Aïe, j'ai une crampe

Bac S 2004 Polynésie (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 a) Exprimer la constante d'acidité K_{a1} du couple régulateur et en déduire la relation entre pH et $\mathrm{p}K_{a1}$. b) Calculer le rapport $\dfrac{[\mathrm{HCO_3^-}]}{[\mathrm{CO_2,H_2O}]}$ dans le sang artériel normal. c) Comment devrait varier le pH si la concentration en dioxyde de carbone dissous augmente ?

Données utiles pH du sang artériel normal : 7,4 ; $\mathrm{p}K_{a1} = 6{,}1$ à 37 °C

a) Pour la réaction 1, l'eau étant le solvant :

$$K_{a1} = \frac{[\mathrm{HCO_3^-}]_{éq}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{[\mathrm{CO_2,H_2O}]_{éq}}$$

On prend l'opposé du logarithme décimal de chaque membre :

$-\log K_{a1} = -\log[\mathrm{H_3O^+}] - \log\dfrac{[\mathrm{HCO_3^-}]}{[\mathrm{CO_2,H_2O}]}$, avec $\mathrm{p}K_{a1} = -\log K_{a1}$ et $\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}]$. D'où :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{a1} + \log\frac{[\mathrm{HCO_3^-}]}{[\mathrm{CO_2,H_2O}]}$$

b) $\dfrac{[\mathrm{HCO_3^-}]}{[\mathrm{CO_2,H_2O}]} = 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_{a1}} = 10^{7{,}4-6{,}1} = 10^{1{,}3} \approx 20$

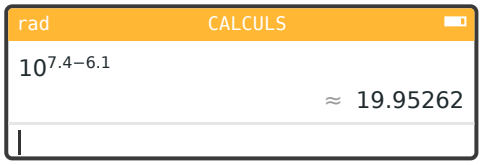
c) Si $[\mathrm{CO_2,H_2O}]$ augmente, le rapport diminue, donc son logarithme aussi : d'après la relation du a), le pH devrait diminuer.

$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{a1} + \log\dfrac{[\mathrm{HCO_3^-}]}{[\mathrm{CO_2,H_2O}]}$; rapport ≈ 20 ; le pH devrait diminuer.

PIÈGE
Inverser le rapport : la forme basique est au numérateur du logarithme. Les concentrations de K_a sont en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, divisées par $c^\circ = 1\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: K_a n'a pas d'unité.

COMPRENDRE
Le pH et le $\mathrm{p}K_a$ sont donnés au dixième : le rapport n'est connu qu'avec deux chiffres significatifs au mieux. À pH 7,4, la base $\mathrm{HCO_3^-}$ prédomine largement, car $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_{a1}$.

À LA CALCULATRICE



1.2 Qualitativement : a) dans quel sens l'équilibre 2 est-il déplacé au voisinage du poumon, où la quantité de $\mathrm{O_2}$ dissous augmente ? b) Et au voisinage du muscle, où la quantité de $\mathrm{CO_2}$ dissous augmente ? c) Expliquer comment la respiration maintient constant le pH sanguin.

Pour la réaction 2, le quotient de réaction est $Q_r = \dfrac{[\mathrm{HbCO_2}]\,[\mathrm{O_2}]}{[\mathrm{HbO_2}]\,[\mathrm{CO_2}]}$; à l'équilibre, $Q_r = K$.

a) Près du poumon, $[\mathrm{O_2}]$ augmente : Q_r devient supérieur à K. Le système évolue dans le sens inverse : $\mathrm{O_2}$ est consommé, l'hémoglobine se charge en dioxygène ($\mathrm{HbO_2}$) et libère du $\mathrm{CO_2}$.

b) Près du muscle, $[\mathrm{CO_2}]$ augmente : Q_r devient inférieur à K. Le système évolue dans le sens direct : $\mathrm{CO_2}$ est consommé, fixé sous la forme $\mathrm{HbCO_2}$, et du dioxygène est libéré.

c) Au niveau du muscle, l'hémoglobine capte le $\mathrm{CO_2}$ en excès (sens direct). Le sang le transporte jusqu'aux poumons, où l'apport de dioxygène le libère (sens inverse) : il est alors rejeté par l'expiration. La concentration $[\mathrm{CO_2,H_2O}]$ dans le sang n'augmente donc pas, le rapport $\dfrac{[\mathrm{HCO_3^-}]}{[\mathrm{CO_2,H_2O}]}$ reste voisin de 20 et le pH reste proche de 7,4.

a) sens inverse ; b) sens direct ; c) la respiration évacue le $\mathrm{CO_2}$ en excès, ce qui maintient le rapport des concentrations, donc le pH.

COMPRENDRE
Le couple $\mathrm{CO_2,H_2O}$ / $\mathrm{HCO_3^-}$ limite les variations de pH du sang : c'est le principe d'une solution tampon.

MÉTHODE
Pour prévoir un sens d'évolution : écrire Q_r, voir comment la perturbation le modifie, puis comparer à K. Si $Q_r < K$, sens direct ; si $Q_r > K$, sens inverse.

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

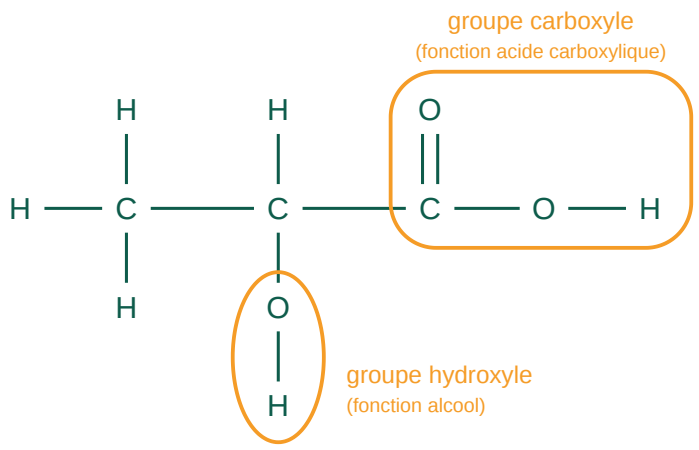
Dans la formule développée, toutes les liaisons sont représentées, y compris les liaisons $C-H$ et $O-H$ (voir la figure).

La molécule porte deux groupes caractéristiques :

- le groupe hydroxyle $-OH$, sur le carbone central ;
- le groupe carboxyle $-COOH$, en bout de chaîne.

Groupe hydroxyle (famille des alcools) et groupe carboxyle (famille des acides carboxyliques).

PIÈGE
Le $-OH$ du groupe carboxyle n'est pas un groupe hydroxyle : il forme un tout avec $C=O$. Une formule semi-développée ne répond pas à la question.



2.1 · Formule développée de l'acide lactique et groupes caractéristiques

2.2 Donner la définition d'un acide selon Brönsted.

Un acide selon Brönsted est une espèce chimique capable de céder au moins un ion hydrogène H^+ (un proton).

COMPRENDRE
L'espèce obtenue après la perte du proton est la base conjuguée : acide lactique et ion lactate forment un couple acide-base.

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

L'acide lactique cède un proton à l'eau, qui joue le rôle de base (couple H_3O^+ / H_2O) :

$$CH_3-CHOH-COOH\,(aq) + H_2O\,(l) = CH_3-CHOH-COO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

Il se forme l'ion lactate $CH_3-CHOH-COO^-$ et l'ion oxonium H_3O^+ .

PIÈGE
C'est l'hydrogène du groupe carboxyle qui part, pas celui du groupe hydroxyle. Vérifier la conservation des charges : zéro de chaque côté.

2.4 Écrire la demi-équation électronique du couple acide pyruvique / acide lactique. L'acide pyruvique subit-il une oxydation ou une réduction dans la cellule musculaire ?

Données utiles acide pyruvique $CH_3-CO-COOH$; acide lactique $CH_3-CHOH-COOH$

Dans le couple, l'acide pyruvique ($C_3H_4O_3$) est l'oxydant et l'acide lactique ($C_3H_6O_3$) le réducteur. Les carbones et les oxygènes sont déjà équilibrés ; on ajoute deux H^+ pour les hydrogènes, puis deux électrons pour les charges :

$$CH_3-CO-COOH + 2\,H^+ + 2\,e^- = CH_3-CHOH-COOH$$

Dans la cellule musculaire, l'acide pyruvique est transformé en acide lactique : il gagne des électrons.

L'acide pyruvique, oxydant du couple, subit une **réduction**.

PIÈGE
Confondre le rôle et la transformation : l'oxydant est réduit. Une réduction est un gain d'électrons.

MÉTHODE
Demi-équation en milieu acide : équilibrer l'élément principal, puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin les charges avec des électrons, placés du côté de l'oxydant.

3.1 Calculer la constante d'équilibre K de la réaction 3.

Données utiles $pK_{a1} = 6{,}1$; $pK_{a2} = 3{,}6$

En notant AH l'acide lactique et A^- l'ion lactate :

$$K = \frac{[A^-]_{éq}\,[CO_2, H_2O]_{éq}}{[AH]_{éq}\,[HCO_3^-]_{éq}}$$

On multiplie le numérateur et le dénominateur par $[H_3O^+]_{éq}$ pour faire apparaître les deux constantes d'acidité :

$$K = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[AH]} \times \frac{[CO_2, H_2O]}{[HCO_3^-]\,[H_3O^+]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{\,pK_{a1} - pK_{a2}}$$

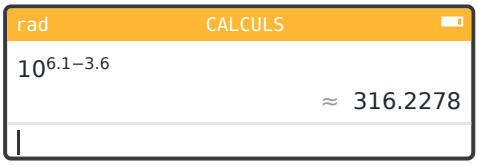
$$K = 10^{6{,}1-3{,}6} = 10^{2{,}5}$$

$K \approx 3{,}2 \times 10^2$

PIÈGE
Inverser le quotient et trouver $10^{-2{,}5}$. Contrôle : l'acide le plus fort (plus petit pK_a) réagit sur la base de l'autre couple, donc $K > 1$.

MÉTHODE
Pour une réaction entre l'acide d'un couple et la base d'un autre : $K = \frac{K_a(\text{acide qui réagit})}{K_a(\text{acide formé})}$. On le démontre en multipliant haut et bas par $[H_3O^+]$.

À LA CALCULATRICE



3.2 En supposant la transformation totale, compléter le tableau d'avancement fourni en annexe.

Données utiles $V = 100$ mL ; $n_0 = 3{,}0 \times 10^{-4}$ mol ; $[HCO_3^-]_i = 2{,}7 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $[CO_2, H_2O]_i = 1{,}4 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}

Quantités initiales dans $V = 0{,}100$ L de sang :

$n_i(HCO_3^-) = [HCO_3^-]_i \times V = 2{,}7 \times 10^{-2} \times 0{,}100 = 2{,}7 \times 10^{-3}$ mol

$n_i(CO_2, H_2O) = [CO_2, H_2O]_i \times V = 1{,}4 \times 10^{-3} \times 0{,}100 = 1{,}4 \times 10^{-4}$ mol

Réactif limitant : si c'est AH, $x_{max} = 3{,}0 \times 10^{-4}$ mol ; si c'est HCO_3^-, $x_{max} = 2{,}7 \times 10^{-3}$ mol. La plus petite valeur l'emporte : l'acide lactique est limitant.

État final : $n_f(HCO_3^-) = 2{,}7 \times 10^{-3} - 3{,}0 \times 10^{-4} = 2{,}4 \times 10^{-3}$ mol et $n_f(CO_2, H_2O) = 1{,}4 \times 10^{-4} + 3{,}0 \times 10^{-4} = 4{,}4 \times 10^{-4}$ mol.

$x_{max} = 3{,}0 \times 10^{-4}$ mol : l'acide lactique est entièrement consommé (tableau complété ci-dessous).

PIÈGE
Laisser à zéro la case initiale de CO_2, H_2O : le sang en contient déjà avant l'effort. Convertir aussi 100 mL en litres avant de calculer les quantités.

COMPRENDRE
L'hypothèse « totale » est justifiée : avec $K \approx 320$ et un large excès d'ions hydrogénocarbonate, il reste moins de 0,1 % de l'acide lactique à l'équilibre.

Avancement	AH (aq)	+	HCO_3^- (aq)	=	A^- (aq)	+	CO_2,H_2O (aq)
État initial x = 0 n (mol)	$n_0 = 3{,}0\times10^{-4}$		$2{,}7\times10^{-3}$		0		$1{,}4\times10^{-4}$
État intermédiaire x	$3{,}0\times10^{-4} - x$		$2{,}7\times10^{-3} - x$		x		$1{,}4\times10^{-4} + x$
État final $x = x_{max}$	0		$2{,}4\times10^{-3}$		$3{,}0\times10^{-4}$		$4{,}4\times10^{-4}$

3.2 · Annexe complétée (quantités en mol), x max = 0,00030 mol

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$2.7 \times 10^{-2} \times 0.100 \approx 0.0027$

$1.4 \times 10^{-3} \times 0.100 \approx 1.4 \times 10^{-4}$

$2.7 \times 10^{-3} - 3.0 \times 10^{-4} \approx 0.0024$

$1.4 \times 10^{-4} + 3.0 \times 10^{-4} \approx 4.4 \times 10^{-4}$

3.3 Calculer, pour le sang après effort, les concentrations $[HCO_3^-]_f$ et $[CO_2, H_2O]_f$.

Données utiles $n_f(HCO_3^-) = 2{,}4 \times 10^{-3}$ mol et $n_f(CO_2, H_2O) = 4{,}4 \times 10^{-4}$ mol (3.2) ; $V = 0{,}100$ L

$$[HCO_3^-]_f = \frac{n_f(HCO_3^-)}{V} = \frac{2{,}4 \times 10^{-3}}{0{,}100} = 2{,}4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[CO_2, H_2O]_f = \frac{n_f(CO_2, H_2O)}{V} = \frac{4{,}4 \times 10^{-4}}{0{,}100} = 4{,}4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[HCO_3^-]_f = 2{,}4 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $[CO_2, H_2O]_f = 4{,}4 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}

COMPRENDRE
La réaction 3 consomme un peu d'ions hydrogénocarbonate (de 2,7 à 2,4) mais triple la concentration en dioxyde de carbone dissous (de 1,4 à 4,4) : c'est surtout ce second effet qui modifie le rapport.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{2.4 \times 10^{-3}}{0.100} \approx 0.024$

$\frac{4.4 \times 10^{-4}}{0.100} \approx 0.0044$

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

Données utiles $pK_{a1} = 6{,}1$; $[HCO_3^-]_f = 2{,}4 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $[CO_2, H_2O]_f = 4{,}4 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} (3.3)

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[HCO_3^-]_f}{[CO_2, H_2O]_f} = 6{,}1 + \log \frac{2{,}4 \times 10^{-2}}{4{,}4 \times 10^{-3}}$$

pH $\approx 6{,}8$: sans les processus de maintien, le pH local du sang passerait de 7,4 à 6,8.

PIÈGE
Donner 6,84 : un pH calculé à partir d'un pK_a connu au dixième s'écrit avec un seul chiffre après la virgule.

COMPRENDRE
Vérification avec les valeurs d'avant l'effort : $6{,}1 + \log \frac{2{,}7 \times 10^{-2}}{1{,}4 \times 10^{-3}} \approx 7{,}4$, le pH du sang normal. Une baisse de 0,6 unité correspond à une concentration en H_3O^+ multipliée par quatre environ.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$6.1 + \log\left(\frac{2.4 \times 10^{-2}}{4.4 \times 10^{-3}}\right) \approx 6.836759$