

Révisions : transformations modélisées par des réactions acide-base et par des réactions d'oxydoréduction

Exercice 1 : pH sanguin

Dans cette partie, tous les calculs seront effectués à 37°C, température du corps humain.

Données (à 37°C) : Produit ionique de l'eau $pK_e = 13,7$

$pK_{a1}(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,1$ $pK_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,2$ $pK_{a3}(CH_3CHOHCOOH/CH_3CHOHCOO^-) = 3,9$.

L'espèce H_2CO_3 s'identifie à $CO_2 + H_2O$.

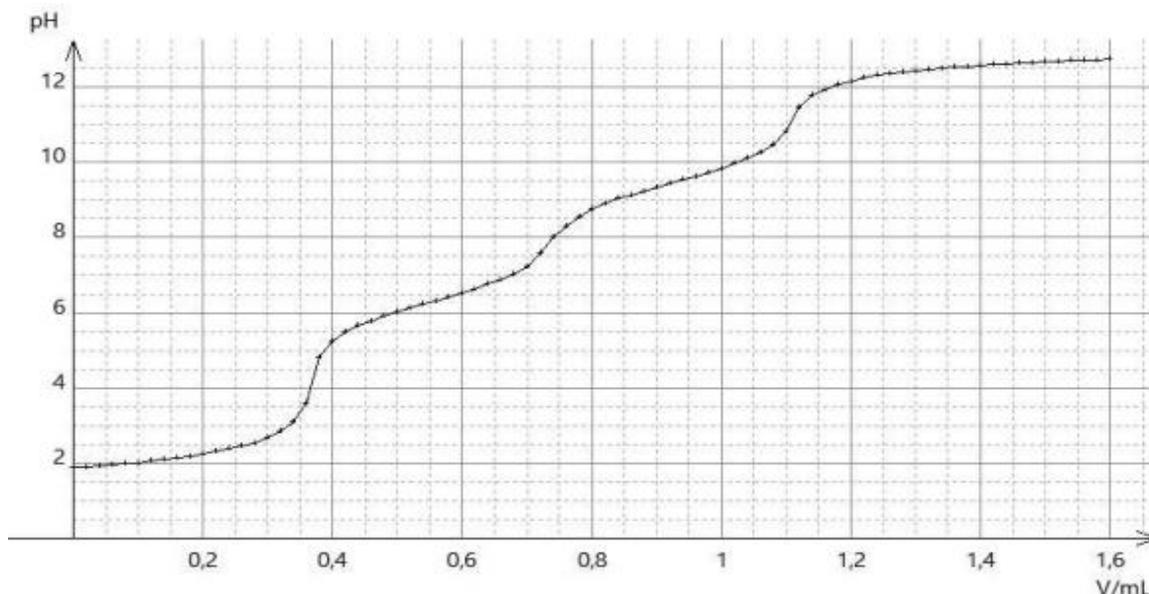
L'activité métabolique et l'ingestion d'aliments peuvent introduire des espèces acido-basiques dans le sang. Or, la survie des cellules nécessite que le pH varie très peu autour d'une valeur optimale. Ainsi le sang humain constitue un milieu tamponné : son pH varie très peu par addition d'un acide ou d'une base ou par dilution. Le pH reste compris dans l'intervalle 7,36 – 7,44 en temps normal.

1. Donner le diagramme de prédominance des espèces H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , $CH_3CHOHCOOH$ et $CH_3CHOHCOO^-$ sur un même axe de pH.
2. Le sang est en partie tamponné par le couple H_2CO_3/HCO_3^- de concentration totale égale à $0,0280 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Sachant que le pH du sang vaut 7,40, calculer les concentrations en H_2CO_3 et HCO_3^- avec trois chiffres significatifs.
3. Dans certains cas, après des efforts physiques intenses, des crampes apparaissent. Il se forme alors dans les muscles de l'acide lactique ($CH_3CHOHCOOH$) qui est transféré dans le sang. Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu dans le sang et déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.
4. Dans le sang, avant l'effort musculaire, les concentrations des différentes espèces sont les suivantes : $[HCO_3^-]_0 = 2,7\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[H_2CO_3]_0 = 1,4\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Après l'effort musculaire, dans un volume de 100 mL, apparaît alors $3,0\cdot 10^{-4}$ mole d'acide lactique. Faire le bilan de matière, à l'équilibre, des différentes espèces présentes dans le sang, et en déduire alors la valeur du pH local du sang. Conclure.

Exercice 2 : Titrage d'une solution aqueuse d'histidine acidifiée

On considère l'histidine, un acide aminé, qui possède trois sites ayant des propriétés acido-basiques. On adoptera la notation suivante pour les différentes formes acido-basiques de l'histidine : $HisH_3^{2+}$, $HisH_2^+$, $HisH$ et His^- . On donne les pKa des couples associés à 25°C : $pK_a(HisH_3^{2+}/HisH_2^+) = pK_{a1} = 1,8$; $pK_a(HisH_2^+/HisH) = pK_{a2} = 6,0$; $pK_a(HisH/His^-) = pK_{a3} = 9,0$.

1. On prépare une solution (S) de volume $V = 15 \text{ mL}$ en mélangeant contenant $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ d'histidine neutre ($HisH$) et $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide chlorhydrique. Proposer des équations de réaction modélisant la transformation qui a lieu dans la solution (S). A quelle condition peut-on faire l'hypothèse que l'histidine est présente majoritairement sous la forme $HisH_3^{2+}$ dans la solution (S) ?
2. On titre la solution (S) par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $2,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le suivi pH-métrique est donné sur la figure ci-dessous. On considèrera que l'histidine est sous la forme $HisH_3^{2+}$ au début du titrage. Donner alors les équations des réactions supports du titrage et en justifier le nombre et la position des sauts de pH.



Exercice 3 : Titrage d'un anti-mousse

Le sulfate de fer (II) est couramment utilisé comme produit phytosanitaire permettant de lutter contre la prolifération de mousse. On trouve par exemple dans le commerce des solutions prêtes à l'emploi. L'étiquette d'un produit de ce type précise que le pourcentage massique en ions fer (II) vaut 6%, la solution ayant pour densité 1,05. On se propose de vérifier le pourcentage annoncé par le fabricant en titrant les ions fer (II), contenue dans une solution préparée à partir du produit phytosanitaire par une solution de dichromate de potassium ($2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$). Pour cela, on prélève 10,0 mL de la solution commerciale d'anti-mousse (solution S) que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Après homogénéisation, on obtient la solution S'. On prélève alors $V_0 = 20,0$ mL de la solution S' que l'on introduit dans un bécher. On ajoute 5 mL d'acide sulfurique concentré. On titre alors le contenu du bécher par une solution de dichromate de potassium de concentration $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence du titrage est obtenue pour un volume de thiosulfate de sodium versé $V_2 = 18,0$ mL.

Données : $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = E_1^0 = 0,77 \text{ V}$; $E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 = E_2^0 = 1,33 \text{ V}$. Masse molaire du fer : $M = 55,9 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Donner le bilan de la réaction support du titrage. Calculer sa constante d'équilibre et conclure.
2. Déterminer la concentration C en ions fer (II) dans la solution commerciale d'anti-mousse (solution S).
3. Déterminer alors la valeur expérimentale du titre massique en ions fer (II) de la solution commerciale d'anti-mousse. Comparer cette valeur à celle donnée par le fabricant.

Exercice 4 : Teneur en chlore actif d'une eau de Dakin

L'eau de Dakin est composée d'eau de javel et d'une petite quantité de permanganate de potassium ; cette dernière donne la couleur rosée à la solution et la stabilise car elle peut vieillir et perdre ses principes actifs sous l'effet de la lumière. Cette eau de Dakin, qui n'est autre qu'une eau de javel très diluée, sert pour le lavage des plaies mais aussi des instruments médicaux. On souhaite vérifier la teneur en chlore actif d'une eau de Dakin, condition nécessaire à son efficacité.

Protocole expérimental :

- la solution commerciale S_{com} d'eau de Dakin pharmaceutique, indiquant 0,5 g de chlore actif est diluée 5 fois. On obtient la solution S_1 .
- dans un erlenmeyer, on introduit dans cet ordre, $V_1 = 20,0$ mL de solution S_1 , $V_2 = 10$ mL d'une solution d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) de concentration molaire $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et 2 à 3 mL de solution d'acide chlorhydrique concentrée à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Les ions iodure sont introduits en excès. Une couleur brune caractéristique du diiode I_2 est observée.
- le diiode I_2 formé est dosé ensuite par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration molaire $C_3 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Lorsque la solution devient jaune pâle, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon. L'équivalence est détectée pour un volume versé $V_3 = 5,50$ mL.

1. Quelles sont les réactions se produisant au cours des étapes 2 et 3 ? Ces réactions sont-elles totales ? Comment qualifier ce titrage ?
2. Déterminer la quantité de matière de diiode I_2 formé à la fin de la 2^{ème} étape.
3. En déduire la quantité de matière d'ions ClO^- présents dans la solution S_1 , puis la concentration C_{com} de la solution commerciale en ions ClO^- .
4. La teneur en chlore actif de l'eau de Dakin s'obtient en déterminant la masse de dichlore obtenue par la réaction suivante considérée comme totale : $ClO^- + 2H^+ + Cl^- = Cl_2 + H_2O$. En déduire la teneur en chlore actif de la solution commerciale d'eau de Dakin. Conclure quant à la composition de l'eau de Dakin fournie par le fabricant.

Données :

- Eau de Javel : solution aqueuse comportant du chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$) et de l'hypochlorite de sodium ($Na^+ + ClO^-$) en quantité équimolaire.
- Teneur en chlore actif: masse en gramme de dichlore Cl_2 formé lorsqu'on verse un excès d'acide chlorhydrique dans $V = 100$ mL de la solution.
- Potentiels standards (à $25^\circ C$) : $E_{(I_2/I^-)}^0 = E_1^0 = 0,62 \text{ V}$; $E_{ClO^-/Cl^-}^0 = E_2^0 = 0,89 \text{ V}$; $E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}^0 = E_3^0 = 0,09 \text{ V}$
- Masse molaire du chlore : $M = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.
- I_2 est coloré en solution aqueuse (jaune-orangé) ; en présence d'empois d'amidon (thiodène) il prend une teinte bleue-noire

Exercice 5 : Pile au lithium

Beaucoup d'appareils embarqués portables fonctionnent avec des piles au lithium. Elles peuvent être de forme bouton ou cylindriques. Une modélisation simple d'une pile au lithium est proposée ici. Une des électrodes est constituée de lithium Li(s) , en présence d'ions Li^+ à la concentration de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. L'autre électrode est une électrode liquide au chlorure de thionyle $\text{SOCl}_{2(l)}$ qui joue en même temps le rôle d'électrolyte. Le chlorure de thionyle est transformé en soufre $\text{S}_{(s)}$, dioxyde de soufre $\text{SO}_{2(g)}$ et en ions chlorure Cl^- . Le contact électrique est assuré par un matériau poreux en carbone. Le potentiel d'oxydo-réduction de l'électrode liquide vaut $0,65 \text{ V}$.

Données : $E^0(\text{Li}^+_{(aq)} / \text{Li}_{(s)}) = -3,03 \text{ V}$; Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$; $M(\text{Li}) = 3,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Caractériser le fonctionnement de cette pile au lithium : réactions aux électrodes, nom et polarité des électrodes, bilan global, fém.

2. Sur l'étiquette d'une pile du commerce on lit : Pile AA, $3,6 \text{ V}$, $2,6 \text{ A.h}$.
 - a. Quelle donnée nous renseigne sur la capacité électrique de la pile ? Donner sa valeur en Coulomb.
 - b. Quelle masse minimale m de lithium (considéré comme le réactif limitant dans le bilan de fonctionnement de la pile) contient cette pile ?