

D.1. Solutions tampons: propriétés

- rôle: régularise les actions qui tendent à faire varier le pH
- **Systeme 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:

$$(AH) = a + x$$

$$(ANa) = a - x$$

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

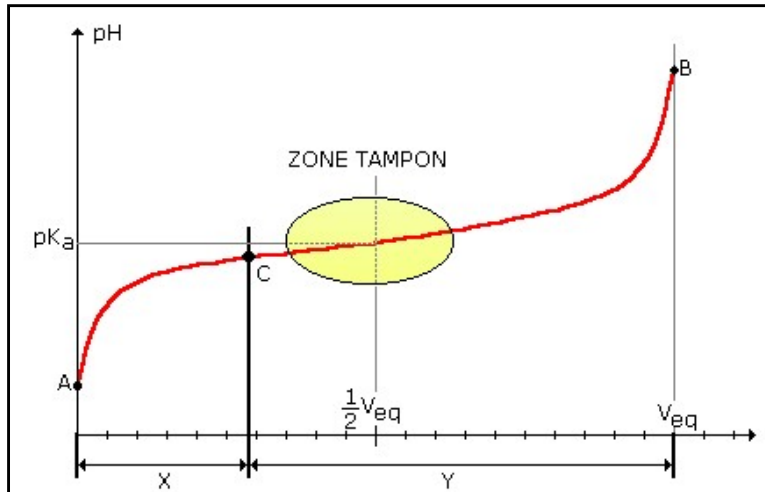
Si ajout de x moles de soude:

$$(AH) = a - x$$

$$(ANa) = a + x$$

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

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:

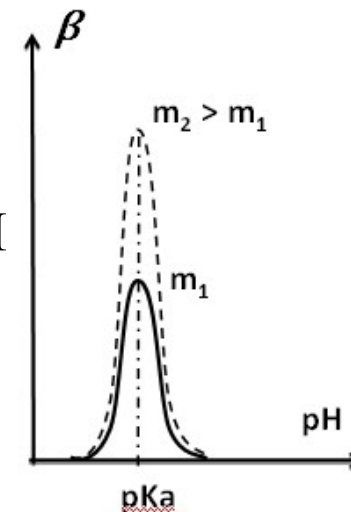
- pH de la solution voisin du pKa
- les concentrations respectives de l'acide et base conjuguées sont importantes

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:

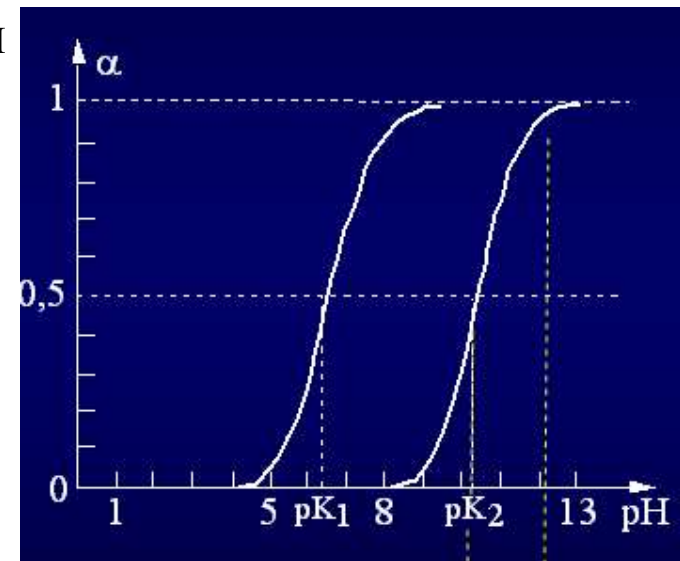
-Très vite à proximité du pKa de l'acide faible

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 $pH > pK_a + 2U$

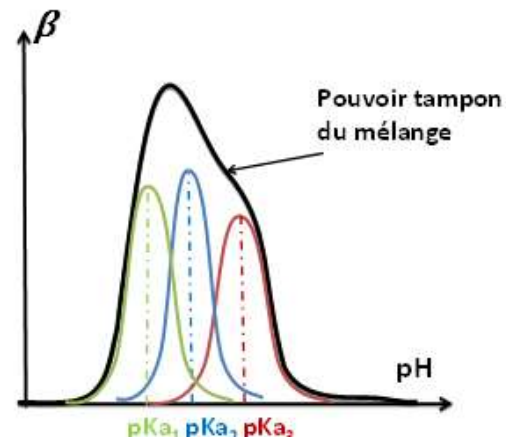


A $pK_a + 2 U$,
l'acide faible est quasi totalement dissocié

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) → 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

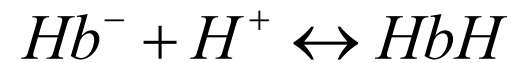
phosphates (efficace en raison d'un pKa proche de celui des cellules)

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:

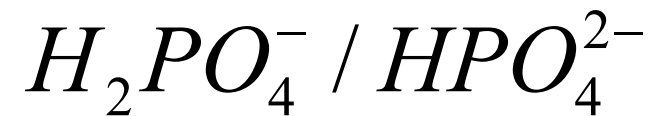
- le système protéine-protéinate
- le système phosphate monosodique/ disodique
- *le système acide carbonique/bicarbonate*

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

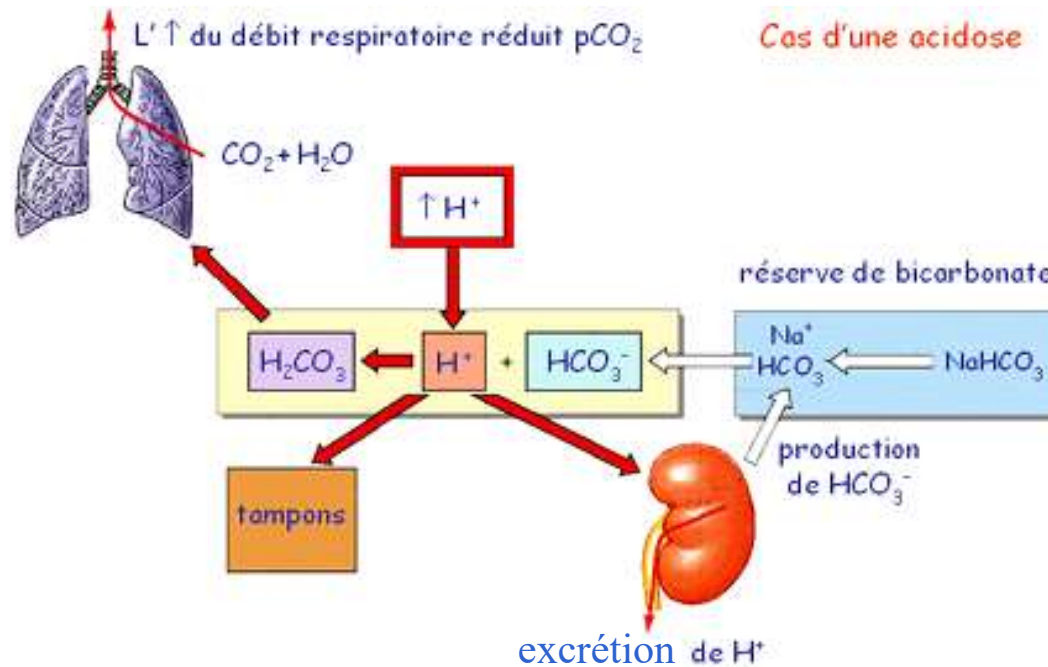
En cas d'accumulation d'acides, les reins réagissent en augmentant:

la réabsorption des ions bicarbonates

et l'excrétion des protons

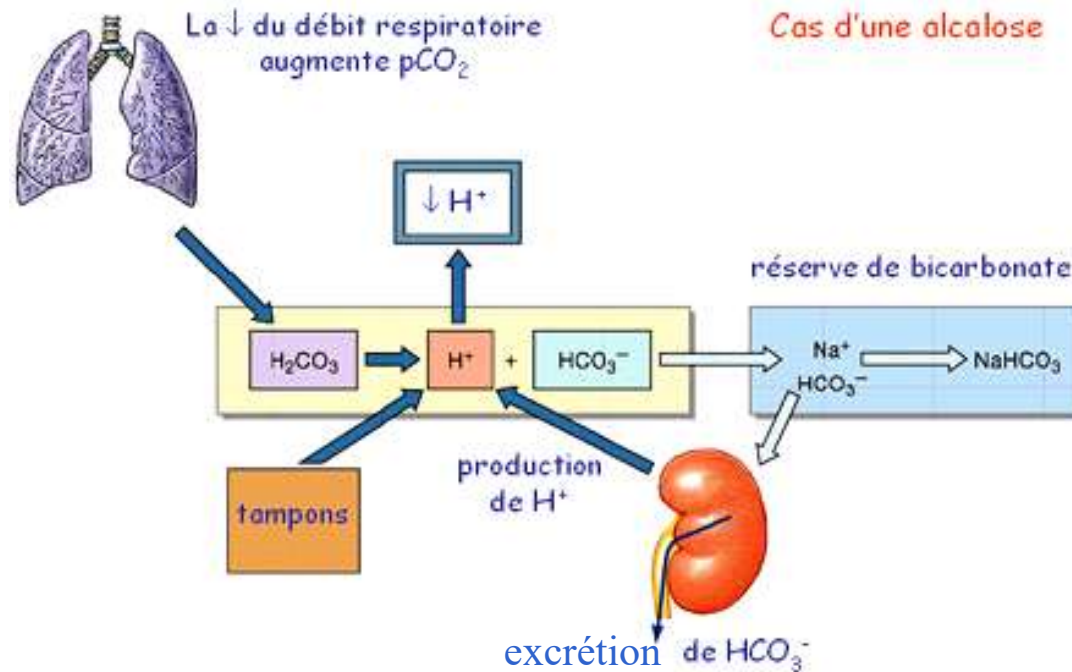
et la sécrétion d'ammonium NH_4^+

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

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

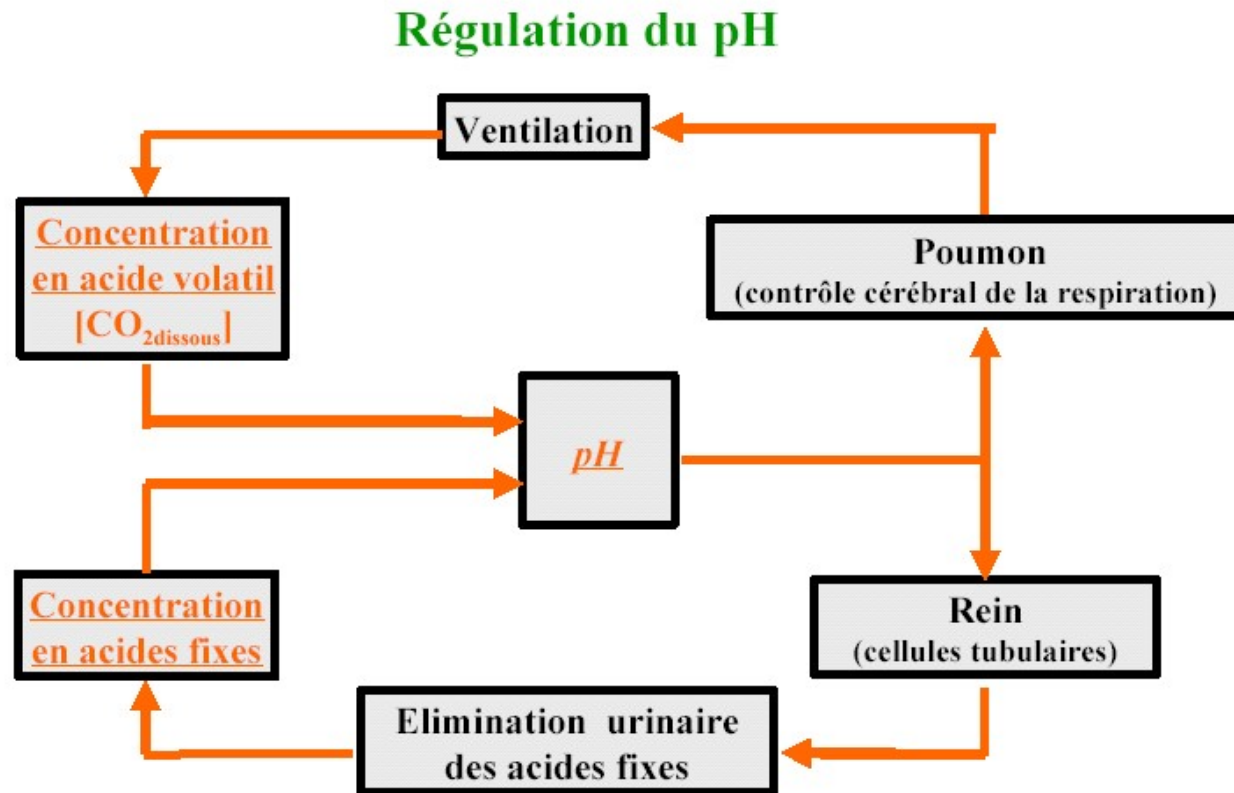
Reins

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

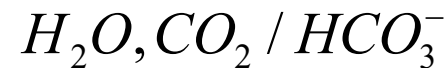
pH sanguin artériel 7,38-7,45

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 (reins (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:

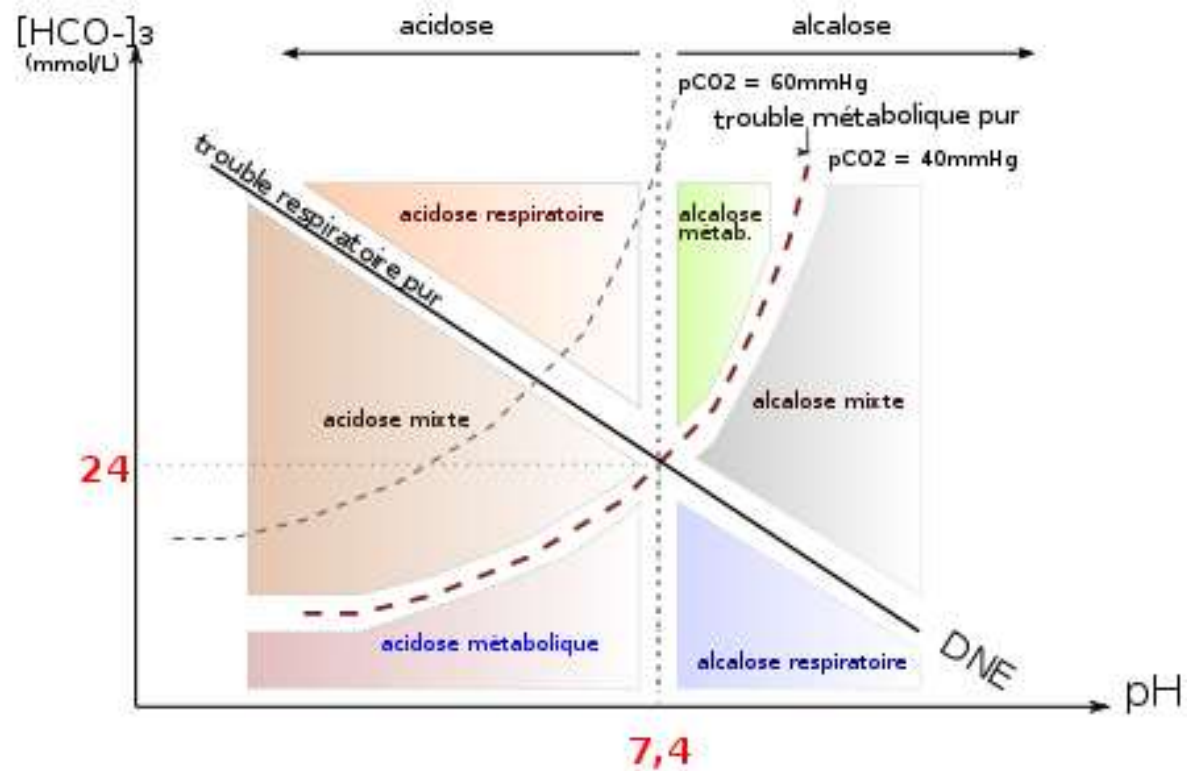
$$pH = 6,1 + \log \frac{[HCO_{3(aq)}^-]}{[CO_2]_d}$$

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

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

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

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

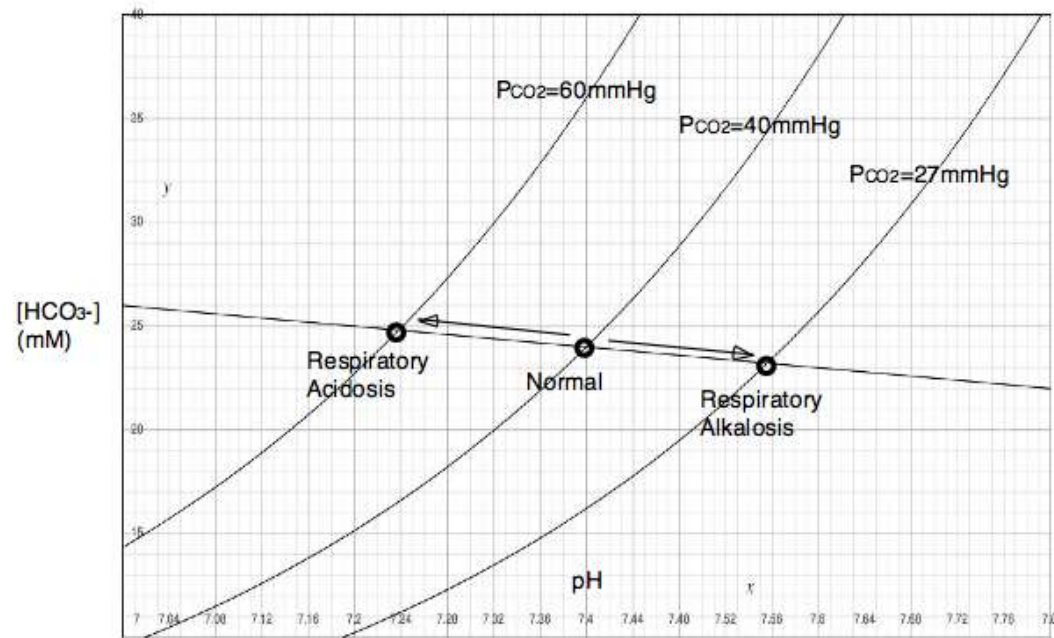
- Correspondent à une anomalie de la concentration en acides
- Troubles d'origine respiratoire: concerne la concentration des acides volatils et donc PCO_2
- Troubles d'origine métabolique: concerne la concentration des acides fixes et donc HCO_3^-
- Toute variation d'un des termes de l'équation HCO_3^-/PCO_2 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

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

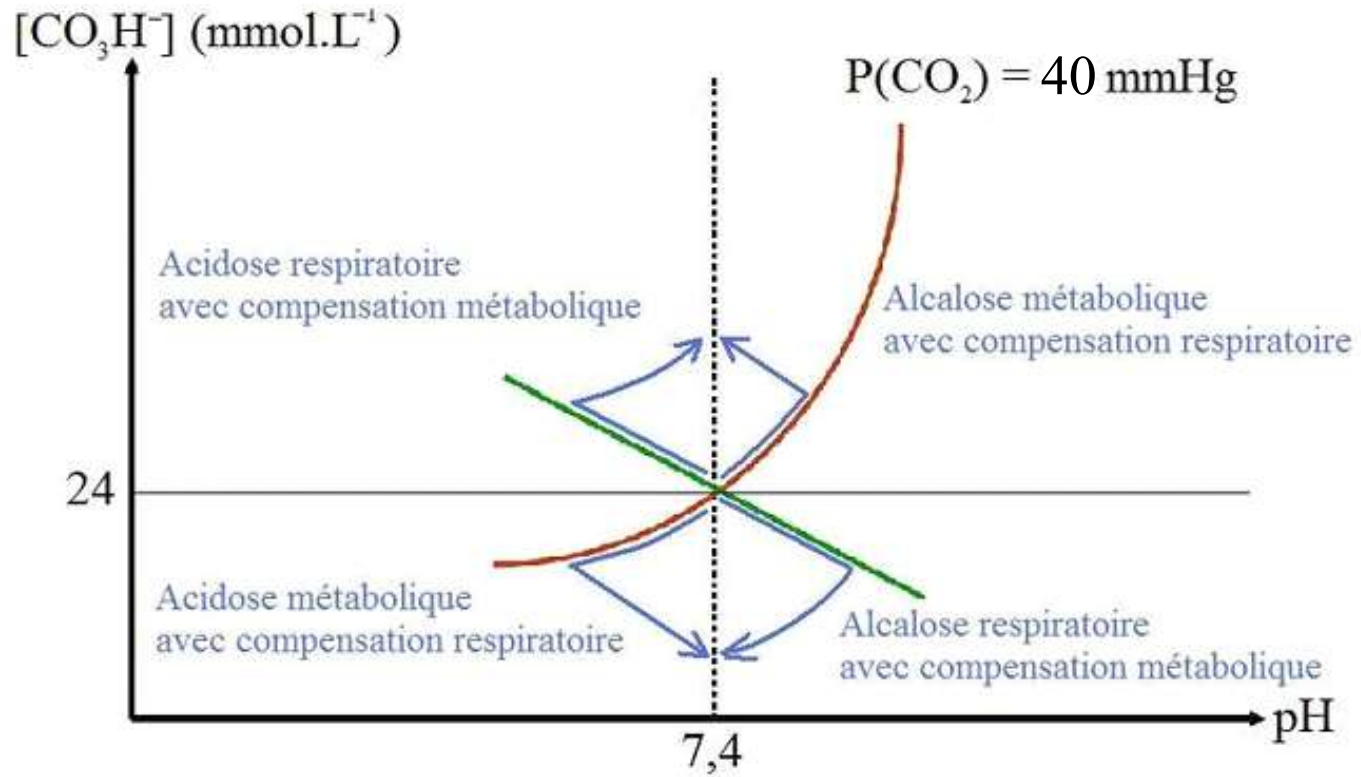
Courbes isobares



E.4.2. Troubles d'origine métabolique

- P_{CO_2} constante
- Si $[HCO_3^-] \uparrow$: on observe une alcalose métabolique ($[HCO_3^-] > 26$ mM)
- Si $[HCO_3^-] \downarrow$: on observe une acidose métabolique ($[HCO_3^-] < 22$ mM)

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



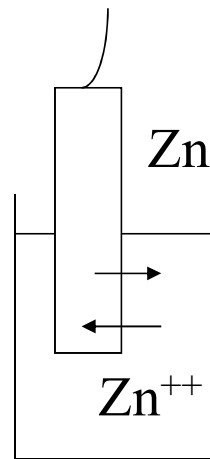
	pH	HCO ₃ ⁻	P _{CO2}	Etiologies
Acidose métabolique	↓	↓	N ou ↓	Accumulation acides ou fuite bicarbonates
Acidose respiratoire	↓	N ou ↑	↑	Hypoventilation
Alcalose métabolique	↑	↑	N ou ↑	Vomissements
Alcalose respiratoire	↑	N ou ↓	↓	Hyperventilation (embolie pulmonaire)

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**

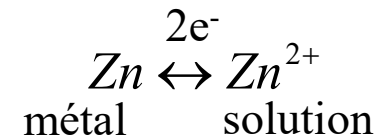
F. 2. Potentiel d'électrode



Electrode de Zinc dans une solution
de Sulfate de Zinc 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

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

V potentiel

[M⁺] activité de l'ion en solution

Z valence de l'ion

T température en Kelvin

R constante des gaz parfaits 8.31 J.mol⁻¹.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 M et N (**une de référence et une de mesure**)
- Potentiel de jonction: artifice pour qu'il soit quasi nul

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

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

E: force électro motrice de la pile

F.4. Potentiel de référence

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

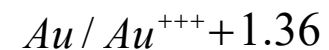
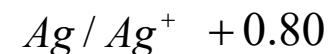
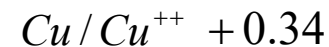
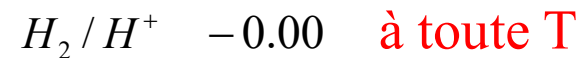
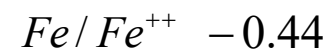
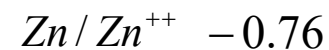
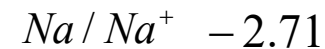
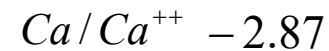
On obtient différence $E_{M0} - E_{N0}$

Concentration individuelle pas connue

Nécessiter d'attribuer une valeur arbitraire au potentiel de référence

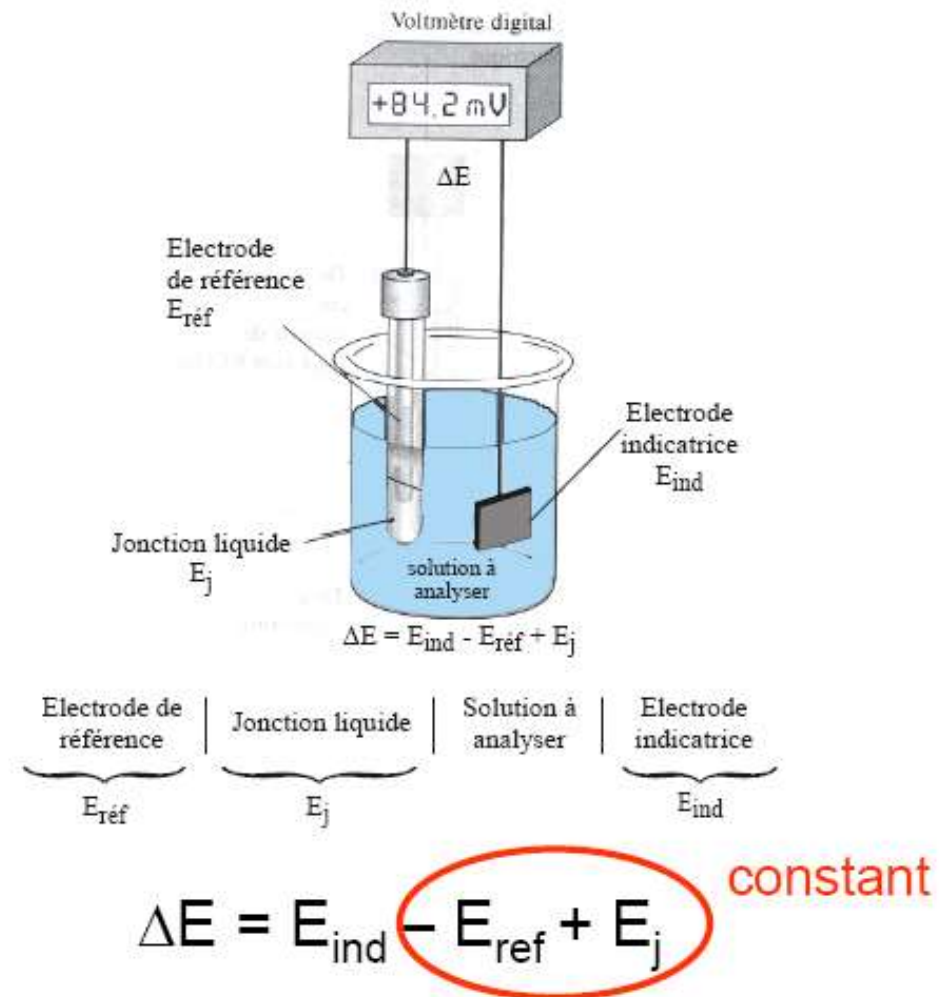
À température ordinaire

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



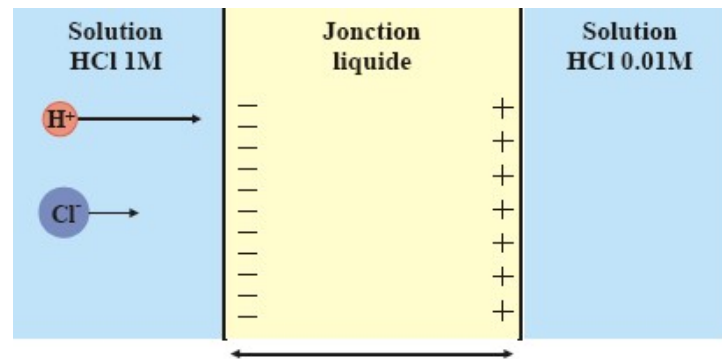
Potentiel croissant

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^-

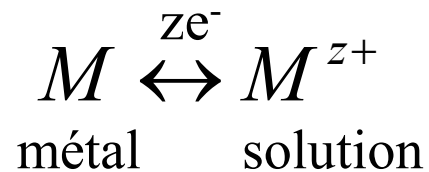
Distribution inégale des charges avec création de couches électriquement chargées et création d'un potentiel de jonction E_j

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



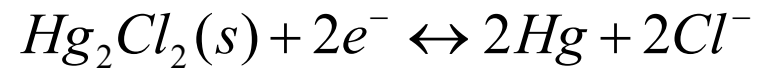
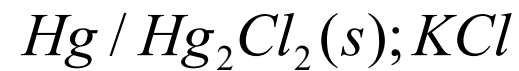
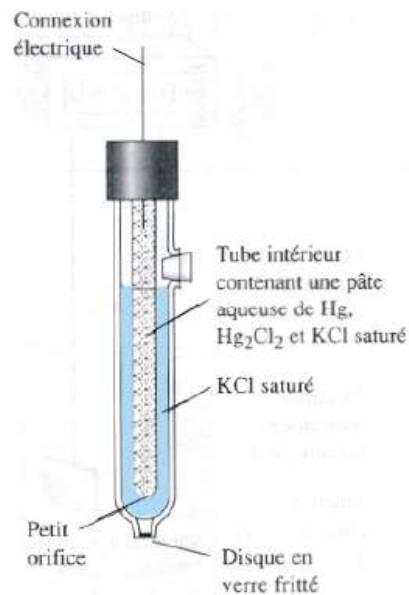
L'électrode normale à hydrogène, électrode de référence universelle, est une électrode de ce type.

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 chlorure de mercure $Hg_2Cl_2(s)$
- un électrolyte à anion commun (ion chlore Cl^-)

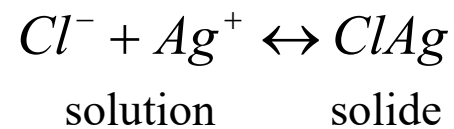
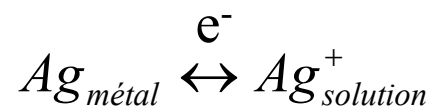
F.6.3.a. Électrode de référence au calomel



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

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

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

constante

S produit de solubilité

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

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

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

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

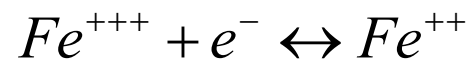
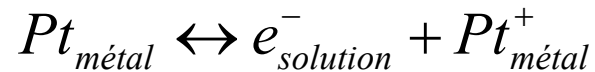
F.6.4. Electrodes de 3^{ème} genre

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



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

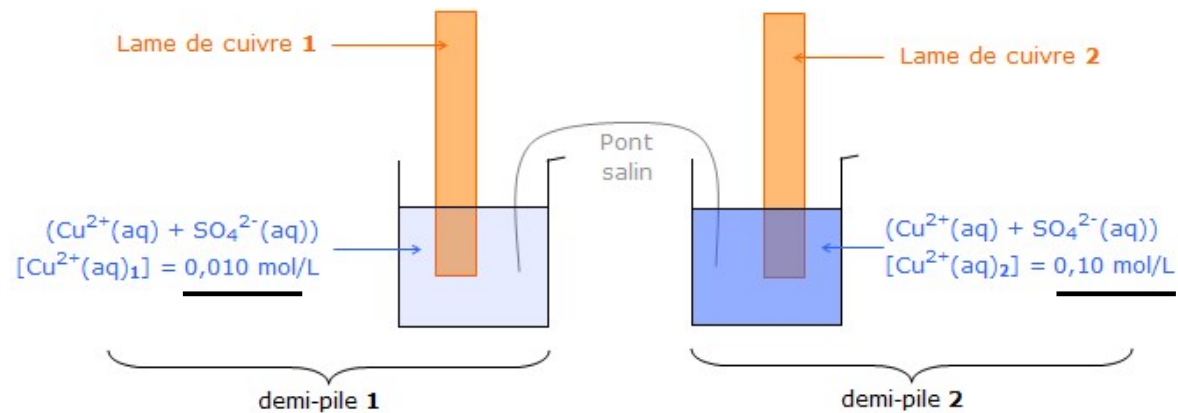
or

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

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

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

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

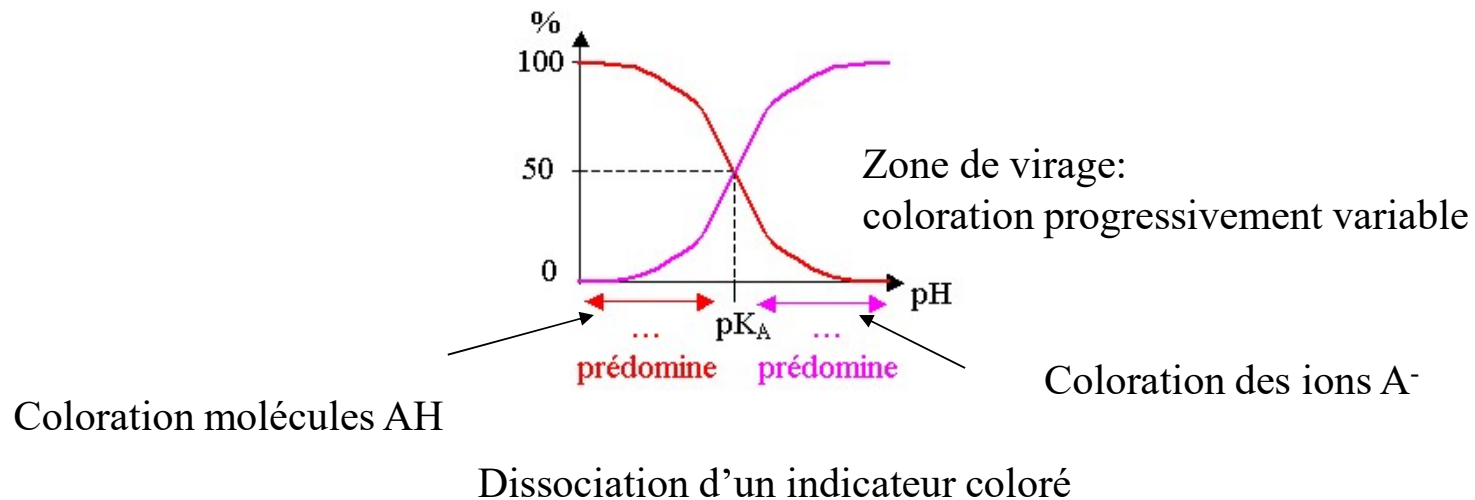
L'étude de leur coloration permet la mesure du pH

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 AH.

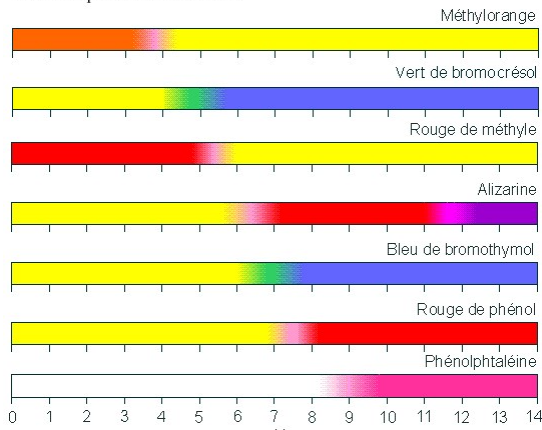


F.8. Mesures colorimétriques

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

