

pH et équilibre acido-basique

Solène Querellou-Lefranc
MCU-PH Biophysique

Plan du cours

- A. Rappels
- B. Définition, mesure du pH
- C. Courbes de titration
- D. Effets tampon (tampons ouverts et fermés)
- E. Application au diagramme de Davenport
- F. Potentiel électrochimique

A. Rappels sur les solutions

Solution: tout mélange homogène en phase condensée, liquide ou solide

Solution = une seule phase

Solvants et solutés (corps dissous)

A. Rappels sur les solutions

Expression de la quantité de soluté Expression des autres constituants de la solution	Nb moles	Nb osmoles	Nb équivalents	Masse
Nb moles de tous les constituants (soluté compris)	Fraction molaire	/	/	/
Volume solution	Concentration molaire (mol/L)	Concentration osmolaire	Concentration équivalente	Concentration massique
Masse solvant	Concentration molale (mol/kg solvant)	Concentration osmolale	Concentration équivalente	Concentration massique (g/kg)

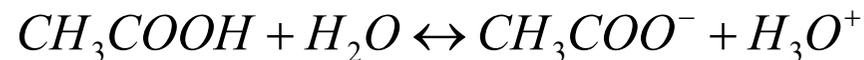
A. Rappels sur les solutions

Electrolytes: substances permettant le passage de courant électrique

- Electrolytes forts: dissociation totale dans l'eau



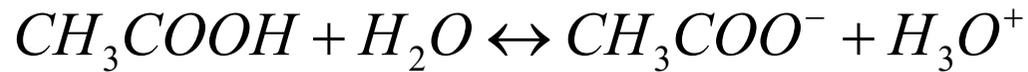
- Electrolytes faibles: dissociation partielle



$$\alpha = \frac{\text{Nombre de molécules dissociées}}{\text{Nombre total initial de molécules introduites dans le solvant}}$$

A. Rappels sur les solutions

Acide acétique



Etat initial	C			
Etat final	C(1- α)	Excès	C α	C α

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$K = C \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

K constante d'ionisation

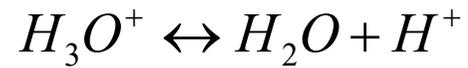
$\alpha = 0$: dissociation.nulle

$0 < \alpha < 1$: dissociation.partielle

$\alpha = 1$: dissociation.totale

B. Notion de pH

B.1. Dissociation de l'eau



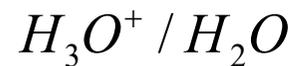
Couple H_3O^+/H_2O



Couple H_2O/OH^-

B.1. Produit ionique de l'eau

La présence dans l'eau d'ions H_3O^+ et OH^- résulte de son ionisation partielle (équivalent réaction acide – base)



B.1. Produit ionique de l'eau

La constante thermodynamique de l'équilibre précédent notée K_e est appelé *produit ionique de l'eau*

$$pK_e = -\log K_e$$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_e = 10^{-pK_e}$$

Température (° C)	0	25	50	80
K_e	$0,12 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$5,5 \cdot 10^{-14}$	$25 \cdot 10^{-14}$
pKe	14,9	14	13,3	12,6

K_e constante sans dimension, croissant avec T°

B.1. Remarque

- Neutralité acide base d'une solution:
 - $(H^+) = (OH^-) = 10^{-7}$ à $23^\circ C$

- Électroneutralité d'une solution:

$$\sum (A^-) + (OH^-) = \sum (C^+) + (H^+)$$

Tous les anions

Tous les cations

B.2 Définition du pH

- Expression du degré d'acidité ou basicité d'une solution
- → (H^+) (concentrations très faibles)
- → pH (notion introduite par Sørensen)
-

B.2 Définition du pH

L'activité des ions H^+ est exprimée en équivalent-gramme par litre:

$$pH = -\log[H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

Tant que les concentrations sont faibles ($(H^+) < 10^{-2}$ M), on peut confondre activité et concentration:

Activité égale à concentration
multipliée par un coefficient d'activité

$$[a] = \gamma(a)$$

$$pH = -\log(H^+)$$

$$(H^+) = 10^{-pH}$$

B.2 Définition du pH

H ⁺	10 ⁻²	10 ⁻⁷	10 ⁻¹¹
pH	2	7	11

pH = 7 eau pure

pH < 7 milieu acide ($[H^+] > 10^{-7}$)

pH > 7 milieu basique ($[H^+] < 10^{-7}$)

Les limites habituelles du pH se situent en général de 0 à 14 mais il est possible d'aller au-delà si les activités deviennent plus grandes

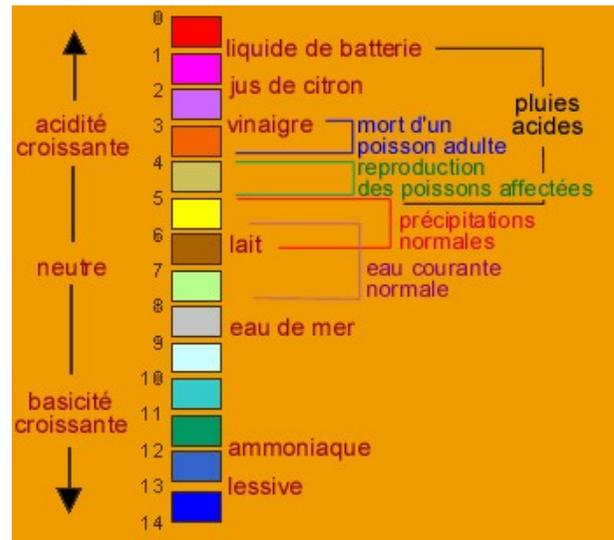
B.3 Définition pOH

$$pOH = -\log[OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

$$pK_e = -\log K_e$$

$$pH + pOH = pK_e = 14$$



NB: à température ordinaire (NB: à 100° C, neutralité 6,12)

L'échelle de pH (et de pOH) s'étend de -1 à 15.
Les mesures sont difficiles aux extrémités de l'échelle.

B.4. Définitions: Acide- Base

- Substances dont la présence modifie le pH du milieu auquel ils sont ajoutés
- Ajouter un acide $\rightarrow \uparrow (\text{H}^+) \rightarrow \downarrow \text{pH}$
- Ajouter une base $\rightarrow \downarrow (\text{H}^+) \rightarrow \uparrow \text{pH}$

B.4. Définitions



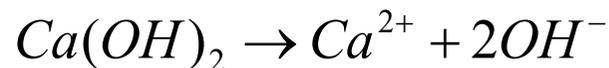
Svante August Arrhenius physicien et chimiste suédois (1859-1927)

Prix nobel 1903

Théorie d'Arrhénius

→ un **acide** est une substance qui libère des ions H^+ en solution aqueuse

→ une **base** est une substance qui libère des ions OH^- en solution aqueuse



B.4. Définitions



- Johannes Nicolaus Bronsted (1849-1947) chimiste danois
- Acides et bases selon Brønsted et Lowry (1923)
- Un acide est une espèce chimique (soit ionique ou moléculaire) susceptible de céder un ou plusieurs protons H^+
- → monoacide: 1 seul proton
 HCl, HNO_3, CH_3COOH
- → polyacide: plusieurs protons
 $H_2SO_4, [H_2O, CO_2]$

B.4. Définitions



- Une base est une espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de **capturer** un ou plusieurs protons H^+
- → monobase: 1 seul proton $NaOH, KOH$
- → polybase: plusieurs protons $Ca(OH)_2$

B.4. Définitions



Acides et bases selon Brønsted et Lowry (1923)



Acide



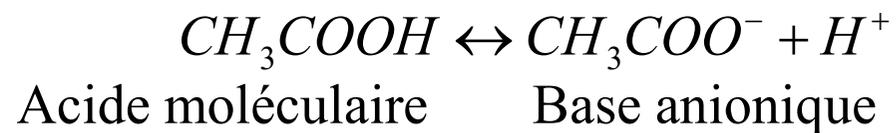
Couple acide base conjugué
AH/A⁻ et BH⁺/B

B.4. Définitions



Acides et bases selon Brønsted et Lowry (1923)

•



Acide cationique Base moléculaire

B.4. Définitions



Acide Base



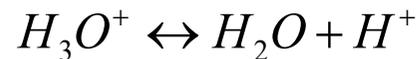
Couple Ammonium/Ammoniaque



Couple acide chlorhydrique/ ion Chlore



Couple Eau/ ion hydroxyle



Couple ion Hydronium/Eau



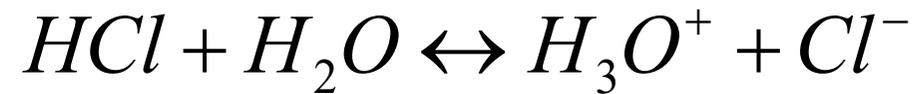
Acide- Base conjugués

Couple Acide lactique/Lactate

B.4. Définitions

Une réaction acide-base fait intervenir 2 couples acide-base.

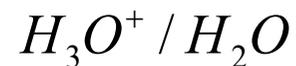
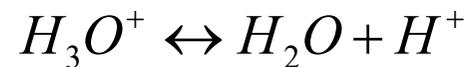
par exemple:



B.4. Ampholyte ou corps amphotère

Corps qui possèdent à la fois des fonctions acide ou basique selon le couple formé

H₂O	Ampholyte
-----------------------	------------------



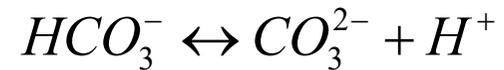
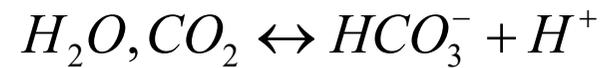
Acide/base



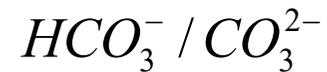
Acide/base

B.4. Ampholyte ou corps amphotère

HCO_3^- Ampholyte



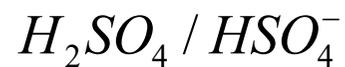
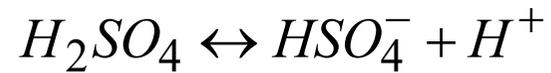
Acide/base



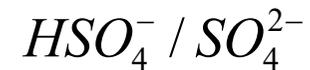
Acide/base

B.4. Ampholyte ou corps amphotère

HSO_4^- Ampholyte



Acide/base



Acide/base

B.5.1. Définitions: acides et bases forts

- Acide ou base fort: dissociation dans l'eau complète (sans constante de dissociation K)
- Acide ou base faible: dissociation incomplète (avec constante de dissociation, et équilibre entre les 2 formes)

B.5.2. pKa d'un couple acide base

- **Acide faible**: dissociation incomplète
 - Nécessiter de définir force de la solution **Ka** (constante d'acidité ou d'ionisation)



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

Ka ne dépend que de la T°

$$pKa = -\log Ka$$

$$Ka = 10^{-pKa}$$

$$pKa + pKb = 14$$

B.5.2. pH et pKa

Pour tout couple acide-base A/B, la réaction d'ionisation s'écrit:



La constante d'acidité K_a s'écrit:

$$K_a = \frac{[B_a] * [H_3O^+]}{[A_c]}$$

On obtient:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[A_c]}{[B_a]}$$

B.5.2. pH et pKa

En prenant les logarithmes:

$$\log[H_3O^+] = \log Ka \frac{[A_c]}{[B_a]}$$

soit

$$\log[H_3O^+] = \log Ka + \log \frac{[A_c]}{[B_a]}$$

* (-1)

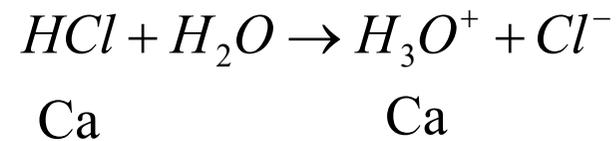
$$pH = pKa + \log \frac{[B_a]}{[A_c]}$$

Acide	Base conjuguée	force	pKa	Ka
CCl ₃ COOH	CCl ₃ COO ⁻	+++	0.7	0.2
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	++	6.35	10 ⁻⁷
NH ₄ ⁺	NH ₃	(+)	9.20	10 ⁻⁹

B.5.3. pH solution acide fort

- Acides totalement dissociés $\alpha = 1$

- Ex:

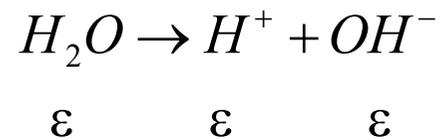
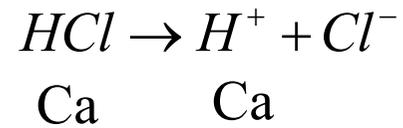


Ca: concentration de l'acide

$$pH = -\log Ca$$

Ne tient pas compte dans ce cas de la dissociation de l'eau

B.5.3. pH solution acide fort



Effet de la dissociation de l'eau

$$[H_3O^+] * [OH^-] = Ke$$

$$[Ca + \varepsilon] * [\varepsilon] = Ke$$

$$\varepsilon = \frac{-Ca + \sqrt{Ca^2 + 4Ke}}{2}$$

B.5.3. pH solution acide fort

$$pH = -\log(Ca + \varepsilon)$$

- En pratique, pour des valeurs de Ca telles que $Ca^2 \gg 4 K_e$ (ex: $Ca > 10^{-5}$), ε négligeable

$$\rightarrow pH = -\log Ca$$

Par contre quand Ca très faible (ex: $Ca < 10^{-7}$), ε non négligeable

$$\text{pour } Ca = 10^{-7}$$

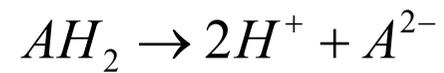
$$\varepsilon = 0,55 \cdot 10^{-7}$$

$$(H^+) = 1,55 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = 6,81$$

B.5.3. pH acide fort

- Cas d'un diacide



$$[H^+] = 2Ca$$

$$pH = -\log 2Ca$$

B.5.4. pH acide faible

- Acides partiellement dissociés $\alpha < 1$



État initial	Ca	excès	0	0
Etat final	Ca- α Ca	excès	α Ca	α Ca
	acide	base		

- Acidité due à AH et à la dissociation de l'eau

$$(H^+) = \alpha Ca + \varepsilon$$

α coefficient de dissociation de l'acide

ε contribution due à la dissociation de l'eau

On suppose que $\varepsilon \ll \alpha Ca$ et que $\alpha Ca \ll Ca$

B.5.4. pH acide faible

$$(H^+) = \alpha Ca + \varepsilon$$

$$(H^+) = \alpha Ca$$

$$K_a = \frac{[B_a]^* [H^+]}{[A_c]}$$

$$K_\alpha = \frac{\alpha Ca * \alpha Ca}{Ca - \alpha Ca} = \frac{\alpha^2 Ca}{1 - \alpha}$$

$$\boxed{\frac{\alpha^2 Ca}{1 - \alpha} = K_\alpha(T)}$$

K_α constante de dissociation de l'acide

Loi de dilution d'Ostwald

$$Ca \rightarrow 0$$

donc

$$\text{et } \alpha \rightarrow 1$$

Lorsque la dilution devient infinie (C tend vers 0), le taux de dissociation α tend vers 1 et l'électrolyte faible tend à devenir fort.

B.5.4. pH acide faible

- Si on est dans le cas où $\alpha \ll 1$, cad $\alpha Ca \ll Ca$, la loi prend la forme :

$$\alpha^2 Ca = K_a$$

donc

$$(H^+) = \alpha Ca = \sqrt{K_a Ca}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log Ca)$$

Double inégalité à vérifier!
 $\varepsilon \ll \alpha Ca \ll Ca$

B.5.4. pH acide faible

La constante K_a mesure la force d'un acide:
plus K_a est grand, plus pK_a est petit, plus l'acide est fort

- Le pK_a et pK_b sont caractéristiques de la force des acides et bases faibles
- Acidité réelle: dépend du nombre d'ions H^+ par litre de solution
- Acidité potentielle: nombre H^+ non dissociés susceptibles d'être libérés si une base est ajoutée
- Acidité totale: somme des 2 précédentes

B.5.5. pH base forte

- Pour une monobase forte

$$pOH = -\log C_b$$

$$pH + pOH = 14$$

donc

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log C_b) = 14 + \log C_b$$

$$pH = 14 + \log C_b$$

avec

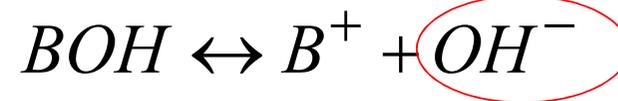
$$\alpha = 1$$

- Pour une dibase, l'équation s'écrit:

$$pH = 14 + \log 2C_b$$

B.5.6. pH base faible

Selon la définition classique d'Arrhénius:



État initial	C_b	0	0
Etat final	$C_b - \alpha C_b$	αC_b	αC_b

$$K_b = \frac{\alpha C_b * \alpha C_b}{C_b - \alpha C_b} = \frac{\alpha^2 C_b}{1 - \alpha}$$

B.5.6. pH base faible

Démonstration:

Si dissociation faible, $\alpha \ll 1$, alors: $K_b = \alpha^2 C_b$
 $(OH^-) = \alpha C_b = \sqrt{K_b C_b}$

$$pOH = -\log(OH^-) \quad pOH = -\log(\alpha C_b)$$

$$pOH = -\log\sqrt{K_b C_b} \quad pOH = -\log(K_b C_b)^{\frac{1}{2}}$$

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log C_b$$

B.5.6. pH base faible

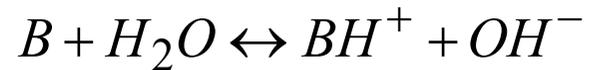
Selon la définition classique d'Arrhénius:

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)$$

Équation vérifiée si $\varepsilon \ll \alpha C_b \ll C_b$

B.5.6. pH base faible

- Selon la définition classique de **Bronstedt**



État initial	Cb	excès	0	0
Etat final	Cb- α Cb	excès	α Cb	α Cb
	base		acide	

$$K_b = \frac{\alpha C_b * \alpha C_b}{C_b - \alpha C_b} = \frac{\alpha^2 C_b}{1 - \alpha}$$

B.5.6. pH base faible

Base faible B de concentration C_b ,
de constante de basicité K_b et de coefficient de dissociation α

$$K_b = \frac{\alpha^2 C_b}{1 - \alpha}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{[OH^-]} = -\log \frac{K_e}{\alpha C_b}$$

$$pH = pK_e + \log \alpha C_b$$

B.5.6. pH base faible

Démonstration:

Si dissociation faible, $\alpha \ll 1$, alors:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b}$$

$$2pOH = pK_b - \log C_b$$

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)$$

ou

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_b)$$

Si $\alpha \ll 1$

B.5.6. pH base faible

Selon la définition classique de Bronstedt:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_b)$$

Équation vérifiée si $\varepsilon \ll \alpha C_b \ll C_b$

Résumé des formules

Produit ionique de l'eau

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

$$pK_e = -\log K_e$$

$$K_e = 10^{-pK_e}$$

Acide fort

$$pH = -\log C_a$$

Base forte

$$pH = 14 + \log C_b$$

Acide faible

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$$

Base faible

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_b)$$

B.5.7. pH de solutions pures de sel

- La réaction entre un acide et une base forme un sel et de l'eau
- Parfois les ions formés interagissent avec les ions H^+ ou OH^- et créent réaction d'hydrolyse
- **Les sels (AB) sont des électrolytes forts**
(dissociation complète)

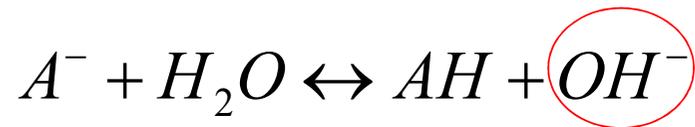
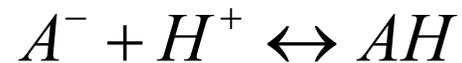
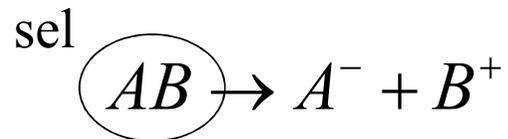
B.5.7. pH de solutions pures de sel

- **Sel acide fort et base forte** *NaCl, KCl*
- Les ions A^- et B^+ ne réagissent ni avec H^+ ni OH^- et n'en modifient pas la concentration.
- Une solution de ce sel a un pH égal à 7.

$$(H^+) = (OH^-) = 10^{-7}$$

B.5.7. pH de solutions pures de sel

- Sel acide faible et base forte

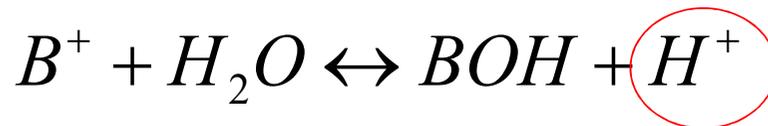
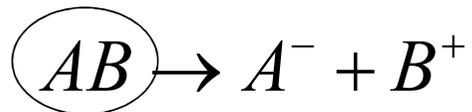


$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log(n_{sel}))$$

Réaction dite d'hydrolyse
Solution à pH supérieur à 7

B.5.7. pH de solutions pures de sel

- Sel d'acide fort et de base faible



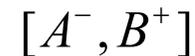
$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log(n_{sel}))$$
$$pH = 7 - \frac{1}{2}(pKb + \log(n_{sel}))$$

Réaction dite d'hydrolyse

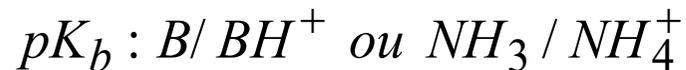
Solution à pH inférieur à 7

B.5.7. pH de solutions pures de sel

- Sel d'acide et base faibles

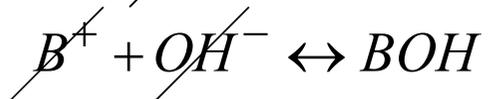
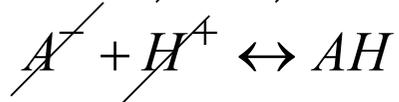


- Seule cas où la dissociation dans l'eau est partielle
- pH de ce sel dépend du rapport des forces de l'acide et la base cad du rapport de leurs constantes de dissociation



B.5.7. pH de solutions pures de sel

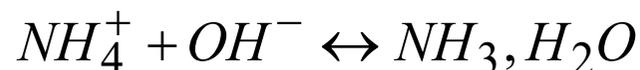
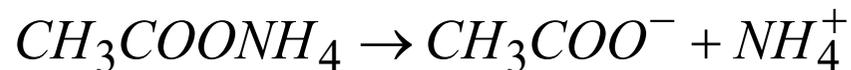
Formule générale:



B.5.7. pH de solutions pures de sel

Formule appliquée: $pK_a : A^- / AH$ ou CH_3COO^- / CH_3COOH

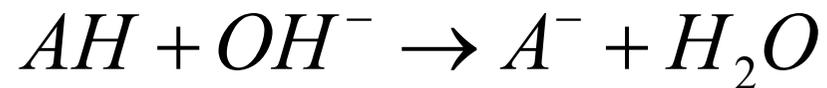
$pK_b : B / BH^+$ ou NH_3 / NH_4^+



$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a - pK_b)$$

C.1. Courbes de Titration: généralités

- Titrer un acide ou une base, c'est déterminer sa concentration.
- On fait réagir l'acide AH de concentration C_a inconnue avec une base forte (ex: OH^-) de concentration C_b connue



C.1. Courbes de Titration: généralités

- NB: la réaction entre un acide et une base est appelée réaction de neutralisation
- Différence entre neutralisation et pH neutre (terme de neutralisation discutable car quand les nombres de molécules de base et d'acide sont équivalents, le pH n'est pas toujours neutre).
- pH neutre si la force de l'acide et la base est équivalente (constante de dissociation équivalente).

C.1. Courbes de Titration: généralités

À l'équivalence

$$n_a = n_b$$

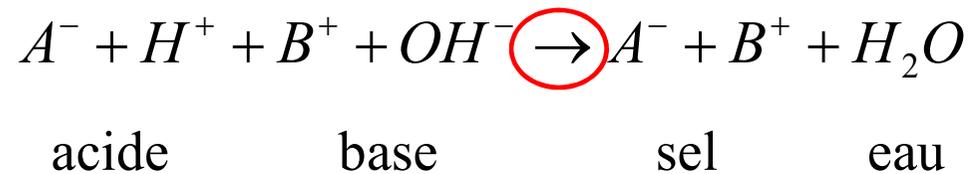
soit

$$C_a * V_a = C_b * V_b$$

$$C_a = C_b * \frac{V_b}{V_a}$$

C.1. Courbes de Titration: généralités

Électrolyte fort



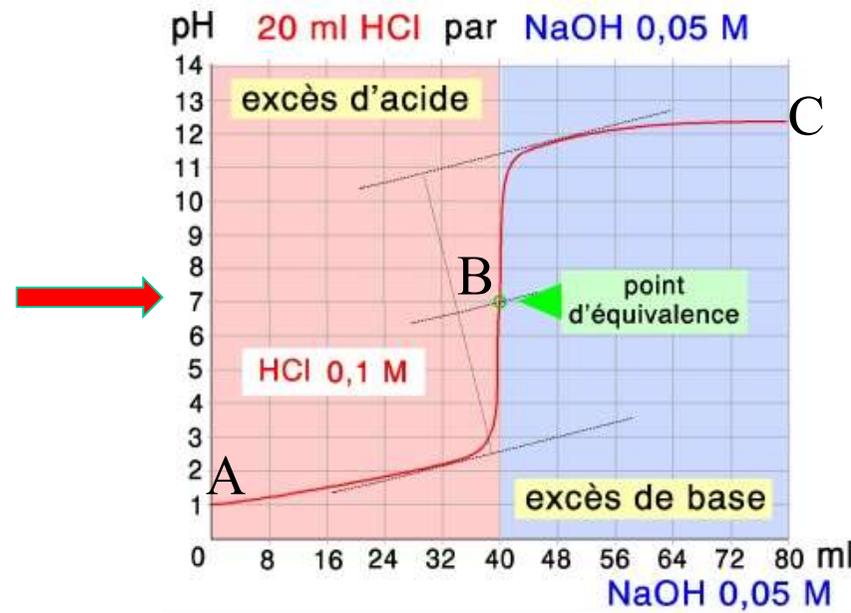
Électrolyte faible

C.1. Courbes de Titration: généralités

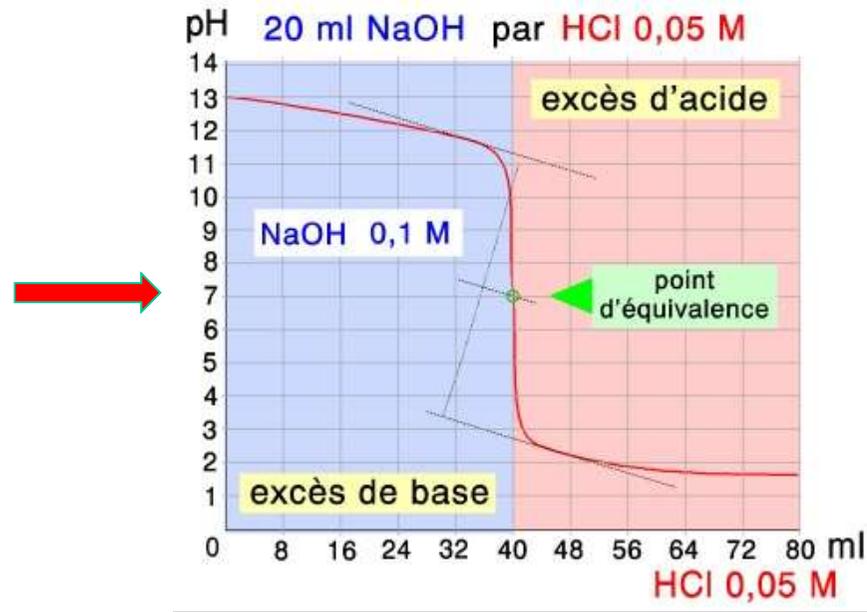
- Conditions nécessaires pour utiliser cette réaction lors d'un dosage:
 - Réaction totale et rapide
 - Passage au point d'équivalence facilement observable
 - Le saut de pH doit être observable au pH-mètre
 - Changement de couleurs observable avec les indicateurs colorés

C.2. Titration d'un acide fort par une base forte

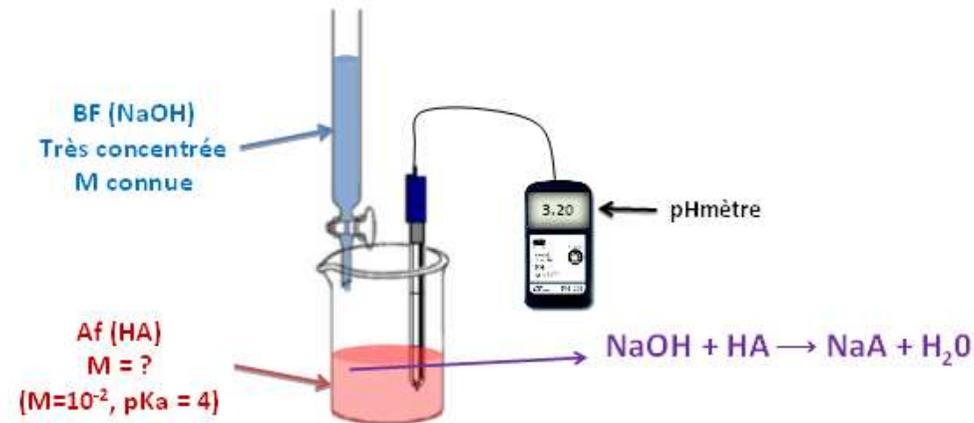
- A: point initial
- B: point à l'équivalence
- C: point final



C.3. Titration d'une base forte par un acide fort



C.4. Titration d'un acide faible par une base forte



$$\text{Paramètre } x = \frac{\text{Nombre de moles de NaOH ajoutées}}{\text{Nombre } m \text{ de moles de AH présentes au début}}$$

A tout instant de la neutralisation:

$$\left\{ \begin{array}{l} x \\ mx \\ m-mx \end{array} \right. \begin{array}{l} = \text{fraction d'acide neutralisé} \\ = \text{nombre de moles NaOH ajoutées} \\ = \text{nombre de moles de AH déjà neutralisées} \\ = \text{nombre de moles de sel NaA déjà formées} \\ = \text{nombre de moles de AH non encore neutralisées} \end{array}$$

C.4. Titration d'un acide faible par une base forte

Evolution du pH au cours de la neutralisation:

Au stade initial $t = 0$, $x = 0$

$$pH = \frac{1}{2} (pKa - \log(m))$$

$$pH = \frac{1}{2} (4 - \log(10^{-2})) = 3$$

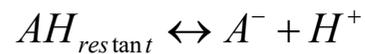
A neutralisation complète ($x = 1$)

$pH > 7$

C.4. Titration d'un acide faible par une base forte

En cours de neutralisation

Coexistence de AH restant et NaA formé

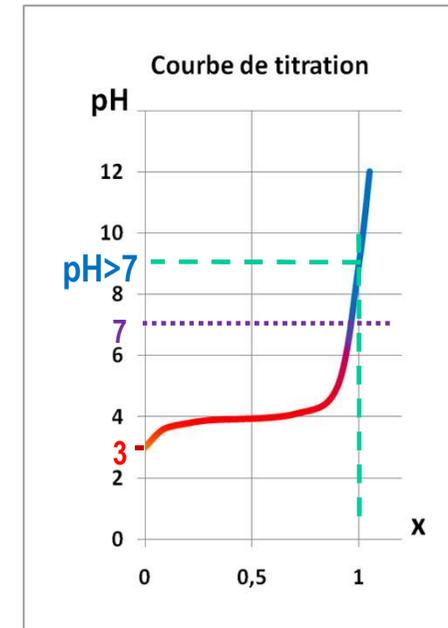


$$K_\alpha = \frac{(A^-)(H^+)}{(AH)}$$

$$(H^+) = \frac{K_\alpha * (AH)}{(A^-)}$$

$$pH = -\log(K_\alpha) - \log\left(\frac{(AH)}{(A^-)}\right) = pK_a - \log\left(\frac{(AH)}{(A^-)}\right)$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{(A^-)}{(AH)}\right)$$



C.4. Titration d'un acide faible par une base forte

$$K_a = \frac{(A^-)(H^+)}{(AH)}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{(A^-)}{(AH)}$$

- Les ions A^- proviennent du sel formé entièrement dissocié et de l'acide AH très peu dissocié (acide faible)
- Contribution de l'acide négligeable et

$$\rightarrow (A^-) = (\text{sel formé}) = xm$$

NB: Approximation non valable en extrême début de titration car quantité de sel formé faible

C.4. Titration d'un acide faible par une base forte

- Les molécules AH représentent la quantité d'acide restant

$$(AH) = (\text{acide restant}) = m(1 - x)$$

- NB: Approximation non valable en extrême fin de titration car quantité d'acide restant est faible et à ce moment sa dissociation tend à devenir importante (loi de dilution)

C.4. Titration d'un acide faible par une base forte

$$pH = pKa + \log \frac{(A^-)}{(AH)}$$

$$pH = pKa + \log \left(\frac{mx}{m(1-x)} \right)$$

$$pH = pKa + \log \left(\frac{x}{1-x} \right)$$

$$pH = pKa + \log \frac{(\text{sel. formé})}{(\text{acide.res tant})} = pKa + \log \frac{x}{1-x}$$

Formule d'Henderson

(neutralisation d'un acide faible par une base forte)

Selon Bronstedt
 x: base conjuguée
 1-x: acide conjugué

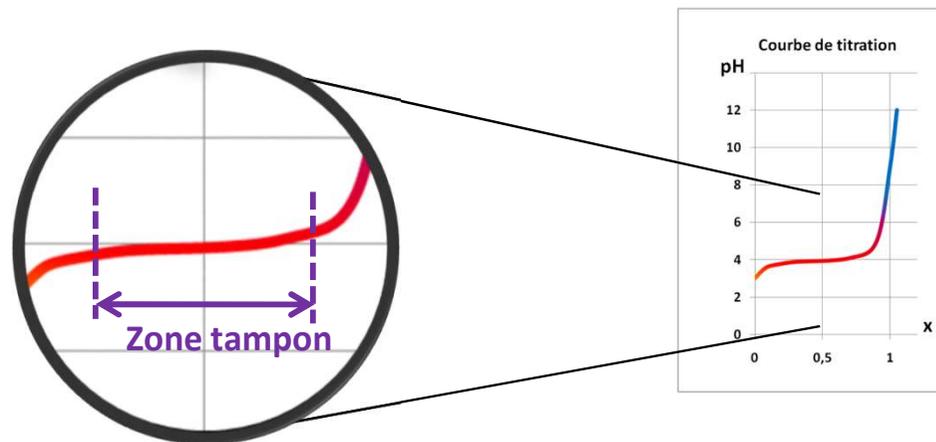
Équation uniquement valable
pour le milieu de la courbe de titration

C.4. Titration d'un acide faible par une base forte

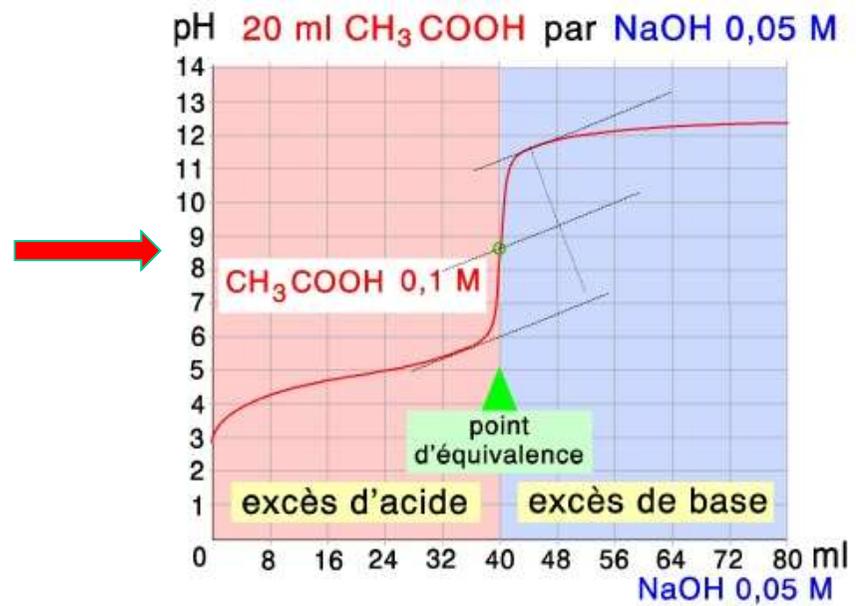
2 remarques!

-A la demi-neutralisation ($x = 0.5$): $\text{pH} = \text{pKa}$
(méthode de mesure facile et précise du pKa)

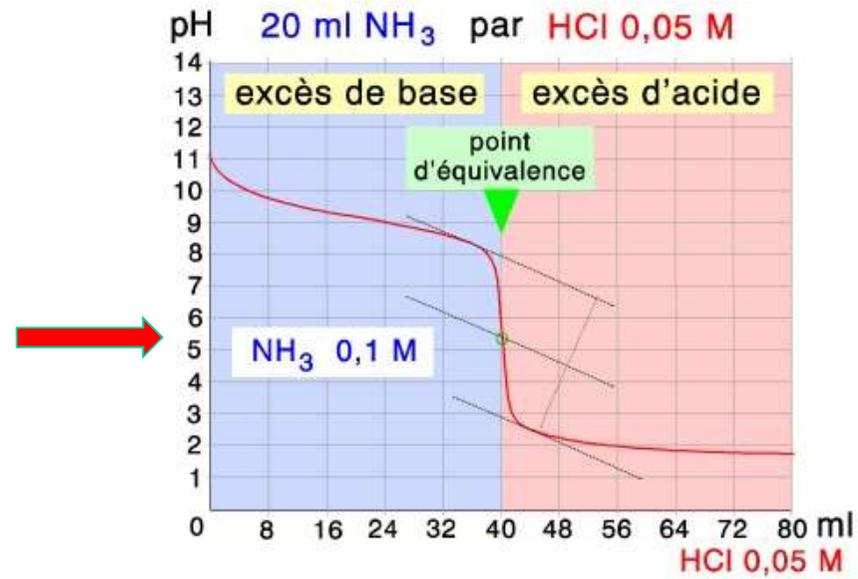
-Partie moyenne de la courbe très stable ($0.2 < x < 0.8$)
Variation très faible du pH



C.4. Titration d'un acide faible par une base forte



C.5. Titration d'une base faible par un acide fort



D.1. Solutions tampons: propriétés

- rôle: régularise les actions qui tendent à faire varier le pH
- Système tampon: solution qui montre une grande inertie de pH
- 2 types de systèmes tampons:
 - Mélange d'acide faible et d'un de ses sels de base forte
 - Mélange de base faible et d'un de ses sels d'acide fort

D.2. Mécanisme d'action d'un système tampon acide faible AH/sel de base forte ANa



$$(AH) = (ANa) = a$$

$$pH = pKa + \log \frac{(A^-)}{(AH)}$$

$$pH = pKa + \log \frac{(sel)}{(acide)}$$

Si ajout de x moles de HCl:

$$(AH) = a + x$$

$$(ANa) = a - x$$

$$pH = pKa + \log \frac{a - x}{a + x}$$

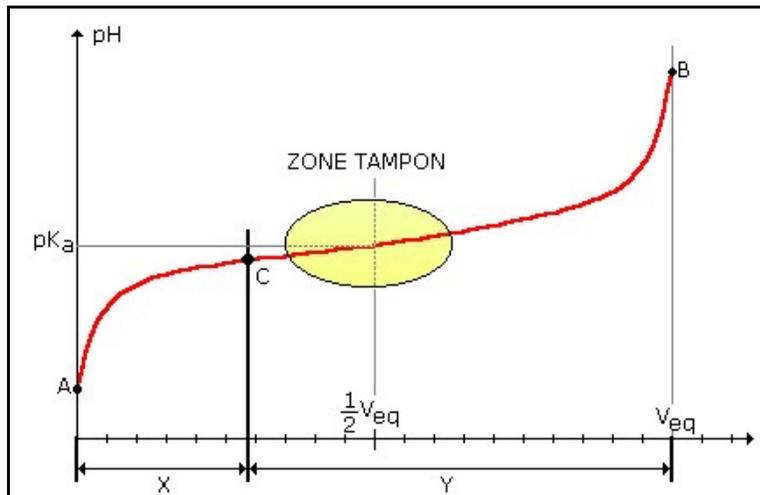
Si ajout de x moles de soude:

$$(AH) = a - x$$

$$(ANa) = a + x$$

$$pH = pKa + \log \frac{a + x}{a - x}$$

D.2.Mécanisme d'action d'un système tampon acide faible/sel de base forte



A la demi-neutralisation ($x = 0.5$): $pH = pK_a$

Étude de la fonction $pH = f(x)$

Calcul de sa dérivée

L'effet tampon est d'autant meilleur

que la pente de la courbe est voisine de 0 ($dpH/dx = 0$) demi titration

D.2.Mécanisme d'action d'un système tampon acide faible/base forte

$$pH = pKa + \log \frac{x}{(1-x)}$$

$$\frac{dpH}{dx} = \frac{1}{2.3} \frac{1}{x(1-x)}$$

$$pH' = \frac{dpH}{dx} = 0 + (\log x - \log(1-x))'$$

$$\left(\frac{1}{x} - \left(\frac{1}{1-x}\right) * (-1)\right) * \frac{1}{2.3}$$

$$\frac{1}{2,3} \left(\frac{1}{x(1-x)}\right)$$

Tangente d'Henderson-Hasselbach (x=0.5) a pour pente dpH/dx

Pouvoir tampon T (défini par l'inverse de la dérivée):

$$T = \left| \frac{dx}{dpH} \right| = 2.3x(1-x)$$

D.2. Mécanisme d'action d'un système tampon acide faible/base forte

Pouvoir tampon d'un mélange d'acide et de sa base conjuguée:

$$\frac{\text{variation } H_3O^+ \text{ pouvant être ajoutés (ou neutralisés)}}{\text{variation de pH provoquée}} = \frac{\Delta x}{\Delta pH}$$

Pouvoir Tampon d'autant plus élevé que Δx élevé ou ΔpH faible

Pouvoir tampon T (défini par l'inverse de la dérivée):

$$T = \left| \frac{dx}{dpH} \right| = 2.3x(1-x)$$

D.3. Pouvoir tampon

pouvoir tampon: nombre de moles d'acide ou base forte à ajouter à un litre de solution pour faire varier le pH d'une unité

Tampons fermés: ne peuvent pas s'échapper de l'organisme

Tampon ouvert: peut s'échapper de l'organisme

D.3. Pouvoir tampon

Une solution tampon est efficace si son pouvoir tampon est grand. Elle le sera d'autant plus si:

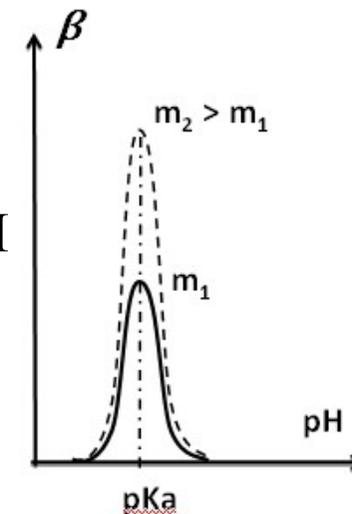
- pH de la solution voisin du pKa
- les concentrations respectives de l'acide et base conjuguées sont importantes

D.3. Pouvoir tampon

Le pouvoir tampon varie avec:

1. Le pH: le pouvoir tampon β optimum pour $\text{pH} \cong \text{pKa}$
Zone d'efficacité du tampon correspond à un intervalle d'environ $3 U_{\text{pH}}$ centrées sur le pKa

2. La concentration molaire m de l'acide faible
La dilution d'une solution tampon diminue son pouvoir tampon mais ne modifie pas son pH
($(\text{A})^-$ et (AH) varient dans le même rapport)



D.3. Pouvoir tampon

α , coefficient de dissociation, varie:

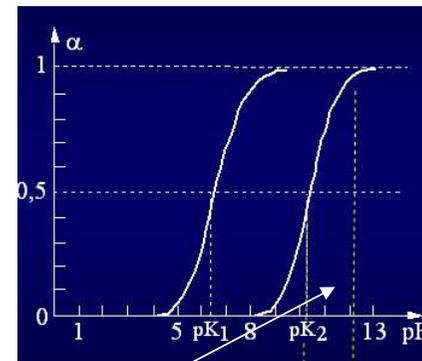
-Très vite à proximité du pKa de l'acide faible

La dissociation varie entre 10 et 90%

qd le pH se situe dans l'intervalle $pK_a \pm 1 U_{pH}$

- $\alpha < 0,01$ quand le $pH < pK_a - 2U$

- $\alpha > 0,99$ quand le $pH > pK_a + 2U$

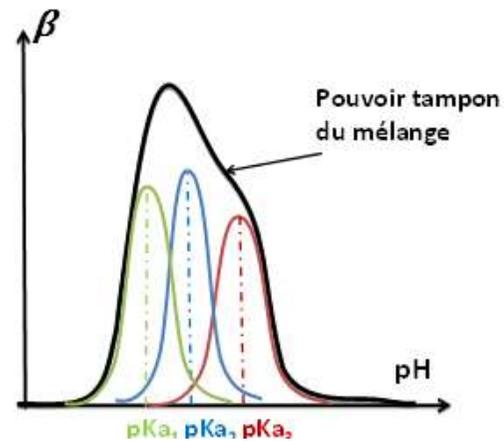


A $pK_a + 2 U$,
l'acide faible est quasi totalement dissocié

D.3. Pouvoir tampon

Intérêt de plusieurs systèmes tampons:

- Domaine réduit d'efficacité d'un système tampon
- Association de plusieurs ST permet d'élargir la zone tampon efficace



D.3. Pouvoir tampon

Exemple de pouvoir tampon:

1. **Pouvoir tampon de l'eau:** 1L eau pure (pH = 7)

Ajout de 10^{-2} M HCl, donc pH = 2

$$\text{et } \beta = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\text{pH}} = \frac{0.01}{7-2} = 0.002$$

2. **1L ST** acide acétique (pKa = 4.75)/ acétate de sodium
[acide acétique]=[acétate]=1M (a) \rightarrow pH = 4.75

ajout de 10^{-2} M (x) HCl : [acétate] = 1 - 0.01 = 0.99 M

[acide] = 1 + 0.01 = 1.01 M

pH après ajout de HCl: $\text{pH} = 4.75 + \log(0.99/1.01) \approx 4.74$

$$\Delta\text{pH} = 4.75 - 4.74 = 0.01$$

$$\beta = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\text{pH}} = \frac{0.01}{0.01} = 1$$

D.4. Solutions tampons

- Maintenir un équilibre biologique stable grâce aux:
- Systèmes tampons
 - Tampons cellulaires
 - Tampons érythrocytaires
 - Tampons plasmatiques
- Organes régulateurs
 - Reins
 - Poumons

D.4.1. Tampons cellulaires

par ordre d'importance d'efficacité:

protéïnes

phosphates (efficace en raison d'un pKa proche de celui des cellules)

bicarbonates

D.4.2. Tampons érythrocytaires

Le tampon érythrocytaire le plus important est l'hémoglobine

$$pH = pKa + \log \frac{(Hb^-)}{(HbH)}$$



D.4.3. Tampons plasmatiques

3 systèmes tampons importants dans le plasma:

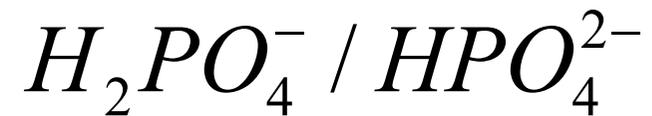
- le système protéine-protéinate
- le système phosphate monosodique/ disodique
- *le système acide carbonique/bicarbonate*

D.4.3.a. Tampon protéique

$$pH = pKa + \log \frac{Pr\ ot^-}{Pr\ otH}$$

Système hétérogène avec autant de systèmes que de protéines

D.4.3.b. Tampon phosphate



$$pH = 6,82 + \log \frac{(HPO_4^{2-})}{(H_2PO_4^-)}$$

D.4.3.c. Tampon bicarbonate

- Couple $H_2O, CO_2 / HCO_3^-$
- $pK_a = 6,4$ à $25^\circ C$
- $pK_a = 6,1$ à $37^\circ C$
- pH sanguin compris entre 7,35 et 7,45

$$pH = pK_a + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2O, CO_2]}$$

D.4.3.c. Tampon bicarbonate

système bicarbonate +++

pourtant $pK_a = 6,1$ éloigné pH sanguin 7,40

mais

grande importance quantitative du tampon bicarbonate
parmi les tampons plasmatiques

$$(HCO_3^-) = 24mEq / l$$

$$(Prot^-) = 16mEq / l$$

$$(HPO_4^{2-}) = 2mEq / l$$

caractère volatil du CO_2 plasmatique qui est en équilibre avec
 CO_2 alvéolaire (contrôlée par la ventilation)

D.4.3.c. Tampon acide carbonique- bicarbonate

seul tampon ouvert cad $(H_2O, CO_2) + (HCO_3^-)$ varie sous l'influence de la ventilation

CO_2 dissous étant proportionnel à PCO_2

On obtient:

$$pH = 6,1 + \log \frac{(HCO_3^-)}{sP_{CO_2}}$$

s constante de proportionnalité 0,0301 mmol/l par mmHg
si PCO_2 en mmHg et (CO_2) en mM/l

D.5. Tampons fermés

- Les pKa des tampons fermés sont suffisamment voisins pour que leurs zones tampons se recoupent partiellement
- L'ensemble des tampons fermés est assimilable à un seul tampon fermé de pKa = 6.8

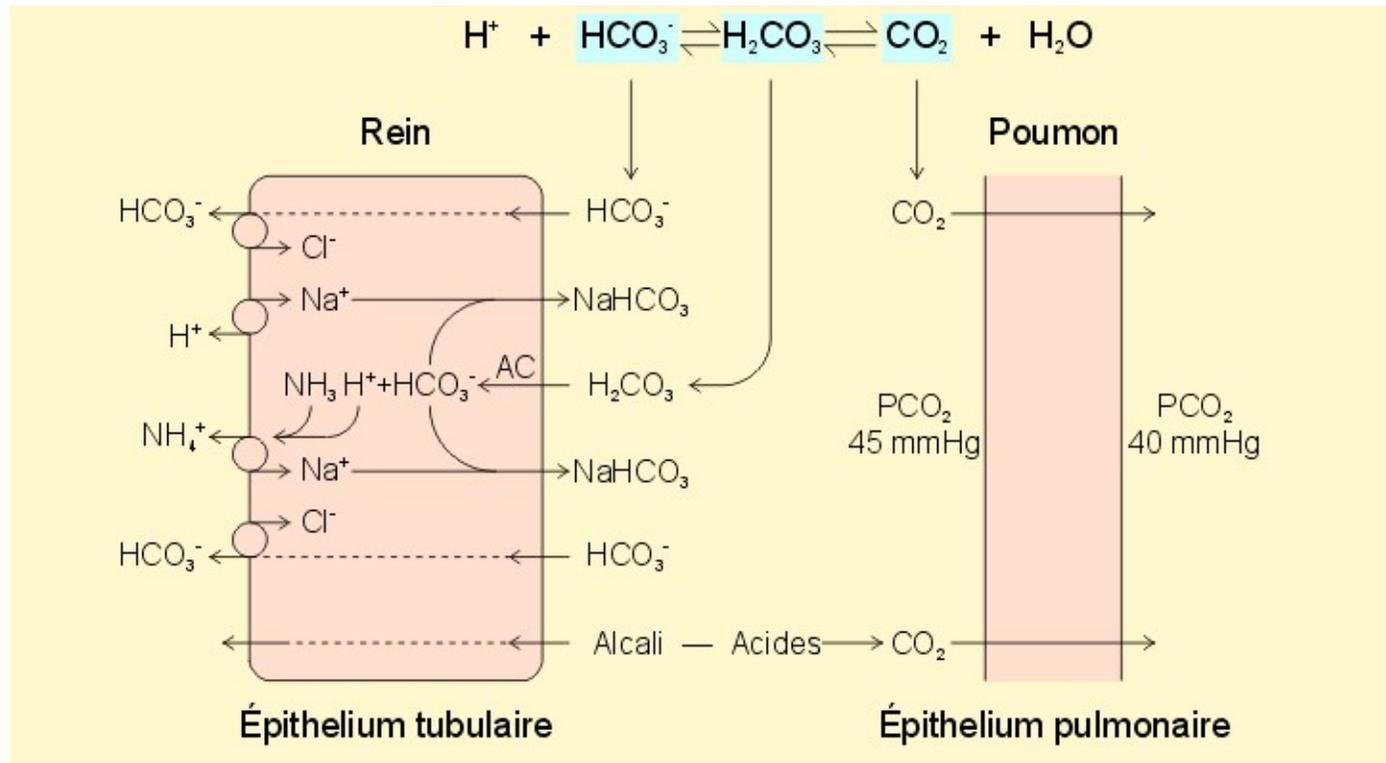
D.6. Organe régulateur: reins

- Les tampons chimiques se lient temporairement mais n'éliminent pas les acides et les bases en excès. La respiration élimine le CO_2 mais pas les autres acides « non volatils ».
- Seul les reins peuvent éliminer les acides « non volatils » et renouveler les tampons chimiques dont les bicarbonates
- Les mécanismes rénaux sont:
excrétion des bicarbonates
réabsorption des bicarbonates

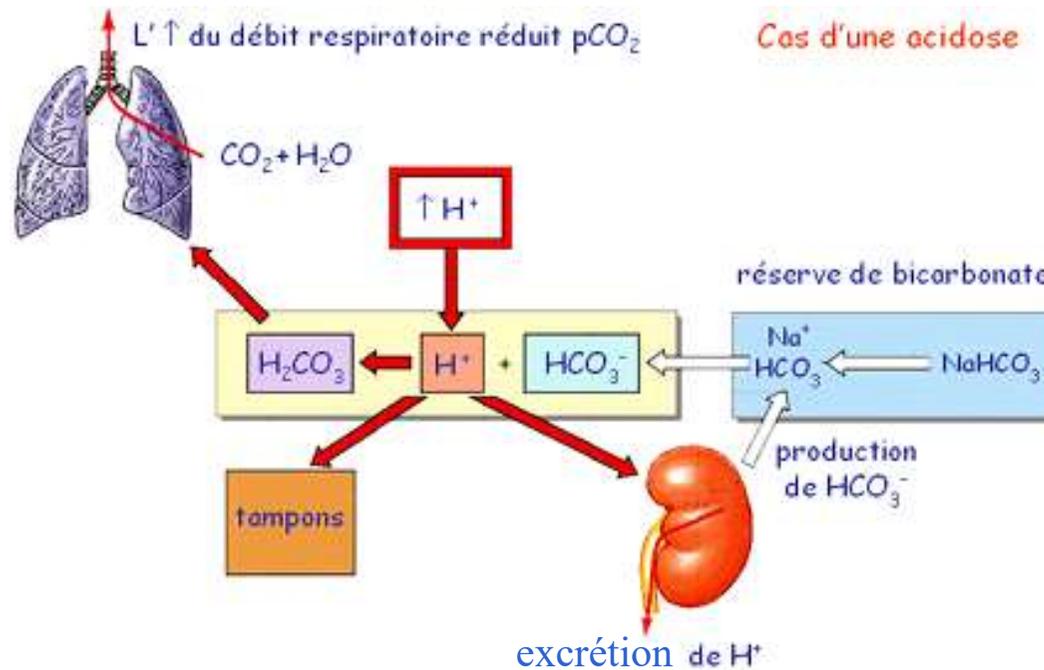
D.6. Organe régulateur: reins

En cas d'accumulation d'acides, le rein réagit en augmentant:
la réabsorption des ions bicarbonates
et l'excrétion des protons
et la sécrétion d'ammonium NH_4^+

D.6. Organe régulateur: reins

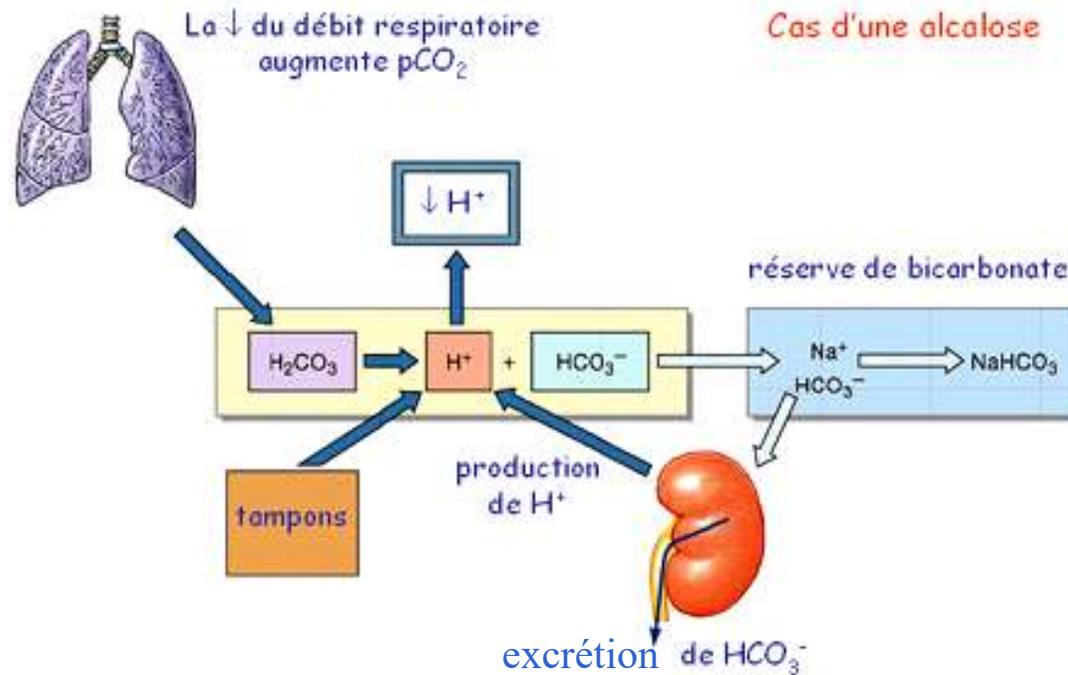


D.6. Organe régulateur: reins



En cas d'acidose, les reins excrètent des ions H⁺ dans l'urine et reconstituent la réserve de HCO₃⁻

D.6. Organe régulateur: reins



En cas d'alcalose, les reins produisent des ions H^+ et diminuent l'excès de HCO_3^- en les éliminant dans l'urine

D.7. Résumé régulation équilibre acide base

$$pH = 6,1 + \log \frac{(HCO_3^-)}{sP_{CO_2}}$$

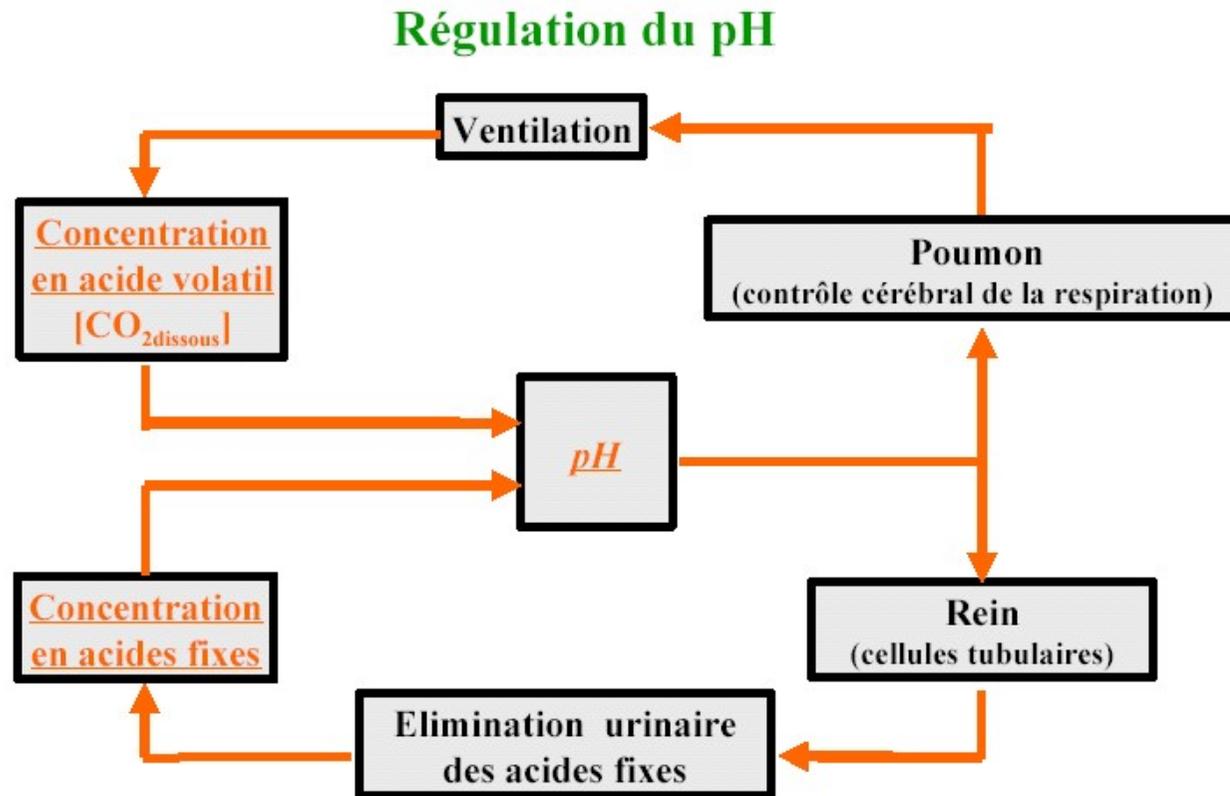
Reins

Poumons

Poumons: capables de réguler le pH en **ajustant la concentration des acides volatils** $[CO_{2d}]$ par contrôle cérébral de la P_{CO_2}

Reins: capables de réguler le pH **en ajustant la concentration des acides fixes** par contrôle de la concentration des ions HCO_3^- grâce à une élimination adéquate de H^+ dans les urines

D.7. Résumé régulation équilibre acide base



E.1. pH sanguin

Très stable malgré une charge acide nette (exogène alimentaire et endogène métabolique) 60-80 mmoles H^+ par jour, une production quotidienne de 20 000 mmoles de CO_2 qui génère du H_2CO_3 , une discontinuité des agressions acido-basiques

Le métabolisme: source d'acides H^+ constant

1. Acides dits « non volatils »:

- *catabolisme cellulaire (la plupart)*

Acide sulfurique des acides aminés

Acide phosphorique des phospholipides

Acide lactique du glucose en anaérobie

Acide gras des corps cétoniques

- *estomac (acide chlorhydrique)*

2. Acides dits « volatils »

- *catabolisme cellulaire acide carbonique H_2CO_3 (transport de CO_2 dans le sang)*

E.1. pH sanguin

pH sanguin artériel 7,38-7,45

pH sanguin veineux 7,35-7,38

Stabilité du pH assurée par des tampons chimiques (amortissement des variations brusques mais efficacité limitée) et mécanismes régulateurs d'action plus longue (rein (qq heures) et poumons (qq min à qq h))

E.2. Diagramme de Davenport

- Principal système tampon de l'organisme: tampon bicarbonate



- À 37° C, la relation d'Henderson-Hasselbach:

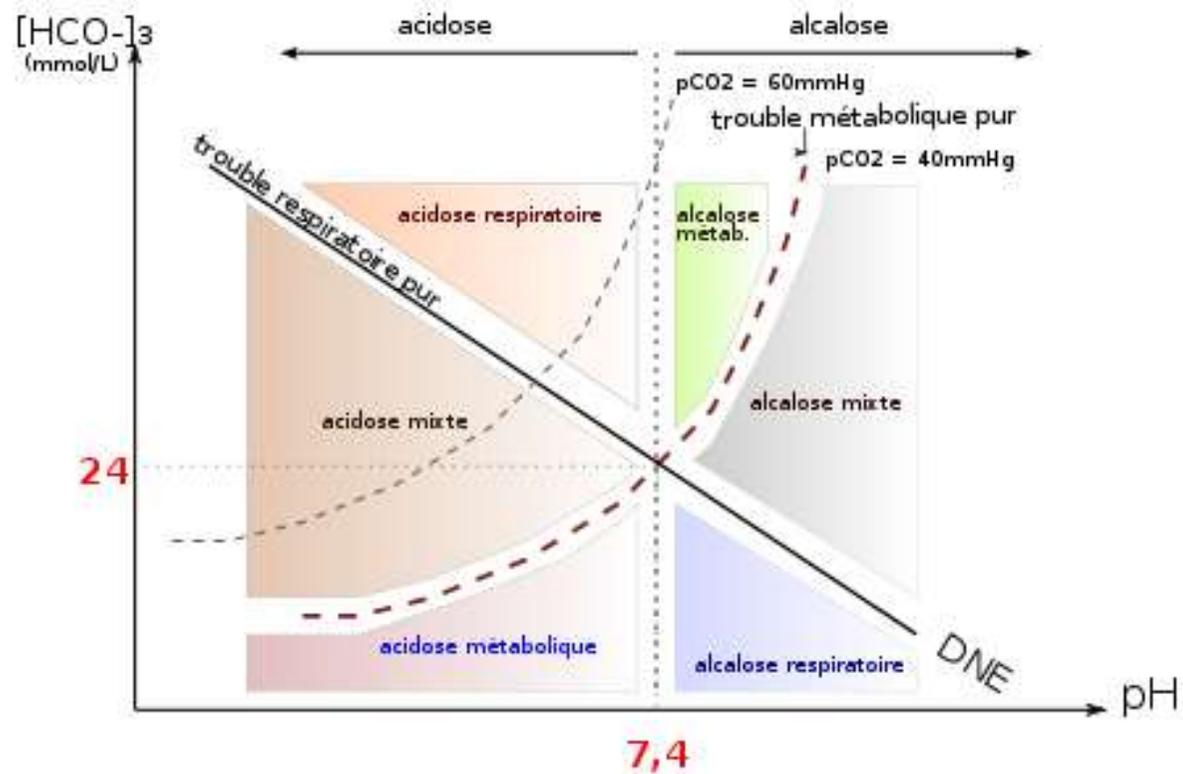
$$pH = 6,1 + \log \frac{[HCO_{3(aq)}^-]}{[CO_2]_d}$$

$$pH = 6,1 + \log \frac{[HCO_{3(aq)}^-]}{s * P_{CO_2}}$$

$$[HCO_{3(aq)}^-] = s * P_{CO_2} * 10^{pH-6,1}$$

$$s = 0.03 \text{ mmol/l/mmHg}$$

E.2. Diagramme de Davenport



E.2. Diagramme de Davenport

- Si PCO_2 est constante:

$$[HCO_{3(aq)}^-] = 0,03 * P_{CO_2} * 10^{pH-6,1}$$

- Si PCO_2 varie:

$$[HCO_{3(aq)}^-] = -\beta \cdot pH + b$$

- Pouvoir tampon

$$\beta = \frac{\Delta[HCO_{3(aq)}^-]}{\Delta pH}$$

E.3. Equilibre acido-basique normal

- Point N normal
- $\text{pH} = 7,40$
- $[\text{HCO}_3^-] = 24 \text{ mmol/l}$
- Isobare passant par N: courbe isobare normale
- Droite d'équilibration passant par N: droite normale d'équilibration DNE
- Valeurs normales:

$$pO_2 = 80 - 100 \text{ mmHg}$$

$$pCO_2 = 36 - 42 \text{ mmHg}$$

$$HCO_3^- = 22 - 26 \text{ mM}$$

$$CO_2T = 26 - 30 \text{ mM}$$

$$\text{pH} = 7,35 - 7,45$$

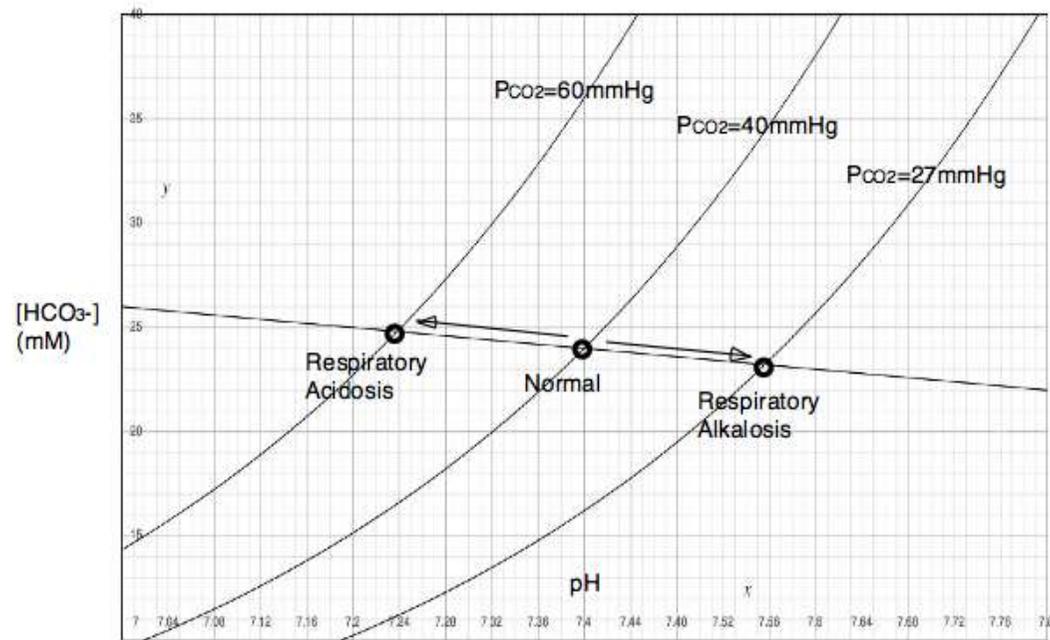
E.4. Troubles acido-basiques

- Correspondent à une anomalie de la concentration en acides
- Troubles d'origine respiratoire: concerne la concentration des acides volatils et donc PCO_2
- Troubles d'origine métabolique: concerne la concentration des acides fixes et donc HCO_3^-
- Toute variation d'un des termes de l'équation HCO_3^-/PCO_2 provoque une variation de même sens de l'autre terme afin de maintenir le pH constant

E.4.1. Troubles d'origine respiratoire

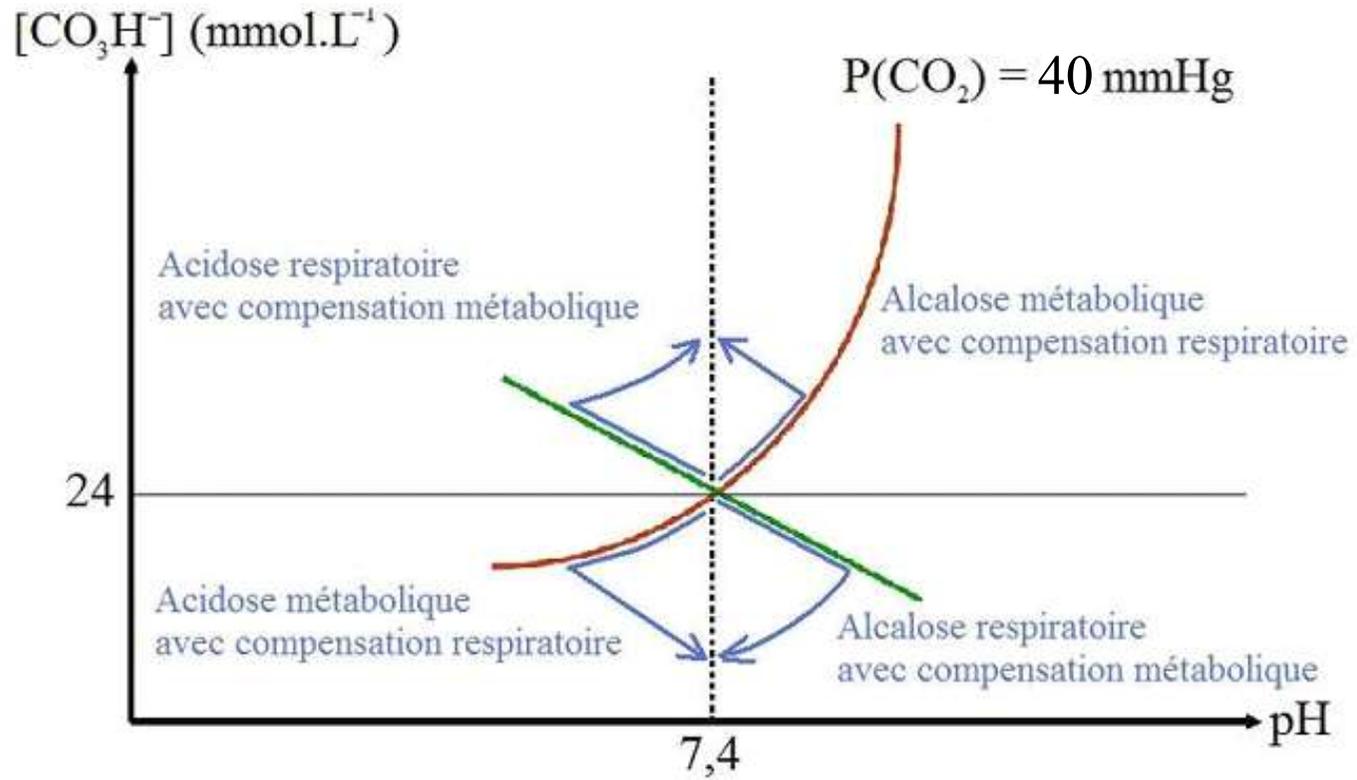
- Variation de la P_{CO_2}
- Si pH ↓: on observe une acidose respiratoire;
 $P_{CO_2} > 42$ mmHg
- Si pH ↑: on observe une alcalose respiratoire;
 $P_{CO_2} < 36$ mmHg

Courbes isobares



E.4.2. Troubles d'origine métabolique

- P_{CO_2} constante
- Si $[\text{HCO}_3^-] \uparrow$: on observe une alcalose métabolique ($[\text{HCO}_3^-] > 26$ mM)
- Si $[\text{HCO}_3^-] \downarrow$: on observe une acidose métabolique ($[\text{HCO}_3^-] < 22$ mM)



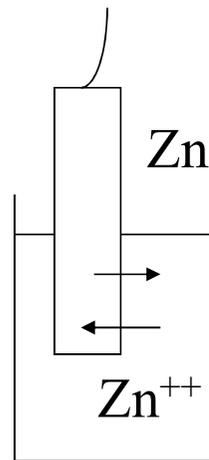
	pH	HCO ₃ ⁻	P _{CO2}	Etiologies
Acidose métabolique	↓	↓	N ou ↓	Accumulation acides ou fuite bicarbonates
Acidose respiratoire	↓	N ou ↑	↑	Hypoventilation
Alcalose métabolique	↑	↑	N ou ↑	Vomissements
Alcalose respiratoire	↑	N ou ↓	↓	Hyperventilation (embolie pulmonaire)

F. Mesure du pH: potentiométrie

F. 1. définitions

- pH: « potentiel d'hydrogène »
- pH: cologarithme décimal de sa concentration en ions H^+
- $pH = -\log (H^+)$
- Potentiomètre: voltmètre spécifique utilisé pour mesures du potentiel
- Potentiométrie: méthode analytique basée sur des mesures de potentiel
- Électrode indicatrice: demi cellule dont le potentiel varie en fonction de l'activité analysée
- Électrode de référence: demi cellule dont le potentiel est connu, constant et indépendant de la solution à analyser

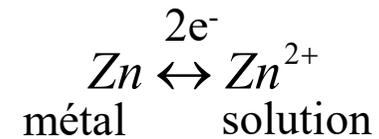
F. 2. Potentiel d'électrode



Electrode de Zinc
dans une solution de SO_4Zn

Électrode de métal plongée
dans une solution de l'un de ses sels

→ Échanges entre les 2



Équilibre des échanges avec création ddp:
potentiel d'équilibre ou d'électrode

F. 2. Potentiel d'électrode

$$E_M = V_{\text{métal}} - V_{\text{solution}} = E_{M0} + \frac{RT}{zF} \text{Ln}[M^+]$$

$[M^+]$ activité de l'ion en solution

Z valence de l'ion

T température en Kelvin

R constante des gaz parfaits $8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

F constante de Faraday 96485 C.mol^{-1}

E_{M0} potentiel normal de l'électrode,
dépend de la nature du métal et de la température

Ex (Zinc): une augmentation de M^+ déplace l'équilibre avec transformation de Zn^{++} en Zn et augmente le potentiel

F.3. Différence de potentiel

- Potentiel d'une seule électrode non mesurable directement
- Nécessiter de 2 électrodes (une de référence et une de mesure)
- Potentiel de jonction: artifice pour qu'il soit quasi nul

$$E = V_M - V_N = E_{M0} + \frac{RT}{z_M F} \ln[M^+] - \left(E_{N0} + \frac{RT}{z_N F} \ln[N^+] \right)$$

$$E = E_{M0} - E_{N0} + \frac{RT}{F} \left[\frac{1}{z_M} \ln[M^+] - \frac{1}{z_N} \ln[N^+] \right]$$

E: force électro motrice

F.4. Potentiel de référence

Quantités E , $[M^+]$, $[N^+]$ accessibles à la mesure

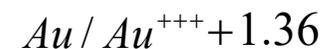
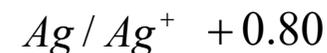
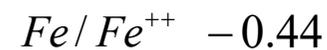
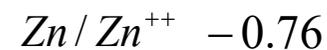
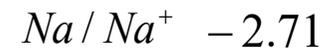
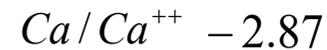
On obtient différence $E_{M0} - E_{N0}$

Concentration individuelle pas connue

Nécessiter d'attribuer une valeur arbitraire au potentiel de référence

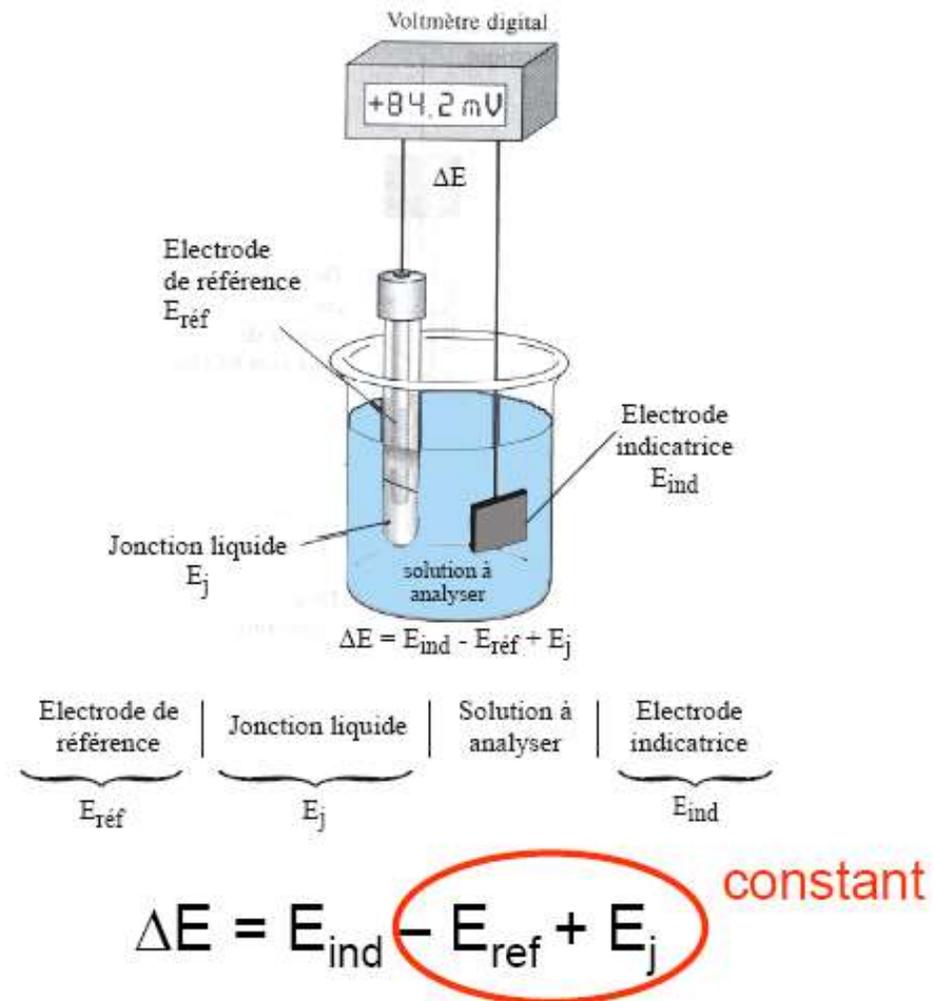
À température ordinaire

Plus il est petit, plus le métal a tendance à passer en solution (ex: Na) contrairement aux métaux précieux (ex: Ag, Au..)



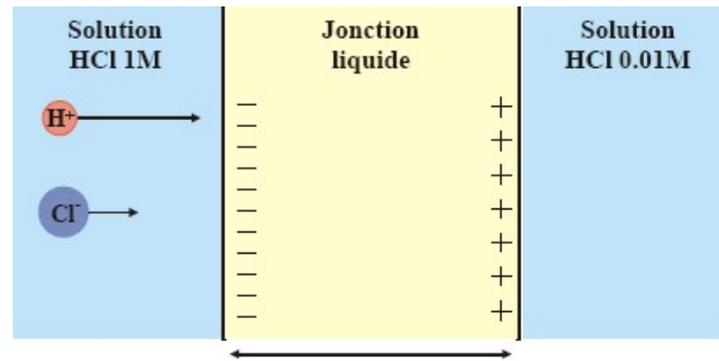
Potentiel croissant

F.4. Potentiel de référence



F.5. Potentiel de jonction

Potentiel créé à l'interface entre 2 solutions contenant différents électrolytes ou mêmes électrolytes à concentrations différentes



Migration différente entre H^+ et Cl^-

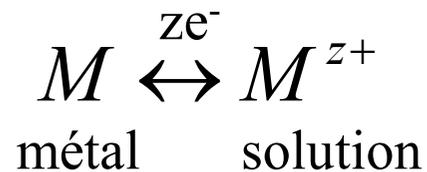
Distribution inégale des charges avec création de couches électriquement chargées et création d'un potentiel de jonction E_j

F.6.1. Électrode de référence idéale

- Constant (+/- 0.1mV) et invariant dans le temps
- Connue avec exactitude
- Absolument indépendant de la composition de la solution à analyser
- Fixé par un couple redox réversible et obéissant à l'équation de Nernst
- Faiblement dépendant de la température

F.6.2. Electrodes du 1^{er} genre

Un élément (en général un métal) en contact avec une solution contenant l'un de ses ions



L'électrode normale à hydrogène, électrode de référence universelle, est une électrode de ce type.

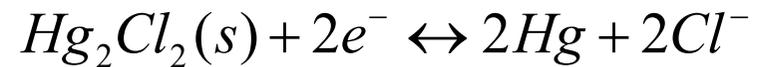
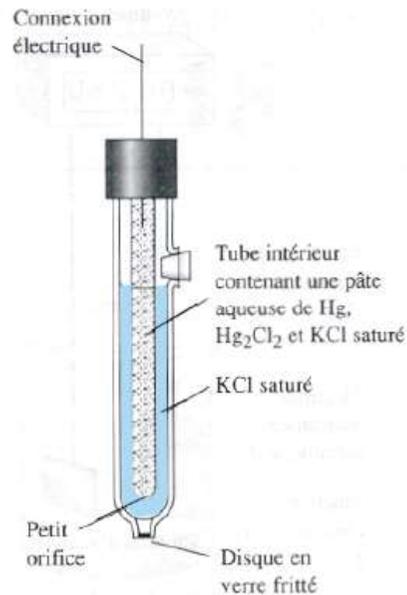
F.6.3. Electrodes de 2^{ème} genre

formées d'un métal (mercure Hg) en contact avec une solution contenant:

- un sel peu soluble et saturé de ce métal
- un électrolyte à anion commun (ion chlore Cl^-)



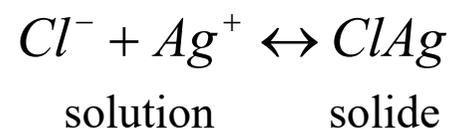
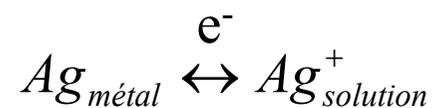
F.6.3.a. Électrode de référence au calomel



$$E = +0.246V \quad \text{À } 25^\circ \text{ C}$$

Inconvénient: important coefficient thermique

F.6.3.b. Électrode de référence AgCl



$$E = +0.199V \quad \text{À } 25^\circ \text{ C}$$

F.6.3.b. Électrode de référence AgCl

$$E = E_{0Ag} + \frac{RT}{F} \ln[Ag^+]$$

or

$$[Ag^+][Cl^-] = S$$

$$E = \left(E_{0Ag} + \frac{RT}{F} \ln S \right) - \frac{RT}{F} \ln[Cl^-]$$

constante

$$E = E_{0AgCl} - \frac{RT}{F} \ln[Cl^-]$$

Potential de cette électrode dépend seulement de $[Cl^-]$

Potential constant par utilisation d'une solution très concentrée de KCl

F.6.4. Electrodes de 3^{ème} genre

Métal inerte (Au, Pt) en contact avec une solution contenant les formes oxydée et réduite d'un même corps (Fe^{++} , Fe^{+++})

Malgré l'absence de l'ion correspondant, l'expérience prouve que l'électrode prend un potentiel bien déterminé.

On admet que le métal peut échanger des électrons avec la solution et que ceux-ci interviennent dans les réactions d'oxydo-réduction

F.6.4. Electrodes de 3ème genre



$$E = E'_0 - \frac{RT}{F} \ln[e^-] \quad \text{Signe - dû à } Z = -1 (e^-)$$

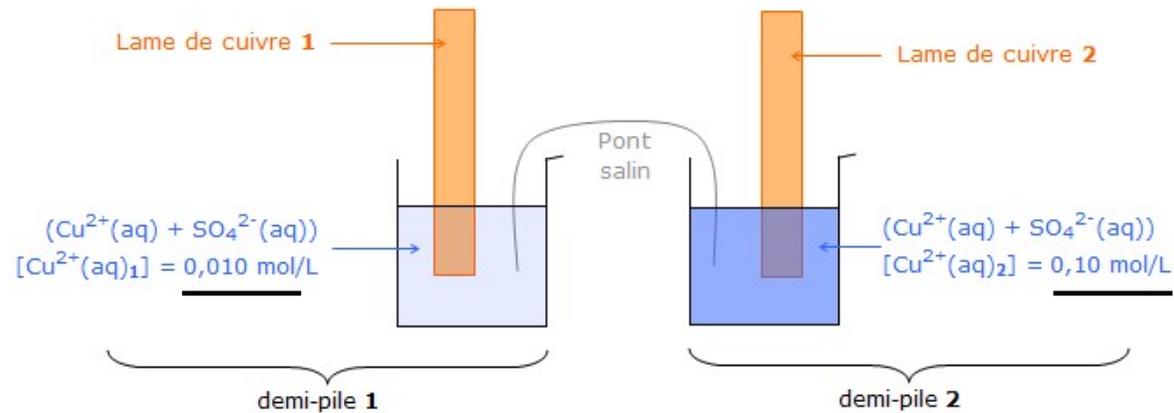
or

$$\frac{[e^-][Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = K \quad \begin{array}{l} \text{Loi d'action de masse} \\ \text{(K constante, fonction de T et P)} \end{array}$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

F.7. Pile de « concentration »



Pile formée de 2 électrodes de 1er genre de même métal en contact avec 2 solutions de l'ion en concentration différente.

F.7. Pile de « concentration »

$$E = E_{M0} - E_{N0} + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{z_1} \ln[Z_1^+] - \frac{1}{z_2} \ln[Z_2^+] \right)$$

Dans ce cas particulier (même métal), $E_{M0} = E_{N0}$ et $z_1 = z_2 = z$

donc

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Z_1^+]}{[Z_2^+]}$$

F.7. Pile de « concentration »

$$\ln x = 2.3 \log x$$

$$E_M = E_{M0} + \frac{2,3RT}{zF} \log[Z_1^+]$$

$$\text{à } 300^\circ K (27^\circ C) : \frac{2,3RT}{F} = 0,06$$

donc la formule des piles de concentration se simplifie :

$$E = \frac{0,06}{z} \log \frac{[Z_1^+]}{[Z_2^+]}$$

F.7. Application de la pile de « concentration » à la mesure du pH

Principe: réaliser une pile de « concentration » à hydrogène en réunissant par un pont de KCl l'électrode à hydrogène plongeant dans la solution de pH inconnu avec l'électrode à hydrogène de référence de pH = 0

$$E = V_2 - V_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} = 0.06 \log \frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} = 0.06(pH_1 - pH_2)$$

La ddp mesurée est proportionnelle au pH inconnu

$$E = 0,06 \text{ pH}$$

F.7. Application de la pile de « concentration » à la mesure du pH

remplacement de l'électrode à hydrogène par une électrode de référence au calomel

$$E_{\text{réelle}} = E_{\text{mesurée}} - 0,246 = 0,06 \text{ pH}$$

F.8. Mesures colorimétriques

Principe: certains composés organiques en solution ont une coloration différente selon le pH

→ Indicateurs colorés

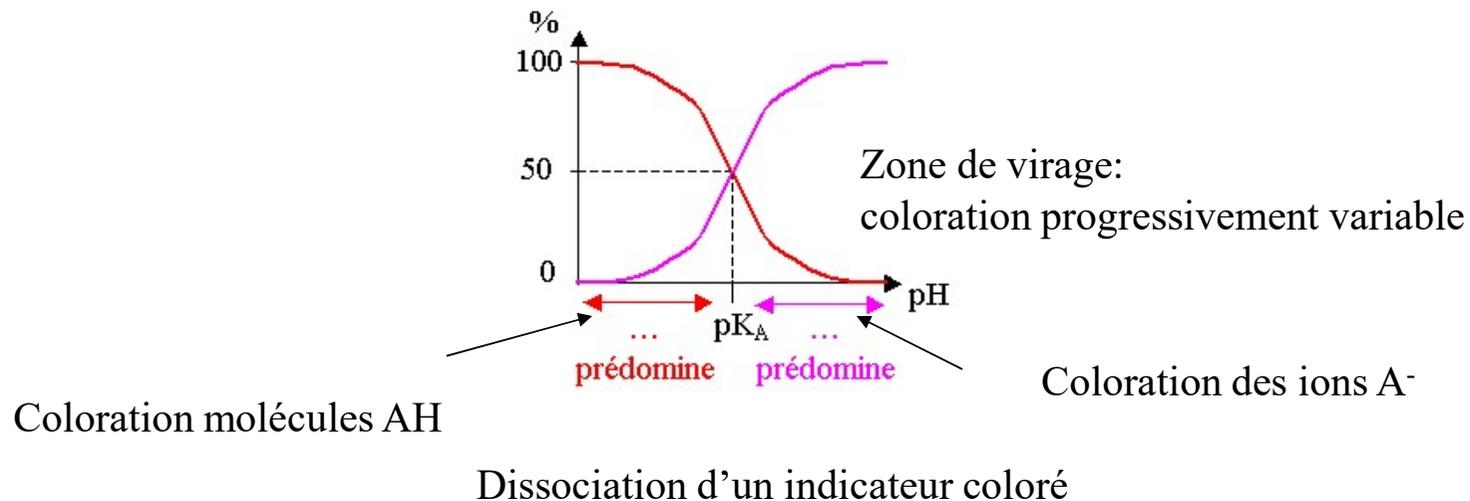
L'étude de leur coloration permet la mesure du pH

Avantages: très simple et très rapide

Inconvénients: peu sensible et inutilisable pour les solutions très troubles ou très colorées

F.8. Mesures colorimétriques

La plupart des indicateurs colorés peuvent être considérés comme des acides faibles (AH) dont les ions A^- ont une couleur différente de la molécule non dissociée.

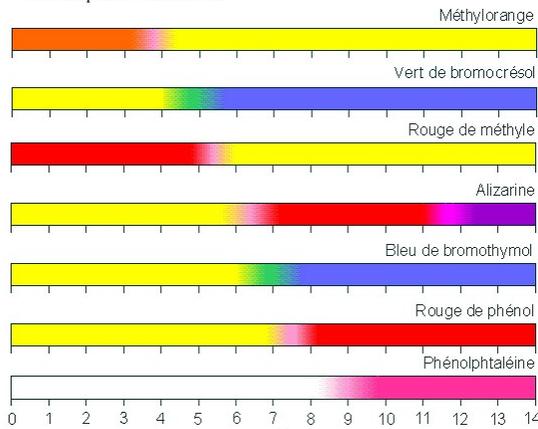


F.8. Mesures colorimétriques

Conditions nécessaires pour qu'un indicateur se prête à une mesure colorimétrique de pH:

- que les couleurs entre les 2 espèces du couple acide-base soient différentes
- que la zone de virage soit relativement étendue

Voici une palette d'indicateurs :



Indicateur	pK _a	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Orange de Méthyle	3,7	rouge	3,2 – 4,4	jaune
Vert de bromocrésol	4,7	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Rouge de méthyle	5,1	jaune	4,8 – 6,0	rouge
Bleu de bromothymol	7,0	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Rouge de phénol	7,9	jaune	6,8 – 8,4	rouge
Phénolphtaléine	9,4	incolor	8,2 – 10,0	violet

F.8. Mesures colorimétriques

Méthodes peu précises et peu utilisées

Précision de 0.1 unité

Application: pH urine

