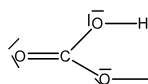
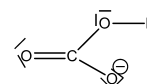
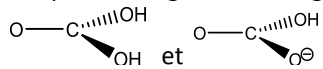


Partie I : Le sang un milieu tamponné

I-A 1) Le schéma de Lewis de H_2CO_3 est :Pour l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- on a :

Ces molécules adoptent une géométrie trigonale plane déformée, la double liaison C=O étant plus répulsive que les liaisons

simples C-O :

I-A 2) On a l'équilibre acido-basique : $H_2CO_3 + H_2O = HCO_3^- + H_3O^+$

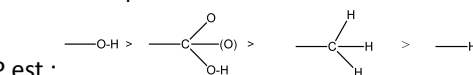
qui impose pH = 7,4, d'autre part la concentration totale en formes carbonatées vaut 0,0280 mol/L.

$$\text{On a les deux relations : } [H_2CO_3] + [HCO_3^-] = 0,0280 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } K_a = 4,30 \cdot 10^{-7} = \frac{h \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

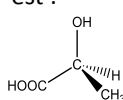
$$\text{Dont on déduit } [H_2CO_3] = \frac{c \cdot h}{K_a + h} = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [HCO_3^-] = \frac{K_a \cdot [H_2CO_3]}{h} = 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

I-B 1) l'acide lactique $CH_3-CH(OH)-COOH$, noté HB par la suite possède un atome de carbone asymétrique, le deuxième, dont

le classement des groupes liés, d'après les règles CIP est :



l'acide (S)-lactique a pour représentation de Cram :

I-B 2) L'apport de $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide lactique, noté HB entraîne la réaction :

Réaction	HCO_3^-	+	HB	=	H_2CO_3	+	B^-
Concentrations initiales en mol.L ⁻¹	$2,56 \cdot 10^{-2}$		$2,00 \cdot 10^{-3}$		$2,37 \cdot 10^{-3}$		0
	2		3		3		
Concentrations après réaction totale en mol.L ⁻¹	$2,36 \cdot 10^{-2}$		0		$4,37 \cdot 10^{-3}$		$2,00 \cdot 10^{-3}$
	2				3		3

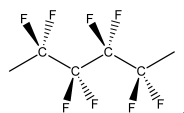
$$\text{Alors le pH est tel que le } K_a \text{ soit vérifié : } h = K_a \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = 4,30 \cdot 10^{-7} \times \frac{4,37 \cdot 10^{-3}}{2,36 \cdot 10^{-2}} = 7,96 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \text{ donc pH} = 7,10$$

Cette valeur du pH n'est pas compatible avec la vie puisqu'elle n'appartient pas au domaine de compatibilité : [7,36 ; 7,44].

I-B 3) En réalité la respiration maintient $[H_2CO_3] = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ telle que le pH réel est :

$$h = K_a \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = 4,30 \cdot 10^{-7} \times \frac{2,37 \cdot 10^{-3}}{2,36 \cdot 10^{-2}} = 4,31 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \text{ donc pH} = 7,37 \text{ compatible avec la vie.}$$

Partie II-A Le dioxygène : mesure in vivo, sonde de Clark

II-A 1) La formule du PTFE est $-(CF_2-CF_2)_n-$ soit :II-A 2) La solution contenue dans la cellule contient 175 g.L⁻¹ de KCl soit une concentration en ion chlorure

$$[Cl^-] = \frac{175}{(39 + 35,5)} = 2,35 \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en ion argent Ag^+ permettant d'obtenir le précipité de chlorure d'argent est

$$[Ag^+] = \frac{K_s \cdot (c^o)^2}{[Cl^-]} = \frac{2,1 \cdot 10^{-11}}{2,35} = 8,94 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (le produit de solubilité est alors atteint).}$$

II-A 3) a) au niveau de l'électrode d'argent on assiste à l'oxydation de Ag en AgCl (couple mis en jeu : $AgCl/Ag$), on a donc la demi-équation rédox : $Ag + Cl^- \longrightarrow AgCl + e^-$; cette électrode d'argent est l'anode car siège de l'oxydation.Au niveau de l'électrode de platine on assiste à la réduction de O_2 en H_2O (couple mis en jeu : O_2 / H_2O), on a donc la demi-équation rédox : $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O$; cette électrode est la cathode car siège de la réduction.

II-A 3)-b) La courbe (2) correspond au phénomène d'oxydation ($I > 0$), pour l'argent où a lieu $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$, tandis que la courbe (1) correspond au phénomène de réduction ($I < 0$), où a lieu $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

II-A 3) c) Le potentiel standard du couple AgCl/Ag : $E^\circ_{\text{AgCl/Ag}}$ est tel que

$$E_{\text{équilibre}} = E_{\text{AgCl/Ag}} = E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} + 0,06 \log \left(\frac{c^\circ}{[\text{Cl}^-]} \right) = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \right)$$

$$\text{Soit } E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \right) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{c^\circ} \right) = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{(c^\circ)^2} \right) = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log K_s(\text{AgCl})$$

Donc numériquement $E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} = 0,80 + 0,06 \cdot \log(2,1 \cdot 10^{-11}) = 0,16 \text{ V}$.

Le potentiel d'équilibre de l'électrode d'argent est donc $E_{\text{équilibre}} = 0,16 - 0,06 \log \frac{1}{2,35} = 0,14 \text{ V}$.

II-A 3) d) Pour une différence de potentiel de $E = E_1 - E_2 = 0,7 \text{ V}$, on lit sur le diagramme intensité-potentiel fourni, que l'intensité est $I = 45 \mu\text{A}$.

II-A 3) e) On voit que I_{cathode} tend vers une valeur limite de $45 \mu\text{A}$, ceci est dû à ce que l'oxydant O_2 ne se renouvelle pas assez vite pour permettre une croissance de la vitesse de réduction par augmentation de la tension, c'est la vitesse de diffusion du dioxygène à travers la membrane qui limite la vitesse de l'électrolyse.

II-A 4) a) La loi de Fick donne la densité particulaire J comme : $J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$ avec D coefficient de diffusion moléculaire du dioxygène à travers la membrane, $\partial x = \delta$ épaisseur de la membrane et $\partial c = [\text{O}_2 \text{ membrane intérieure}] - [\text{O}_2 \text{ membrane extérieure}]$

tel que le courant particulaire $I_n = \iint_S J \cdot dS = J \cdot S$

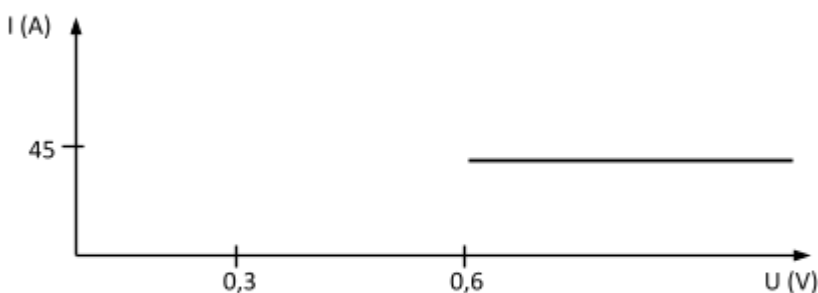
$$\text{Soit } I_n = -D \cdot S \cdot K \frac{([\text{O}_2 \text{ solution intérieure}] - [\text{O}_2 \text{ solution extérieure}])}{\delta}$$

II – A 4) b) L'intensité du courant est $I = 4 \cdot F \cdot I_n = -4 \cdot F \cdot D \cdot S \cdot K \cdot \frac{([\text{O}_2 \text{ solution intérieure}] - [\text{O}_2 \text{ solution extérieure}])}{\delta}$

$$\text{soit } I = 4 \cdot F \cdot D \cdot S \cdot K \cdot \frac{([\text{O}_2 \text{ solution extérieure}] - [\text{O}_2 \text{ solution intérieure}])}{\delta}$$

II – A 4) c) L'intensité sera maximale pour $[\text{O}_2 \text{ solution intérieure}] = 0$ et vaudra alors $I_{\text{max}} = 4 \cdot F \cdot D \cdot S \cdot K \cdot [\text{O}_2 \text{ solution extérieure}]$, elle sera proportionnelle à $[\text{O}_2 \text{ solution extérieure}]$ et la mesure de I permettra de déduire la valeur de $[\text{O}_2 \text{ solution extérieure}]$.

II – A 5) a) L'allure du graphe $I(U)$ est :



II – A 5) b) Si la ddp U est trop faible on n'atteint pas le palier de diffusion, alors $I_{\text{mesurée}} \neq I_{\text{max}}$ et n'est donc plus proportionnelle à $[\text{O}_2 \text{ solution extérieure}]$, sa mesure ne permet plus de connaître cette concentration.

II – A 5) c) si $U \gg 0,7 \text{ V}$ d'autres réactions pourront avoir lieu en particulier la réduction du solvant eau, l'intensité ne sera plus liée à la concentration en dioxygène dans le milieu.

