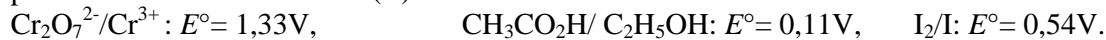


Chimie générale I pour sciences de la Vie

Exercices, série complémentaire 6, 2009-2010

Exercice I

La méthode de Cordebard permet de déterminer le taux d'alcoolémie dans le sang. Elle consiste à oxyder l'éthanol en acide acétique. Cette réaction se fait en milieu acide (pH = 1) en présence d'un excès de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$. L'excès d'ions dichromate est ensuite dosé en présence d'iodure de potassium ou de sulfate de fer(II).



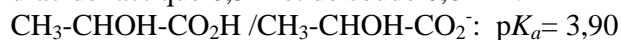
1/ Écrire les réactions d'oxydo-réduction intervenant dans ce dosage.

2/ Suite à un alcootest positif, un automobiliste subit une prise de sang. On prélève 10 mL de sang qui est introduit dans 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (pH = 1). On additionne 20 mL d'une solution $K_2Cr_2O_7$ de concentration 10^{-2} M. On dose ensuite l'excès d'ions dichromate par une solution d'iodure de potassium KI $2 \cdot 10^{-2}$ M. Sachant qu'il faut verser 21 mL de cette solution pour obtenir l'équivalence, déterminez la concentration d'éthanol dans l'échantillon. En déduire la teneur en alcool du sang de ce conducteur. Ce conducteur est-il en état d'ébriété ?¹

Exercice II

La lactate de sodium peut être utilisé pour combattre l'acidose métabolique chez un patient.

1/ Comment préparer 1L de solution de lactate de sodium de pH = 7,5 à partir d'une solution aqueuse d'acide lactique 0,5M et de soude 0,01M ?



2/ Le lactate est métabolisé dans le foie en pyruvate $H_3C-CO-CO_2^-$, sous l'action de la NAD^+ .

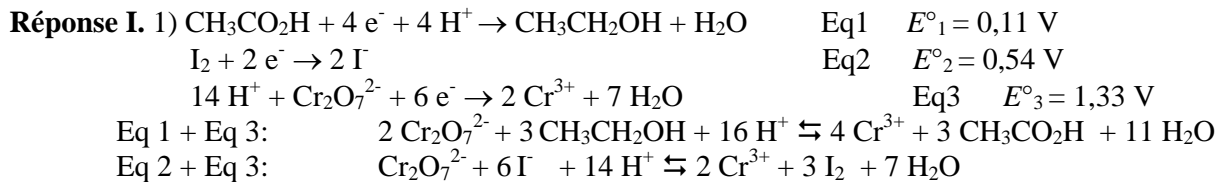
a) Donner les réactions intervenant dans cette réaction métabolique.



b) Sachant qu'il y a 300 fois plus de NADH que de NAD^+ présent dans le foie, quel est le rapport lactate/pyruvate nécessaire pour que la réaction métabolique ait bien lieu ?

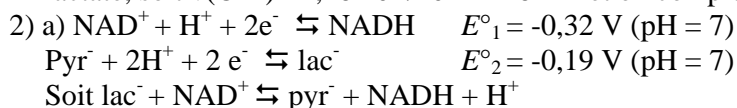
c) En déduire la constante K de cet équilibre à 25 °C.

¹ valeur autorisée en suisse : 0,5 g/L



2) $n(\text{I}^-) = 21 \cdot 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-2} = 42 \cdot 10^{-5}\text{ mol} \rightarrow n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{excès}} = n(\text{I}^-)/6 = 7 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$
et $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{dosage}} = 20 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-5} = 13 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$
 $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{\text{dosé}} = 3/2 \times 13 \cdot 10^{-5} = 19,5 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$ dans 10 mL de sang soit $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 1,95 \cdot 10^{-2}\text{ M}$
 $MM(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 46\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \rightarrow \text{état d'ébriété}$

Réponse II. 1) $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHOHCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $pK_a = 3,9$
 $pOH = 1/2(pK_b - \log[\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2^-]) \rightarrow [\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2^-] = 1,26 \cdot 10^{-3}\text{ M}$
pour un litre de solution, $n(\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2^-) = 1,26 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$. On prélève $1,26 \cdot 10^{-3}/0,5 = 2,52\text{ mL}$ de la solution initiale d'acide lactique. On additionne 1 eq de soude pour convertir l'acide lactique en lactate, soit $v(\text{OH}^-) = 1,26 \cdot 10^{-3}/10^{-2} = 126\text{ mL}$ et on complète avec de l'eau jusqu'à 1L.



$$E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{NAD}^+][\text{H}^+]}{[\text{NADH}]} > E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{pyr}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{lac}^-]} \quad (\text{et pH}=7)$$

b) Réaction dans sens 1 si $E_1 > E_2$ soit

$$\rightarrow \frac{[\text{pyr}^-]}{[\text{lac}^-]} < 1,59 \text{ ou } \frac{[\text{lac}^-]}{[\text{pyr}^-]} > 0,63$$

A l'équilibre, $E_1 = E_2$ et $K = \frac{[\text{NADH}][\text{H}^+][\text{pyr}^-]}{[\text{NAD}^+][\text{lac}^-]}$ soit $\log K = (E^\circ_1 - E^\circ_2)/0,03 = -4,33$ d'où $K = 4,66 \cdot 10^{-5}$