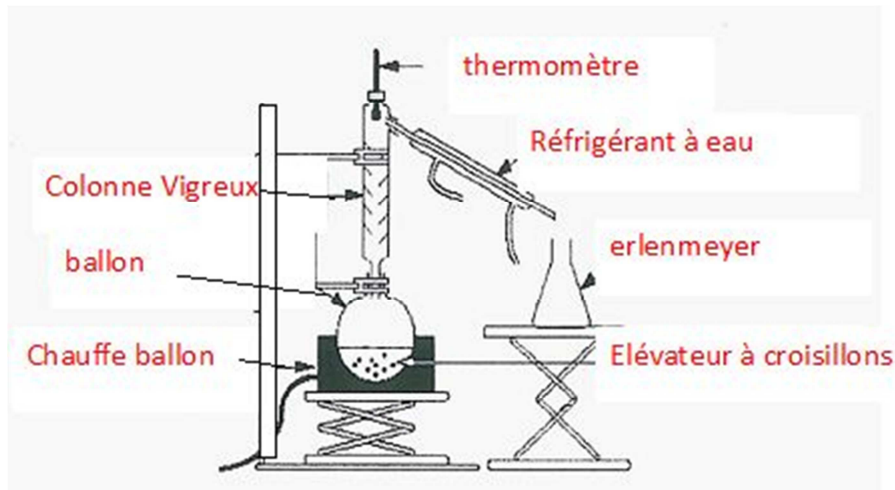
Analyse du sang par la méthode chimique de Cordebard.

Concours général Stl 2013

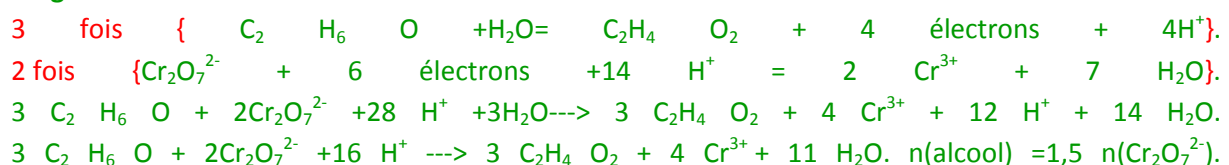
L'éthanol contenu dans le sang est séparé par distillation, en présence d'acide picrique qui a une action défécatrie et anti mousse. Le distillat est recueilli dans une fiole jaugée contenant de l'eau distillée et placée dans un bain réfrigérant. La solution aqueuse d'éthanol est alors mise en présence d'une solution nitrochromique (mélange d'acide nitrique et de dichromate de potassium) à froid et en excès. L'excès d'ions dichromate est dosé en retour par iodométrie. Un essai à blanc est pratiqué en parallèle par remplacement de la solution aqueuse obtenue à partir du distillat par de l'eau distillée.

Dosage de l'éthanol contenu dans le sang de Monsieur Blank. On prélève un volume $V_0 = 5,00$ ml de sang que l'on dissout dans 75 ml d'acide picrique. On distille et on récupère un volume $V_1 = 50,00$ ml de distillat contenant la totalité de l'alcool (le distillat est une solution aqueuse d'éthanol appelée S_1 dont la concentration molaire en éthanol est notée C_1). Dans un erlenmeyer, on introduit des volumes $V_2 = 20,00$ ml de distillat et $V_3 = 10,00$ ml d'un mélange nitrochromique de concentration molaire $C_3 = 2,17 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions dichromate. On bouche l'erlenmeyer et on laisse la réaction se dérouler 10 min, puis on ajoute un volume $V_4 = 10,0$ ml d'iodure de potassium de concentration molaire C_4 , telle que les ions iodure I^- soient en excès. On dose le diode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $C_5 = 8,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume versé pour atteindre l'équivalence est $V_5 = 10,95$ ml. Essai à blanc : on répète la même opération avec 5,00 ml d'eau distillée et 75 ml d'acide picrique. On traite le volume $V'_2 = 20,00$ ml de distillat selon le même ordre opératoire. Le dosage du diode formé nécessite un volume $V'_5 = 16,25$ ml de thiosulfate de sodium pour atteindre l'équivalence.

Faire un schéma annoté du montage de distillation.



Écrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'éthanol par les ions dichromate qui conduit à la formation de l'acide éthanoïque. En déduire la relation entre la quantité de matière d'éthanol contenu dans la prise d'essai et la quantité de matière d'ions dichromate ayant réagi avec l'éthanol.



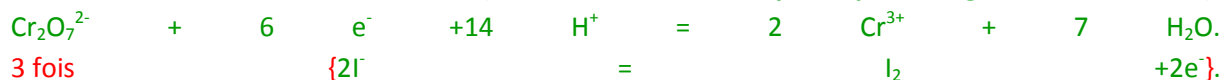
Justifier, sans calcul, le sens d'évolution de cette réaction.

L'ion dichromate est l'oxydant le plus fort ; l'éthanol est le réducteur le plus fort..

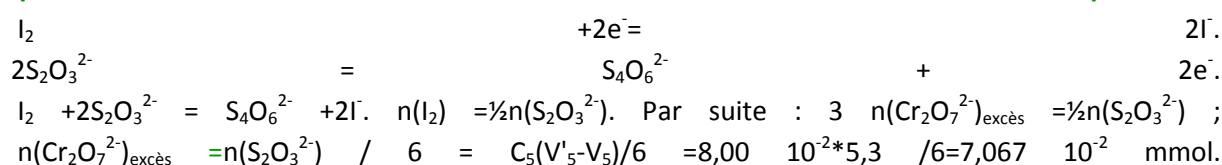
Pourquoi, pour doser l'éthanol, est-il nécessaire d'utiliser les ions dichromate en excès ?

Il ne faut pas s'arrêter au stade éthanal ; tout l'éthanol doit être oxydé en acide éthanoïque, d'où l'excès d'oxydant.

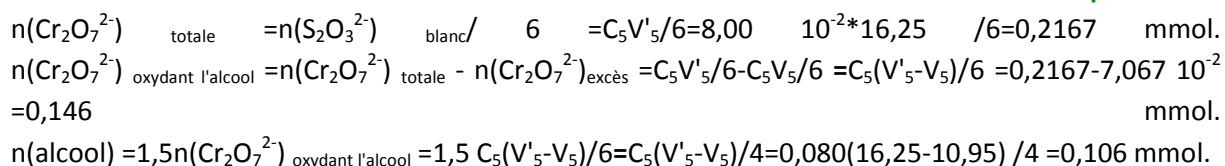
Déterminer la relation entre la quantité de matière de diode formé et la quantité de matière d'ions dichromate introduite en excès (ions dichromate n'ayant pas réagi avec l'éthanol).



De même, exprimer la relation entre la quantité de matière d'ions dichromate en excès et la quantité de matière d'ions thiosulfate introduite à l'équivalence.



En déduire la relation entre la quantité de matière totale d'ions dichromate, la quantité de matière d'éthanol contenue dans le volume V_2 de distillat et la quantité de matière d'ions thiosulfate introduite à l'équivalence.



Déterminer la concentration molaire puis la concentration massique de la solution aqueuse d'éthanol S_1 .

0,106 mmol d'éthanol dans $V_2 = 20 \text{ ml}$ soit : $C_1 = C_5 (V'_5 - V_5) / (4 V_2) = 0,106 / 20 = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ou $5,3 \cdot 10^{-3} \cdot 46,0 = 0,2438 \sim 0,244 \text{ g/L}$.

En déduire la concentration massique en éthanol dans le sang prélevé.

$V_1 C_1 = 50 \cdot 5,3 \cdot 10^{-3} = 0,265 \text{ mmol}$ d'éthanol dans 5 ml de sang soit : $0,265 / 5 = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ou $5,3 \cdot 10^{-2} \cdot 46 = 2,44 \text{ g/L}$.

Quel est l'intérêt expérimental majeur de cet essai à blanc ?

Cela évite de connaître la concentration en ion dichromate, qu'elle soit précise ou non.