

**L'usage d'une calculatrice EST autorisé**

**Exercice 1 : réaction acido-basique 15 points**

Lors du métabolisme basal de l'homme, l'énergie nécessaire provient de la transformation en milieu oxygéné du glucose en dioxyde de carbone et eau. Le dioxyde de carbone est transporté par le sang jusqu'aux poumons où il est alors éliminé par ventilation.

Lors d'un effort physique intense, les besoins énergétiques des muscles augmentent : le métabolisme basal augmente ainsi que la ventilation.

Dans certains cas, lorsque la ventilation est insuffisante, l'énergie nécessaire au fonctionnement du muscle devient insuffisante : la crampe apparaît. Il se forme, dans la cellule musculaire, de l'acide lactique qui lorsqu'il passe dans le sang, provoque une diminution locale de son pH du fait de la création en abondance de dioxyde de carbone dissous dans le sang. Cette diminution du pH sanguin déclenche des ordres hypothalamiques qui vont amplifier la ventilation.

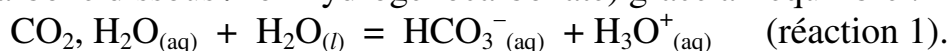
Le but de cet exercice est d'expliquer, de façon très simplifiée, les processus mis en jeu lors de l'apparition d'une crampe.

**1 - pH du sang et maintien de sa valeur :**

Le sang est constitué d'un liquide plasmatique (contenant entre autres les globules et les plaquettes), qui peut être assimilé à une solution aqueuse ionique dont le pH (d'une valeur voisine de 7,4) est quasiment constant et ne peut subir que de très faibles fluctuations. Dans le cas contraire, de fortes fluctuations nuiraient gravement à la santé.

Le maintien de la valeur du pH se fait par deux processus :

- Le premier met en œuvre un ensemble d'espèces chimiques régulatrices dont notamment le couple acide-base  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$  (couple dioxyde de carbone dissous / ion hydrogénocarbonate) grâce à l'équilibre :



- Le deuxième processus physico-chimique est la respiration.

A une température de 37°C on donne :

- pH d'un sang artériel « normal » : 7,4
- $pK_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,1$

**1.1. a)** Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_{a1}$  associée au couple régulateur (réaction 1).

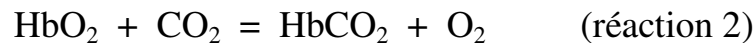
En déduire la relation entre le pH et le  $pK_{a1}$  du couple  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ .

**b)** Calculer alors la valeur du rapport  $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}$  dans le sang artériel normal.

**c)** Lors d'un effort physique, la concentration en dioxyde de carbone dissous dans le sang, au voisinage du muscle, augmente. Comment devrait varier le pH du sang ?

Pour éviter cette variation du pH du sang, l'hémoglobine contenue dans ce dernier et la respiration interviennent pour éliminer l'excès de dioxyde de carbone.

Le transport des gaz dissous dans le sang peut être modélisé par l'équilibre :



Où Hb représente l'hémoglobine du sang.

**1.2.** Répondre qualitativement aux questions suivantes :

**a)** Au voisinage du poumon la quantité de  $\text{O}_2$  dissous augmente. Dans quel sens est déplacé l'équilibre 2 ?

**b)** Au voisinage du muscle la quantité de  $\text{CO}_2$  dissous augmente. Dans quel sens est déplacé l'équilibre 2 ?

**c)** Expliquer comment la respiration permet de maintenir constante la valeur du pH sanguin.

## 2. L'acide lactique

L'acide lactique a pour formule  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ . Sa base conjuguée est l'ion lactate  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-$ .

**2.1.** Donner la formule développée de l'acide lactique ; entourer et nommer les différents groupes fonctionnels de la molécule.

**2.2.** Donner la définition d'un acide selon Brönsted.

**2.3.** Ecrire l'équation de la réaction de l'acide lactique avec l'eau.

## 3. Variation locale du pH sanguin en l'absence des processus de maintien :

Lorsque l'acide lactique produit dans la cellule musculaire est en partie transféré dans le sang, il réagit avec les ions hydrogénocarbonate selon l'équation :



**Données à 37°C :**

- Pour le sang avant l'effort :
- $[\text{HCO}_3^-]_i = 2,7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
  - $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_i = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
  - $\text{pKa} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = \text{pKa}_1 = 6,1$
  - $\text{pKa} (\text{acide lactique} / \text{ion lactate}) = \text{pKa}_2 = 3,6$

On considère un volume  $V = 100 \text{ mL}$  de sang « après » effort dans lequel apparaît  $n_0 = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$  d'acide lactique.

**3.1.** En supposant la transformation totale, compléter le tableau d'évolution des espèces (tableau d'avancement) fourni en annexe (**à rendre avec la copie**)

**3.2.** Calculer alors pour le sang après effort :  $[\text{HCO}_3^-]_f$  et  $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_f$ .

**3.3.** En utilisant la relation établie au 1.1.a) calculer le pH local du sang après effort

**ANNEXE**

L'acide lactique est noté AH, sa base conjuguée  $\text{A}^-$

Avancement	$\text{AH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$	=	$\text{A}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$
État initial $x = 0$ n (mol)	$n_0 = 3.10^{-4}$				0		
État intermédiaire x							
État final $x = x_{\text{max}}$							

L'acide caprique est un acide gras saturé de longueur de chaîne moyenne, présent en petites quantités dans le lait de vache et le lait de chèvre. Par contre, il est abondant dans les huiles tropicales comme l'huile de noix de coco et l'huile de palmiste. L'acide caprique est, entre autres, responsable de bienfaits pour la santé attribués à l'huile de coco.

Cet exercice propose d'étudier la structure et les propriétés acidobasiques de l'acide caprique et de vérifier, par un titrage, que le lait de chèvre en contient environ trois fois plus que le lait de vache.

### Données :

- masse molaire atomique (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

Hydrogène	Carbone	Oxygène
1,0	12,0	16,0

- 100 mL de lait de vache contiennent environ 0,09 g d'acide caprique (sous ses différentes formes acidobasiques) ;
- la conductivité  $\sigma$  d'une solution ionique peut s'exprimer en fonction de la concentration molaire  $[X_i]$  en ions dans la solution et des conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  de chaque ion  $X_i$  selon l'expression :

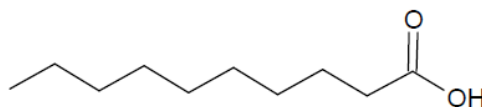
$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times [X_i]$$

- conductivités molaires ioniques à 25 °C :

Ion	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{HO}^-$	$\text{RCOO}^-$
$\lambda$ ( $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ )	34,96	7,63	5,01	19,8	< 4

## 1. Structure et propriétés acidobasiques de l'acide caprique

**1.1.** Comment appelle-t-on la représentation donnée ci-dessous de l'acide caprique ? Recopier la molécule et entourer la chaîne de longueur moyenne évoquée dans le texte introductif. Vérifier que la masse molaire de l'acide caprique a pour valeur  $172 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



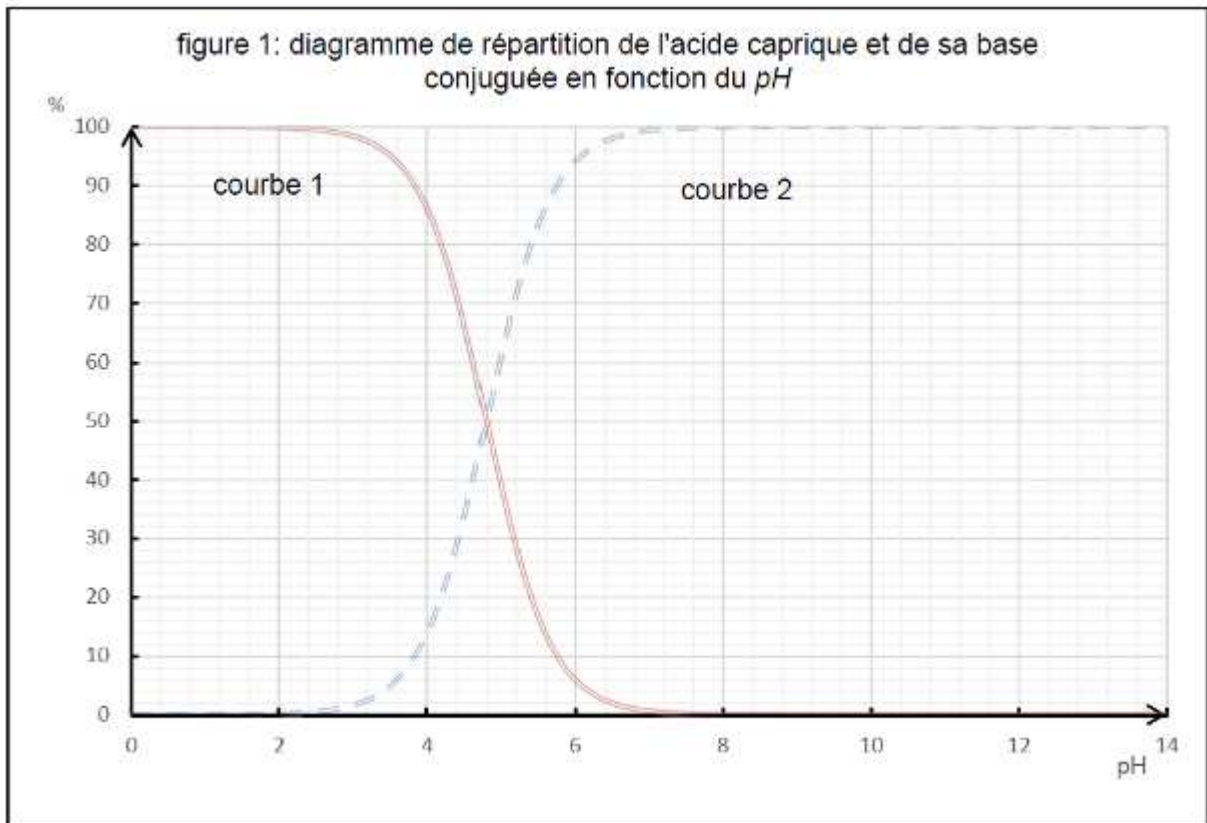
**1.2.** Représenter un exemple d'acide carboxylique à longueur de chaîne courte et le nommer.

*Par souci de simplification, l'acide caprique sera noté R-COOH dans la suite de l'exercice.*

**1.3.** Définir un acide au sens de la théorie de Brønsted. Justifier que l'acide caprique possède des propriétés acido-basiques et donner le couple acide/base auquel il appartient.

Un producteur de lait souhaite connaître sous quelle forme, acide ou basique, est présent l'acide caprique dans le lait de chèvre. Une mesure du  $pH$  de ce lait indique la valeur de 6,0.

**1.4.** Les quantités des formes acide et basique de l'acide caprique, en solution aqueuse, dépendent du  $pH$  de la solution. À 25 °C, les proportions de ces espèces en fonction du  $pH$  sont données par les courbes de la figure 1.



1.4.1. Identifier la courbe correspondant à l'acide caprique et celle correspondant à l'autre forme du couple et déterminer la valeur du  $pK_a$  de ce couple en explicitant votre démarche.

1.4.2. En déduire quelle est la forme acido-basique de l'acide caprique présente majoritairement dans le lait de chèvre.

1.4.3. Une espèce chimique est considérée comme négligeable devant une autre si sa concentration molaire est au moins 100 fois inférieure à l'autre. Dans le cas du lait de chèvre, peut-on négliger une des formes acido-basiques de l'acide caprique devant l'autre ? Justifier la réponse.

## 2. Titrage de l'acide caprique contenu dans le lait de chèvre

L'acide caprique contenu dans le lait de chèvre et sa base conjuguée ont été extraits afin de reconstituer une solution aqueuse notée  $S$  de même  $pH$  que le lait de chèvre.

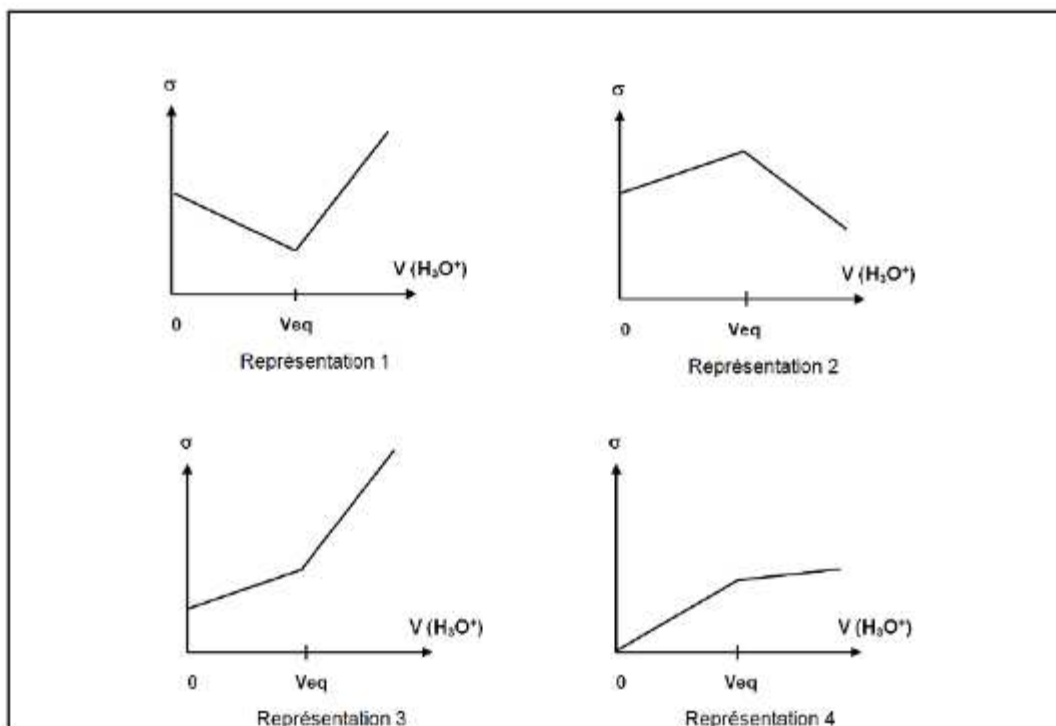
Il est possible de réaliser le titrage de l'espèce majoritaire contenue dans 10,0 mL de solution  $S$  par une solution titrante de concentration molaire égale à  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  à choisir entre :

- une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ) ;
- une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq})$ ,  $\text{HO}^-(\text{aq})$ ).

**2.1.** Choisir la solution titrante en justifiant votre choix et établir l'équation de la réaction support du titrage.

**2.2.** Définir l'équivalence d'un titrage et écrire la relation entre les quantités de matière des espèces chimiques mises en jeu.

**2.3.** Choisir parmi les 4 représentations proposées ci-dessous, celle représentant au mieux le suivi conductimétrique de l'espèce prédominante contenue dans le lait de chèvre. Justifier la réponse en faisant notamment un bilan de l'évolution des espèces ioniques au cours du titrage.



**2.4.** On obtient lors du titrage un volume de solution titrante versée à l'équivalence égal à 14,1 mL.

Le lait de chèvre contient-il bien trois fois plus d'acide caprique (sous ses différentes formes acidobasiques) que le lait de vache ?

*Pour répondre à cette question, le candidat est invité à prendre des initiatives, à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti, et à faire preuve d'esprit critique sur la méthode choisie pour effectuer cette comparaison.*

*La démarche suivie est évaluée et nécessite donc d'être correctement présentée.*