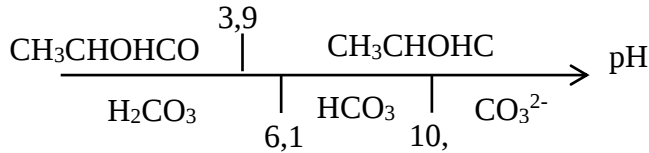


Exercice 1 : pH sanguin

1.



$$2. pH = pK_{A1} + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \Rightarrow \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 10^{pH - pK_{A1}} \text{ et } [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = 0,0280 \text{ mol. L}^{-1}$$

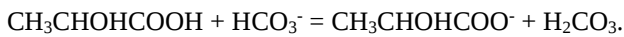
$$\Rightarrow (1 + 10^{pH - pK_{A1}})[H_2CO_3] = 0,0280 \Rightarrow [H_2CO_3] = \frac{0,0280}{(1 + 10^{pH - pK_{A1}})}$$

$$\Rightarrow A.N.: [H_2CO_3] = \frac{0,0280}{(1 + 10^{7,40 - 6,1})} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

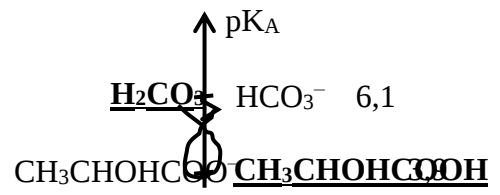
$$[HCO_3^-] = 0,0280 - [H_2CO_3] = 0,0267 \text{ mol. L}^{-1}$$

Remarque : $[HCO_3^-] > 10[H_2CO_3]$, ce qui est attendu car $pH > pK_{A1} + 1$.

3. a. Le diagramme de prédominance montre que l'acide lactique et les ions hydrogénocarbonate sont incompatibles, la réaction ayant lieu entre ces deux espèces est donc favorisée :



Constante de cet équilibre : $K = 10^{6,1 - 3,9} = 10^{2,2}$.



b. Dressons le tableau d'avancement de la réaction précédente, en supposant la réaction totale ($K^0 = 10^{2,2} \gg 1$), hypothèse qu'il faudra vérifier :

(mmol)	$CH_3CHOHCOOH + HCO_3^- = CH_3CHOHCOO^- + H_2CO_3$			
EI	0,30	2,7	0	0,14
EF	$\varepsilon \rightarrow 0$	2,4	0,30	0,44

Il est possible de calculer le pH en utilisant le pK_A du couple H_2CO_3 / HCO_3^- :

$$pH = pK_{A1} + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \Rightarrow pH = 6,1 + \log \frac{2,4 \times 10^{-3}}{4,4 \times 10^{-4}} = 6,8$$

Vérifions le caractère total de la réaction en calculant la quantité résiduelle d'acide lactique :

$$K = \frac{[CH_3CHOHCOO^-][H_2CO_3]}{[CH_3CHOHCOOH][HCO_3^-]} \Rightarrow [CH_3CHOHCOOH] = \frac{[CH_3CHOHCOO^-][H_2CO_3]}{K[HCO_3^-]}$$

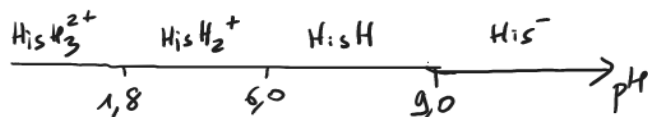
$$\Rightarrow A.N.: [CH_3CHOHCOOH] = \frac{0,30 \times 10^{-3} \times 0,44 \times 10^{-3}}{10^{2,2} \times 2,4 \times 10^{-3}} = 3,5 \times 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1} <$$

$$< 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

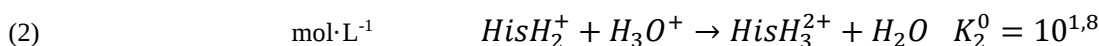
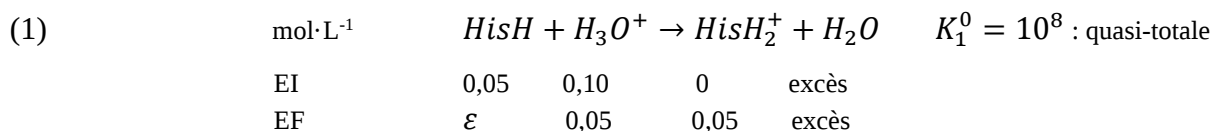
La réaction est donc bien totale et le pH de la solution égal à 6,8. Après un ajout modéré d'acide lactique, le pH est passé de 7,4 à 6,8. Par conséquent, le couple H_2CO_3 / HCO_3^- ne joue pas bien son rôle de tampon.

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

1. Diagramme de prédominance :



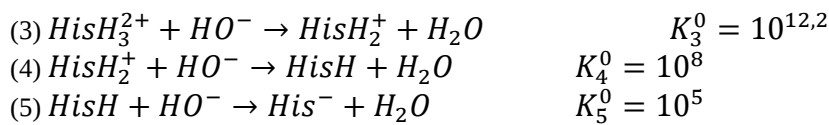
2. Les deux réactions successives suivantes ont lieu :



EI	0,05	0,05	0	excès
EF si totale	ε	ε	0,05	excès

A condition que (2) soit considérée comme quantitative (ou quasi-totale), l'histidine est sous la forme $HisH_3^{2+}$ dans la solution (S).

3. Réactions supports du titrage :



Ces 3 réactions sont quantitatives ($K^0 > 10^4$), donc on observera un ou plusieurs des sauts de pH.

$\frac{K_3^0}{K_4^0} = 10^{4,2}$ et $\frac{K_4^0}{K_5^0} = 10^3$: les réactions peuvent être considérées comme successives, raison pour laquelle on observe 3 sauts de pH, correspondant pour chacun à la fin des 3 réactions précédentes

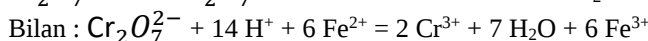
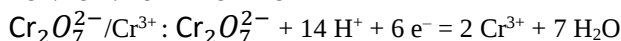
A la première équivalence : $n_{HO^-} = n_{HisH_3^{2+}} \Rightarrow C_B \times V_{e1} = n_0 = 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \Rightarrow V_{e1} = 0,375 \text{ mL}$

Les titrages étant successifs : $V_{e2} = 2 \times 0,375 = 0,75 \text{ mL}$ et $V_{e3} = 3 \times 0,375 = 1,125 \text{ mL}$

Ces trois valeurs sont cohérentes avec le graphique.

Exercice 3 : Titrage d'un anti-mousse

1. $Fe^{3+}/Fe^{2+} : Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$



$$K = 10^{+\frac{n}{0,06}|\Delta E^0|} = 10^{+\frac{6}{0,06}|1,33-0,77|} = 10^{56} \gg 1 (> 10^4) \Rightarrow \text{réaction totale}$$

2. Dans la solution S' :

$$\text{A l'équivalence, on a : } \frac{n'_{Fe^{2+}}}{6} = \frac{n_{Cr_2O_7^{2-}}}{1} \Rightarrow n'_{Fe^{2+}} = 6 \times n_{Cr_2O_7^{2-}} \Rightarrow C'V_0 = 6C_1V_E \Rightarrow C' = \frac{6C_1V_E}{V_0}$$

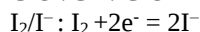
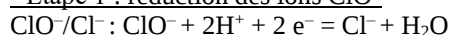
$$\text{Dans la solution S : } C = 10C' = \frac{60C_1V_E}{V_0}; A.N.: C = \frac{60 \times 2,00 \times 10^{-2} \times 18,2}{20,0} = 1,09 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$3. \quad P = \frac{m_{Fe}}{m_{solution}} \times 100 = \frac{n_{Fe} \times M_{Fe}}{\rho \times V} \times 100 = \frac{n_{Fe} \times M_{Fe}}{\rho_{eau} \times d \times V} \times 100 = \frac{C \times M_{Fe}}{\rho_{eau} \times d} \times 100$$

$$\Rightarrow A.N.: P = \frac{1,09 \times 55,9}{1,0 \times 10^3 \times 1,05} \times 100 = 5,81\%, \text{ valeur en accord avec les données du fabricant.}$$

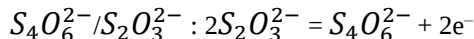
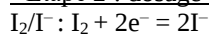
Exercice 4 : Teneur en chlore actif d'une eau de Dakin

1. • Etape 1 : réduction des ions ClO^-



$$\text{Bilan : } ClO^- + 2 I^- \rightarrow Cl^- + H_2O + I_2; K_1^0 = 10^{+\frac{n}{0,06}|\Delta E^0|} = 10^{\frac{2}{0,06}(E_2^0 - E_1^0)} = 1,0 \times 10^9 \gg 1 (> 10^4) \Rightarrow \text{totale}$$

• Etape 2 : dosage du diiode formé



$$\text{Bilan : } 2 S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \quad K_2^0 = 10^{+\frac{n}{0,06}|\Delta E^0|} = 10^{\frac{2}{0,06}(E_1^0 - E_3^0)} = 4,6 \times 10^{17} \gg 1 (> 10^4) \Rightarrow \text{totale.}$$

Ce titrage est un tirage en retour.

2. Quantité de matière de I_2 formé dans S_1 :

$$n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = \frac{C_3 V_3}{2} \Rightarrow A.N.: n_{I_2} = \frac{C_3 V_3}{2} = \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 5,5 \times 10^{-3}}{2} = 2,75 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

3. Quantité de matière d'ions ClO^- initialement présent dans S_1 :

La réaction support de l'étape 2 étant totale, et les ions iodeure étant introduits en excès, on a : $n_{ClO^-} = n_{I_2} = 2,75 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

Concentration C_{com} de la solution commerciale en ions ClO^- :

$$C_{com} = 5 \times \frac{n_{ClO^-}}{V_1} \Rightarrow A.N.: C_{com} = 5 \times \frac{2,75 \times 10^{-4}}{20 \times 10^{-3}} = 6,875 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On en déduit :

4. La réaction de transformation des ions ClO^- en dichlore étant totale, on a :

$$n_{Cl_2} = n_{ClO^-} = C_{com} \times V \Rightarrow m_{Cl_2} = n_{Cl_2} \times M(Cl_2) = C_{com} \times V \times M(Cl_2)$$
$$\Rightarrow A.N.: m_{Cl_2} = 6,875 \times 10^{-2} \times 100 \times 10^{-3} \times (2 \times 35,5) = 0,488 \text{ g.}$$

La donnée du fabriquant est donc juste.

Exercice 5 : Pile au lithium

1. Pour déterminer le fonctionnement de la pile décrite, il suffit de comparer les potentiels d'électrode.

Le potentiel de l'électrode liquide est donné par l'énoncé : $E_{liq} = 0,65V$.

Le potentiel de l'électrode au lithium vaut :

On observe que $E_{liq} > E_{Li+/Li}$

Par conséquent :

- le pôle positif de la pile correspond à l'électrode liquide, qui constitue la cathode ; il s'y déroule une réduction : $2 SOCl_{2(s)} + 4 e^- \rightarrow S_{(s)} + SO_{2(g)} + 4 Cl^-_{(aq)}$ (1)
- le pôle négatif de la pile correspond à l'électrode au lithium, qui constitue l'anode ; il s'y déroule une oxydation : $Li_{(s)} \rightarrow Li^+_{(aq)} + e^-$ (2)
- le bilan global de la pile est : (3) = (1) + 4 x (2) : $2 SOCl_{2(s)} + 4 Li_{(s)} = S_{(s)} + SO_{2(g)} + 4 Cl^-_{(aq)} + 4 Li^+_{(aq)}$

Enfin la fém de la pile vaut : $\Delta E = E_{liq} - E_{Li+/Li} = 0,65 - (-3,15) = 3,8V$.

2. a. L'étiquette permet de déduire la capacité de la pile $Q = 2,6Ah = 2,6 \times 3600 = 9360C$

b. $Q = n_e F = n_{Li,0} F$ si la réaction est quasi-totale : le lithium est le réactif limitant, alors on peut considérer que celui-ci est entièrement consommé jusqu'à ce que la pile soit usée

$$\Rightarrow Q = \frac{m_{Li,0}}{M(Li)} F \Rightarrow m_{Li,0} = \frac{QM(Li)}{F} \frac{m_{Li,0}}{M(Li)} F \Rightarrow m_{Li,0} = \frac{9360 \times 3}{96500} = 0,29g$$