

Module 4 : Les réactions de transfert de protons

1	Définitions.....	4
1.1	Théorie de Brønsted-Lowry sur les acides et les bases en milieu aqueux	4
2	Produit ionique, notion de pH	5
2.1	Produit ionique	5
2.2	Notion de pH pour les solutions diluées.....	6
2.3	Echelle de pH	7
3	Calcul du pH et pOH d'acides et de bases	8
3.1	Forces des acides et des bases : pK_a et pK_b	8
3.2	Acides et bases forts et faibles	10
3.3	Nivellement par le solvant et échelle de pK_a	12
3.4	Calculs de pH et de pOH.....	12
3.4.1	Acide fort.....	12
3.4.2	Base forte.....	14
3.4.3	Acide faible	15
3.4.4	Base faible	18
4	Effet tampon.....	20
4.1	Utilité.....	20
4.2	Définition	21
4.3	Relation d'Henderson-Hasselbalch	22
4.4	Calculs de solutions tampon.....	22
4.4.1	Efficacité d'une solution tampon	22
4.4.2	Préparation d'une solution tampon de pH donné.....	24
5	Titrages.....	24
5.1	Définitions et principe.....	24
5.2	Etablissement d'une courbe de titrage	25
5.3	Point de demi-équivalence (exemple acide faible / base forte).....	27
5.4	Détermination du point d'équivalence	27
5.5	Exemples de dosages acido-basiques simples.....	30
5.5.1	Cas d'un dosage acide fort / base forte	30
5.5.2	Dosage d'une base forte par un acide fort.....	32
5.5.3	Cas d'un dosage acide faible / base forte	33
5.5.4	Cas d'un dosage base faible / acide fort.....	37

6 Applications	38
6.1 pH de mélanges d'acides, de bases et de solutions salines	38
6.1.1 Mélange d'acides.....	38
6.1.2 Mélange de bases	38
6.1.3 Solutions de sels.....	38
6.1.3.1 Les ions acides	38
6.1.3.2 Les ions basiques.....	39
6.1.3.3 Les ions "neutres".....	39
6.1.3.4 Sel ayant deux ions neutres	39
6.1.3.5 Sel ayant un ion acide.....	40
6.1.3.6 Sel ayant un ion basique.....	41
6.1.3.7 Sel ayant un ion acide et un ion basique	42
6.1.4 Ampholytes	43
6.2 Polyacides.....	43
6.2.1 Cas de l'acide sulfurique	44
6.2.2 Cas de l'acide carbonique	45
6.2.3 Cas de l'acide phosphorique	46
6.3 Applications biologiques.....	48
6.3.1 Tampon phosphate	48
6.3.2 Bicarbonate.....	49
6.3.3 Tampon protéique	50
6.3.4 Tampon hémoglobine.....	51
6.3.5 Principe d'isohydrie	51
7 Acides aminés	52
7.1 Forme zwitterionique	52
7.2 Point isoélectrique	53
7.3 Diagramme de répartition des espèces	54
7.4 Séparation des acides aminés par électrophorèse	54

BUTS PÉDAGOGIQUES:

Dans ce chapitre, vous apprendrez les bases chimiques nécessaires pour

- ▶ définir les acides et les bases, le produit ionique de l'eau, les notions de pH et de pOH.
- ▶ savoir reconnaître les acides et les bases forts (notion de pK).
- ▶ savoir calculer le pH (et pOH) d'une solution d'acide, de base, de sel ou de polyacide (H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_3PO_4)
- ▶ savoir calculer la composition d'un mélange tampon.
- ▶ décrire l'importance de la notion de tampon dans les milieux physiologiques et par rapport à l'activité enzymatique.
- ▶ décrire les courbes de titrages d'acides et de bases courants (HCl , $NaOH$, CH_3COOH , NH_3 ...), en liaison avec les travaux pratiques.

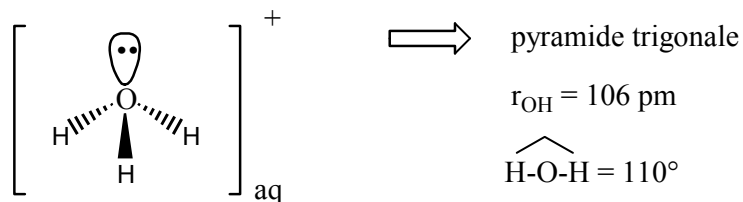
1 Définitions

1.1 Théorie de Brönsted-Lowry sur les acides et les bases en milieu aqueux

Selon la théorie de Brönsted-Lowry sur les acides et les bases en milieu aqueux, une réaction acido-basique est une réaction d'échanges de protons.

Un acide de Brönsted donne un proton
Une base Brönsted accepte un proton

Dans l'eau, le proton H^+ interagit avec une paire d'électrons libres de l'atome d'oxygène et l'ion H_3O^+ résultant est appelé ion hydronium. Celui-ci est lui même hydraté.



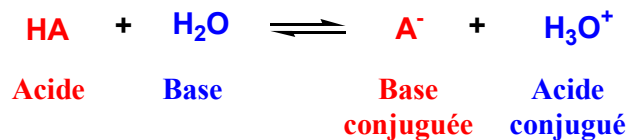
Comme tout échange, une réaction acido-basique nécessite la participation de deux partenaires

- Dans l'eau, l'un de ces partenaires est souvent la molécule d'eau qui peut accepter ou donner un proton

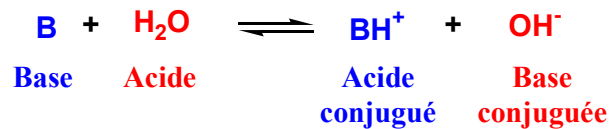
- Lorsqu'un acide a donné son proton, la particule résultante peut accepter un proton. Elle est donc une base (base conjuguée).

- Lorsqu'une base a accepté un proton, la particule résultante peut donner un proton. Elle est donc un acide (acide conjugué).

* Ainsi, à tout acide HA correspond une base conjuguée A⁻. Ils forment un couple acido-basique noté HA/A⁻.



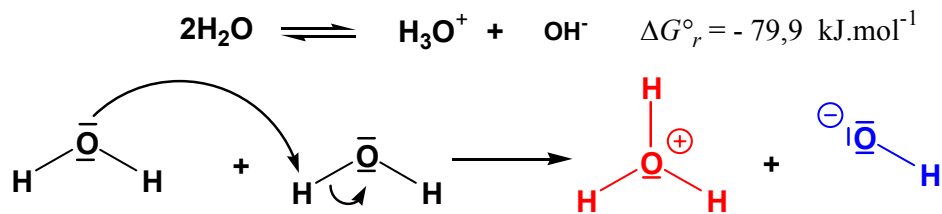
* Réciproquement, à toute base B correspond un acide conjugué BH⁺ (couple noté BH⁺/B) :



2 Produit ionique, notion de pH

2.1 Produit ionique

Dans l'eau pure, une petite partie des molécules d'eau sont ionisées, ceci provoquant une légère conduction du courant. Environ deux molécules d'eau sur 10⁹ sont dissociées (autoprotolyse de l'eau).



Remarque : une substance se comportant à la fois comme un acide et comme une base est appelée amphotère (ou ampholyte).

Pour cette réaction, la constante d'équilibre est

$$K_{\text{éq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

La concentration en H_2O peut être considérée comme constante ($\text{H}_2\text{O} = 55,5 \text{ M}$) dans les solutions diluées et son activité fixée à 1, donc :

$$K_i = K_{\text{éq}}\cdot[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{OH}^-]$$

Calcul : Pour 1 l d'eau avec une masse spécifique de 1 g/ml, le nombre de moles d'eau est égal à la masse (1000 g) divisée par la masse moléculaire de l'eau (18,0153 g.mol⁻¹), d'où une molarité de 55,5 M.

K_i dépend de la température et est appelé produit ionique de l'eau.

$$\text{A } 25 \text{ }^\circ\text{C (298 K), } K_i = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \Rightarrow K_i = 1,00\cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

Ainsi dans l'eau pure, les concentrations en ions H_3O^+ et OH^- sont les mêmes.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_i} = 1,0\cdot 10^{-7} \text{ M}$$

2.2 Notion de pH pour les solutions diluées

Il s'agit d'une notion introduite par le chimiste danois Soerensen, permettant de caractériser l'acidité d'une solution. Par définition, le pH d'une solution est donné par la relation :

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{ou inversement :} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

En toute rigueur, $\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$, mais dans les cas énumérés, l'activité de l'ion H_3O^+ sera assimilée à sa concentration

p est l'opérateur de puissance, un opérateur très utilisé en chimie :

$$p = -\log_{10}$$

L'intérêt de cette notion, définissant une échelle logarithmique, est de faire manipuler des nombres simples pour caractériser l'acidité d'une solution, au lieu de nombres affectés de puissances de 10.

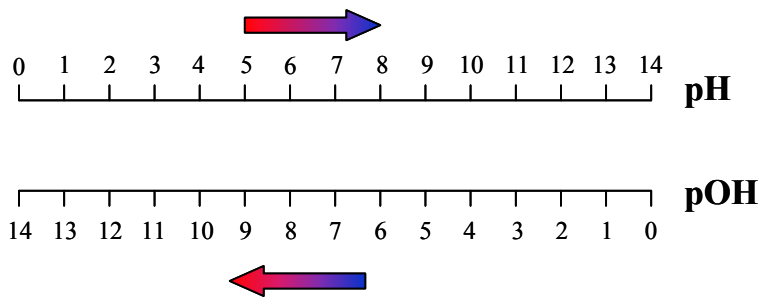
En suivant le même raisonnement, la concentration en ions OH^- est exprimée par le pOH

$$\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-] \quad \text{ou inversement :} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

D'après la relation du produit ionique de l'eau ($K_i = 10^{-14} \text{ M}^2$ à 298 K)

$$\text{pOH} + \text{pH} = \text{p}K_i = 14 \quad \text{à} \quad 298 \text{ K}$$

Si la concentration en $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente, la concentration en $[\text{OH}^-]$ diminue de telle sorte que le produit ionique de l'eau reste constant. Le pH et le pOH des solutions diluées sont généralement compris entre 0 et 14.



2.3 Echelle de pH

Remarque : le pH d'une solution dépend de la concentration des protons dissociés, et non pas de toute la concentration en acide dans une solution.

⇒ Pour l'eau pure, les concentrations en $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont égales,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M à } 298 \text{ K}$$

pH = pOH = 7, la solution est **neutre**

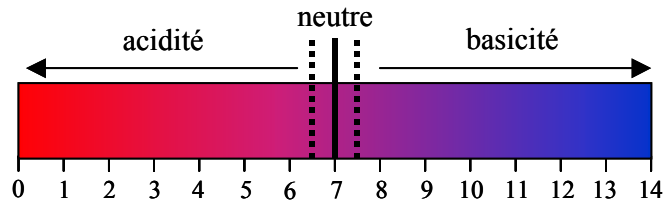
⇒ Dans une solution d'acide il existe un excès de protons, $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

pH < 7 et **pOH > 7**, la solution est **acide**

⇒ A l'inverse, dans une solution de base, il existe un défaut de protons, $[H_3O^+] < [OH^-]$

pH > 7 et **pOH < 7**, la solution est **basique**

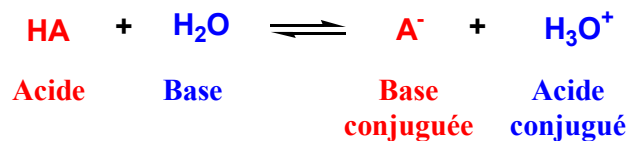
Ceci peut être reproduit sur une échelle de pH :



3 Calcul du pH et pOH d'acides et de bases

3.1 Forces des acides et des bases : pK_a et pK_b

Pour un acide HA, l'équilibre :



est caractérisé par une constante K_a , appelée constante d'acidité :

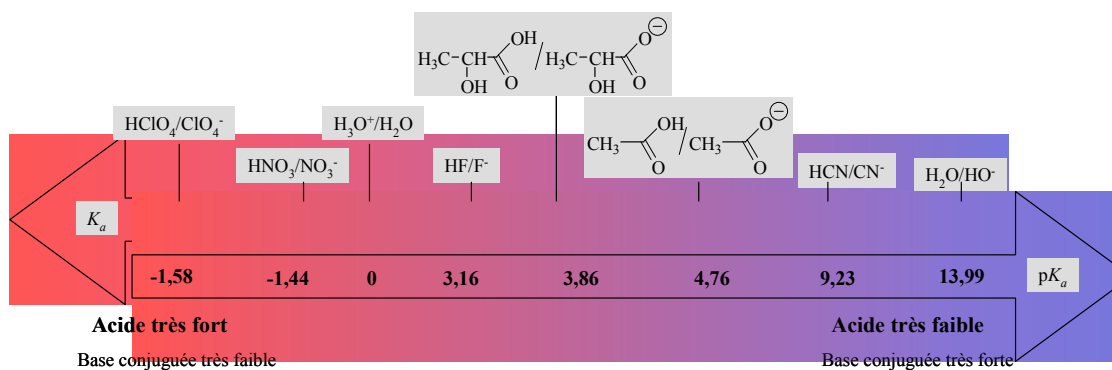
$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = e^{-\frac{\Delta G_{diss}}{RT}}$$

Plus l'équilibre est déplacé à droite, plus l'acide est fort. Ainsi, K_a (ou pK_a) est une mesure directe de la force de l'acide.

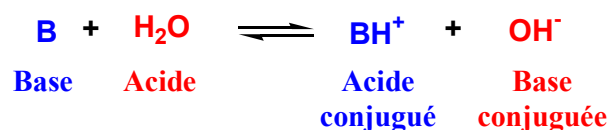
$$\mathbf{pK_a = -\log K_a}$$

Note 1: Pour éviter l'utilisation des constantes d'acidité K_a qui font intervenir des puissances de 10, le couple HA/A^- est caractérisé par son pK_a .

Note 2: plus l'acide est fort, plus K_a est grand donc pK_a petit.



De même, pour une base B, l'équilibre :

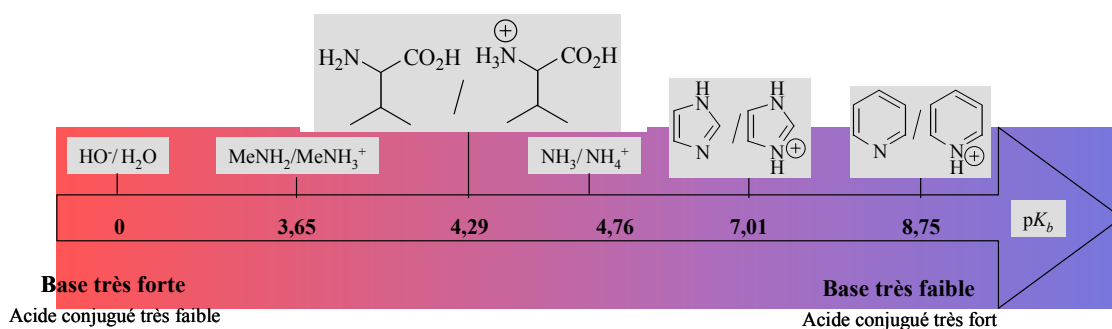


est caractérisé par une constante K_b , appelée constante de protonation d'une base:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

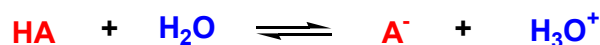
Plus l'équilibre est déplacé à droite, plus la base est forte, et ainsi K_b (ou pK_b) est une mesure directe de la force d'une base.

$$pK_b = -\log K_b$$



Relation entre le pK_a et le pK_b :

Pour un couple d'acide et de base conjugués :



on a :

$$K_a(\text{HA}) \cdot K_b(\text{A}^-) = K_i = 10^{-14} \text{ à } 298 \text{ K}$$

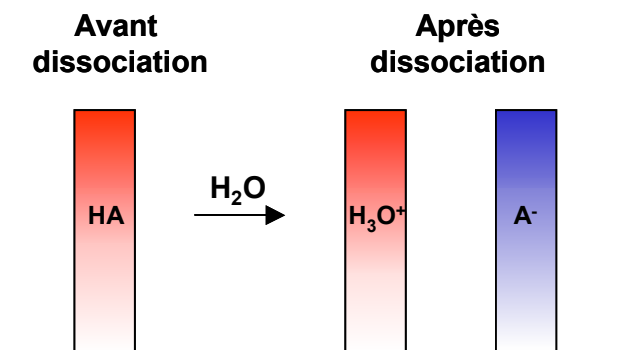
$$\text{ou } \text{p}K_a(\text{HA}) + \text{p}K_b(\text{A}^-) = 14$$

Plus la base conjuguée A^- a tendance à accepter un proton, plus elle est forte et plus la valeur de $\text{p}K_a$ de HA est grande.

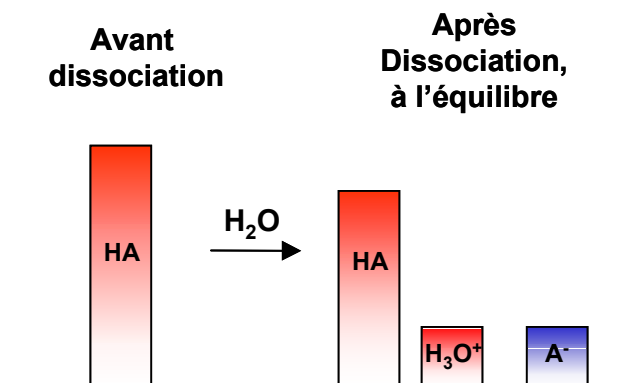
Plus l'acide conjugué BH^+ a tendance à céder un proton à OH^- , plus il est fort et plus la valeur de $\text{p}K_b$ est grand.

3.2 Acides et bases forts et faibles

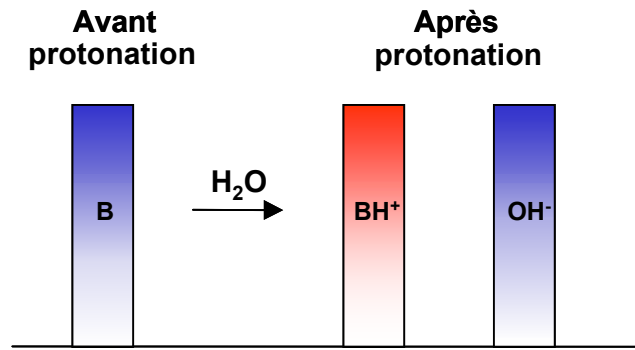
Un acide plus fort que H_3O^+ est appelé acide **fort**, sa dissociation dans l'eau est totale et $\text{p}K_a \leq 0$.



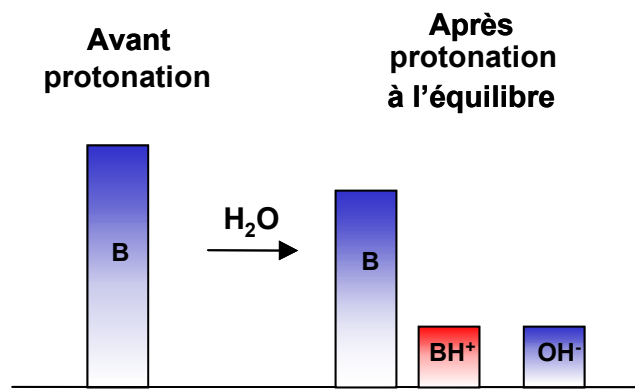
Un acide qui n'est que partiellement dissocié dans l'eau est dit **faible** et son $\text{p}K_a$ est >0



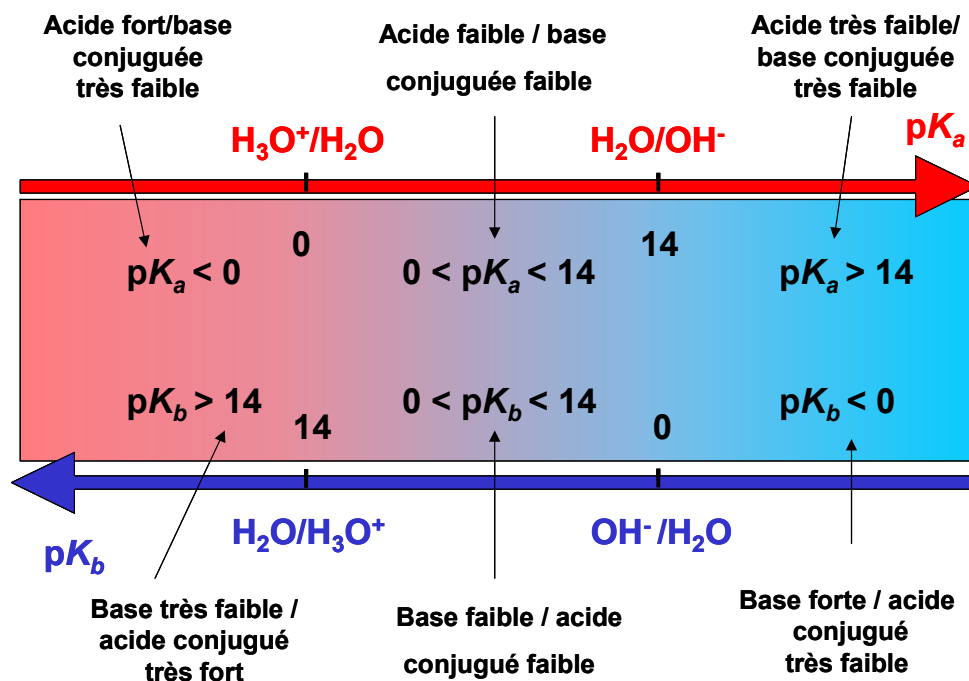
Une base est forte si sa protonation est totale et son $\text{p}K_b$ est ≤ 0



Une base qui n'est que partiellement protonée est dite **faible** et son pK_b est > 0 .



En résumé :



3.3 Nivellement par le solvant et échelle de pK_a

L'acide le plus fort existant dans l'eau est H_3O^+ . Tout acide plus fort réagit avec H_2O pour former H_3O^+ . Ainsi, dans le cas de l'acide chlorhydrique, HCl est totalement dissocié dans l'eau pour donner les ions H_3O^+ , ce qui revient à un nivellement de l'acidité par le solvant.



De la même façon, la base la plus forte dans l'eau est OH^- , toute base plus forte réagit avec H_2O pour former OH^- . Dans ces conditions, une base forte telle que NH_2^- est totalement remplacée par OH^- en milieu aqueux. On parle alors de nivellement de la basicité par le solvant.

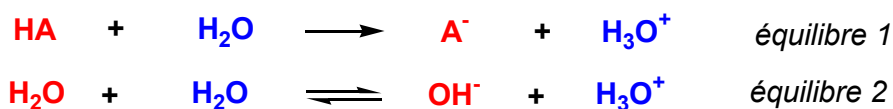


3.4 Calculs de pH et de pOH

3.4.1 Acide fort

Rappel : un acide fort HA est totalement dissocié ($pK_a \leq 0$, $\Delta G_{\text{diss}} \ll 0$)

Il faut tenir compte des deux équations suivantes :



Note : l'introduction de l'acide fort HA dans l'eau déplace l'équilibre 2 vers la gauche !

Soit $[HA]_0$ la concentration en acide fort initialement introduite dans la solution aqueuse.

Cas ① $[HA]_0 > 10^{-7} \text{ M}$: les ions H_3O^+ en solution proviennent essentiellement de la dissociation de HA.

$$pH = -\log [HA]_0$$

Cas ② $[HA]_0 < 10^{-7} \text{ M}$: on ne peut négliger l'autodissociation de l'eau.

$$\text{pH} = -\log ([\text{HA}]_0 + 10^{-7})$$

Domaine de validité

$$\text{pH} \leq 6,5$$

Comparons la validité des calculs.

Remarque : mauvaise application de ①

Soit $[\text{HCl}] = 10^{-9}$ M. La formule $\text{pH} = -\log [\text{HA}]_0 = -\log 10^{-9}$ donne un pH basique de 9 !

En fait, la dissociation totale de l'acide fort HA dans l'eau produit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9}$ M alors que l'eau pure en contient déjà $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$ M. Le pH correct est 6,99

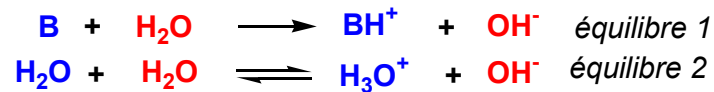
Valeurs de pH obtenues selon les différentes méthodes

[H ₃ O ⁺]	pH			ΔpH %
	pH = -log [HA] ₀	pH = -log ([HA] ₀ + 10 ⁻⁷)	Formule exacte	
10 ⁻¹	1,000	1.000	1,000	0,0
10 ⁻²	2,000	2.000	2,000	0,0
10 ⁻³	3,000	3.000	3,000	0,0
10 ⁻⁴	4,000	4.000	4,000	0,0
10 ⁻⁵	5,000	4.996	5,000	0,0
5·10 ⁻⁶	5,301	5.292	5,301	0,0
10 ⁻⁶	6,000	5.959	5,996	0,1
8·10 ⁻⁷	6,097	6.046	6,090	0,1
6·10 ⁻⁷	6,222	6.155	6,210	0,2
5·10 ⁻⁷	6,301	6.222	6,285	0,3
4·10 ⁻⁷	6,398	6.301	6,373	0,4
3·10 ⁻⁷	6,523	6.398	6,481	0,6
2·10 ⁻⁷	6,699	6.523	6,617	1,2
10 ⁻⁷	7,000	6.699	6,791	3,1
5·10 ⁻⁸	7,301	6.824	6,893	5,9
10 ⁻⁸	8,000	6.959	6,978	14,6
10 ⁻⁹	9,000	6.996	6,998	28,6

3.4.2 Base forte

Rappel : une base forte B est totalement protonée ($pK_b \leq 0$, $\Delta G_{\text{ass}} \ll 0$)

Il faut tenir compte des deux équations suivantes :



Note : l'introduction de la base forte B dans l'eau déplace l'équilibre 2 vers la gauche !

Soit $[B]_0$ la concentration en base forte initialement introduite dans la solution aqueuse.

Cas ① $[B]_0 > 10^{-7} \text{ M}$: on peut admettre que les ions OH^- en solution proviennent exclusivement de l'arrachement d'un proton à H_2O par la base B.

$$\text{pOH} = -\log [B]_0$$

Cas ② $[B]_0 < 10^{-7} \text{ M}$: on ne peut négliger l'autodissociation de l'eau.

$$\text{pOH} = -\log ([B]_0 + 10^{-7})$$

Domaine de validité

$$\text{pOH} \leq 6,5$$

Comparons la validité des calculs.

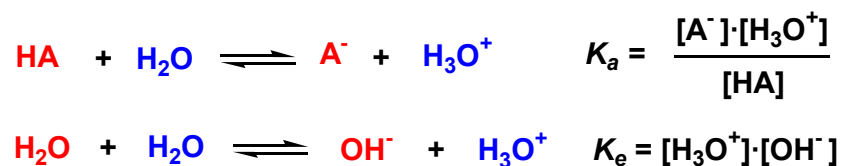
Valeurs de pH obtenues selon les différentes méthodes

[OH ⁻]	pOH			ΔpOH
	pH = -log [B] ₀	pH = -log ([B] ₀ + 10 ⁻⁷)	Formule exacte	%
10 ⁻¹	1,000	1.000	1,000	0,0
10 ⁻²	2,000	2.000	2,000	0,0
10 ⁻³	3,000	3.000	3,000	0,0
10 ⁻⁴	4,000	4.000	4,000	0,0
10 ⁻⁵	5,000	4.996	5,000	0,0
5·10 ⁻⁶	5,301	5.292	5,301	0,0
10 ⁻⁶	6,000	5.959	5,996	0,1
8·10 ⁻⁷	6,097	6.046	6,090	0,1
6·10 ⁻⁷	6,222	6.155	6,210	0,2
5·10 ⁻⁷	6,301	6.222	6,285	0,3
4·10 ⁻⁷	6,398	6.301	6,373	0,4
3·10 ⁻⁷	6,523	6.398	6,481	0,6
2·10 ⁻⁷	6,699	6.523	6,617	1,2
10 ⁻⁷	7,000	6.699	6,791	3,1
5·10 ⁻⁸	7,301	6.824	6,893	5,9
10 ⁻⁸	8,000	6.959	6,978	14,6
10 ⁻⁹	9,000	6.996	6,998	28,6

3.4.3 Acide faible

Rappel : un acide faible HA a un pK_a compris entre 0 et 14 (ΔG^o_{ass} > 0).

Un acide faible est partiellement dissocié dans l'eau. A l'équilibre, les espèces présentes en solution sont HA, A⁻ ainsi que H₃O⁺ et HO⁻ provenant de l'autodissociation de l'eau. Il faut tenir compte des deux équilibres suivants :



Le calcul de la concentration H₃O⁺ peut être complexe, mais des approximations sont souvent utilisées:

- si l'acide est *assez concentré* ($> 10^{-6}$ M) pour négliger *l'autodissociation de l'eau*
- si l'acide est *suffisamment faible* donc *peu dissocié*

Cas ① : les deux conditions sont réunies, $[HA] \geq 10^{-6}$ M et $pK_a \geq 2$

* Si l'acide n'est pas trop dilué $[HA] > 10^{-6}$ M

Chaque fois qu'une molécule HA se dissocie, elle fournit un ion H_3O^+ et un ion A^- :

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

$$\begin{array}{l} [H_3O^+] = x \\ [A^-] = x \\ [HA] = [HA]_0 - x \end{array} \quad \Longrightarrow \quad K_a = \frac{x^2}{[HA]_0 - x}$$

* Si l'acide est suffisamment faible ($pK_a \geq 2$), x sera très faible vis à vis de $[HA]_0$.

$$K_a = \frac{x^2}{[HA]_0} \quad \Longrightarrow \quad x = [H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot [HA]_0}$$

$$\Longrightarrow \quad pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log [HA]_0)$$

$[HA]_0$ est la concentration analytique (ou totale) de l'acide

Cas ② : $[HA] < 10^{-6}$ M^{et/ou} $pK_a < 2$

Lorsque l'une ou les deux conditions définies au paragraphe précédent ne sont plus respectées, il faut tenir compte du calcul complet sans approximation.

Domaine de validité :

$$pH \leq 6,5$$

$$pH \leq pK_a - 1 \quad (pK_a \geq pH + 1)$$

La concentration en ions OH^- est négligeable devant celle des ions H_3O^+ s'il y a un facteur 10 entre le rapport des concentrations ($[OH^-] \ll [H_3O^+]$).

$$\Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} \geq 10 \quad \text{or} \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10 \cdot K_e \quad \text{donc} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10^{-13} \text{ M}^2$$

$$\text{d'où} \quad \mathbf{pH \leq 6,5}$$

La concentration en ions A⁻ est négligeable devant celle des ions HA s'il y a un facteur 10 entre le rapport des concentrations :

$$\Rightarrow \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \geq 10 \equiv \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \leq 10^{-1}$$

$$\text{or} \quad K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \leq 10^{-1}$$

$$\text{d'où} \quad \mathbf{pK_a \geq pH + 1}$$

$$\equiv$$

$$\mathbf{pH \leq pK_a - 1}$$

Comparons la validité des calculs avec les formules des cas (1) et (2) :

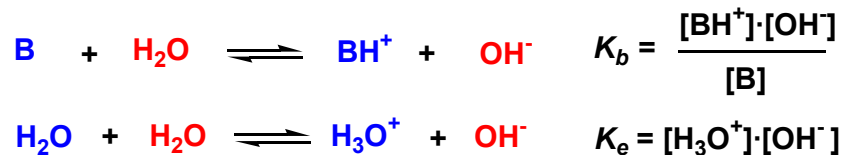
Cas de l'acide acétique ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$)

[HA] ₀	pH		ΔpH %
	Cas ①	Cas ②	
10 ⁻¹	2.88	2.88	0,1
10 ⁻²	3.39	3.38	0,3
10 ⁻³	3.91	3.88	0,7
10 ⁻⁴	4.47	4.38	2,0
10 ⁻⁵	5.15	4.88	5,2
10 ⁻⁶	6.02	5.38	10,7
10 ⁻⁷	7.00	5.88	16,0
10 ⁻⁸	8.00	6.38	20,3
10 ⁻⁹	9.00	6.88	23,6

3.4.4 Base faible

Rappel : une base faible B a un pK_b compris entre 0 et 14 ($\Delta G^\circ_{\text{diss}} > 0$).

Une base faible est partiellement protonée dans l'eau. A l'équilibre, les espèces présentes en solution sont alors B, BH^+ ainsi que H_3O^+ et OH^- provenant de l'autodissociation de l'eau. Il faut tenir compte des deux équilibres suivants :



Le calcul de la concentration OH^- peut être complexe, mais des approximations sont souvent utilisées :

- Si la base est assez concentrée ($\geq 10^{-6}$) pour *négliger l'autodissociation de l'eau*
- Si la base est *suffisamment faible* pour être *peu protonée* ($pK_b \geq 2$). On peut envisager deux cas selon que ces conditions sont réunies ou non.

Cas ① : les deux conditions sont réunies, $[B] \geq 10^{-6} \text{ M}$ et $pK_b \geq 2$

* Si la base n'est pas trop diluée $[B] > 10^{-6} \text{ M}$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Chaque fois qu'une molécule B se protonne, elle fournit un ion OH^- et un ion BH^+ , ce qui peut être noté :

$$\begin{array}{l}
 [\text{OH}^-] = x \\
 [\text{BH}^+] = x \\
 [\text{B}] = [\text{B}]_0 - x
 \end{array}
 \quad \Longrightarrow \quad
 K_b = \frac{x^2}{[\text{B}]_0 - x}$$

* Si la base est suffisamment faible ($pK_b > 2$), x sera très faible vis à vis de $[B]_0$.

$$K_b = \frac{x^2}{[B]_0} \quad \Longrightarrow \quad x = [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot [B]_0}$$

$$\Longrightarrow \quad pOH = \frac{1}{2} (pK_b - \log [B]_0)$$

$[B]_0$ est la concentration analytique (ou totale) de la base

Cas ② : $pK_b < 2$ et/ou $[B] < 10^{-6}$ M

Lorsque l'une ou les deux conditions définies au paragraphe précédent ne sont plus respectées, il faut tenir compte du calcul complet sans approximation.

Domaine de validité :

$$pOH \leq 6,5$$

$$pOH \geq pK_b - 1 \quad (pK_b \leq pOH + 1)$$

La concentration en ions H_3O^+ est négligeable devant celle des ions OH^- s'il y a un facteur 10 entre le rapport des concentrations ($[H_3O^+] \ll [OH^-]$)

$$\Longrightarrow \quad \frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} \geq 10 \quad \text{or} \quad K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$\Longrightarrow \quad [OH^-]^2 \geq 10 \cdot K_e \quad \text{donc} \quad [OH^-]^2 \geq 10^{-13} \text{ M}^2$$

$$\text{d'où} \quad pOH \leq 6,5 \quad (pH \geq 7,5)$$

La concentration en ions BH^+ est négligeable devant celle des ions B s'il y a un facteur 10 entre le rapport des concentrations :

$$\Rightarrow \frac{[B]}{[BH^+]} \geq 10 \equiv \frac{[BH^+]}{[B]} \leq 10^{-1}$$

$$\text{or } K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \Rightarrow \frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{K_b}{[OH^-]} \leq 10^{-1}$$

$$\text{d'où } pK_b \geq pOH + 1$$

$$\equiv$$

$$pOH \leq pK_b - 1$$

Comparons la validité des calculs avec les formules des cas (1) et (2) :

Cas de l'acétate de sodium ($K_a = 1.74 \cdot 10^{-5}$)

[B] ₀	pOH		ΔpOH %
	Cas ①	Cas ②	
10 ⁻¹	2.88	2.88	0,1
10 ⁻²	3.39	3.38	0,3
10 ⁻³	3.91	3.88	0,7
10 ⁻⁴	4.47	4.38	2,0
10 ⁻⁵	5.15	4.88	5,2
10 ⁻⁶	6.02	5.38	10,7
10 ⁻⁷	7.00	5.88	16,0
10 ⁻⁸	8.00	6.38	20,3
10 ⁻⁹	9.00	6.88	23,6

4 Effet tampon

4.1 Utilité

Le pH du sang humain doit être fixé dans un domaine relativement étroit autour de pH = 7,4 (7,35-7,45) afin d'assurer la survie cellulaire. Il peut être maintenu dans ces limites grâce à des *systèmes tampon* faisant intervenir des carbonates, des phosphates ou des protéines plasmatiques par exemple.

Le pouvoir tampon du sang, indépendamment de son rôle dans le métabolisme, va intervenir, par exemple, pour minimiser les conséquences d'une ingestion accidentelle d'acide.

4.2 Définition

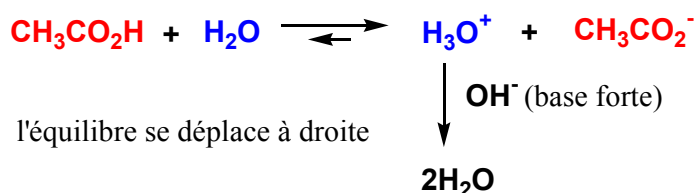
Une solution tampon est une solution capable d'absorber une certaine quantité d'acide ou de base sans entraîner une forte variation de pH.

Une solution tampon est un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée (*acide faible en solution*) ou de base faible et de son acide conjugué (*base faible en solution*). Il existe une large gamme de solutions tampon.

Cas d'une solution tampon d'acide faible

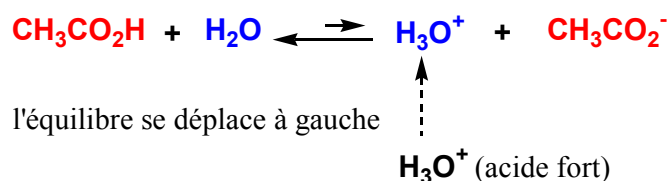
Si une base forte est ajoutée dans la solution tampon, les ions OH^- libérés sont captés par l'acide de la solution tampon pour former sa base faible conjuguée \Rightarrow *faible hausse du pH*.

Dans le cas du tampon acétique :



Si un acide fort est ajouté dans la solution tampon, les ions H_3O^+ sont captés par la base de la solution tampon pour former son acide faible conjugué \Rightarrow *faible diminution du pH*.

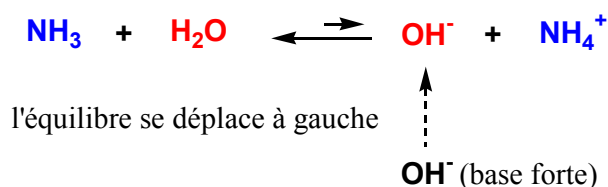
Dans le cas du tampon acétique :



Cas d'une solution tampon de base faible

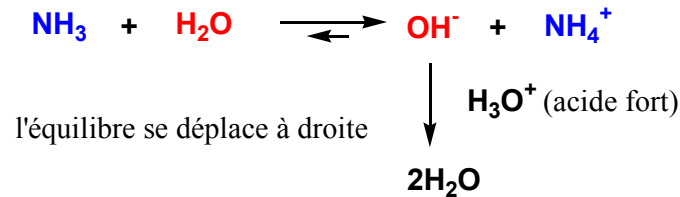
Si une base forte est ajoutée dans la solution tampon, les ions OH^- libérés sont captés par l'acide de la solution tampon pour former sa base faible conjuguée \Rightarrow *faible hausse du pH*.

Dans le cas du tampon ammoniacal :



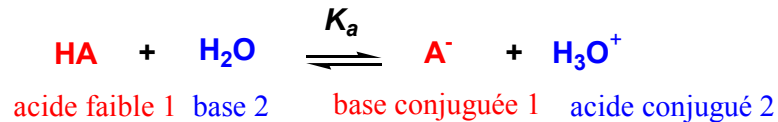
Si un acide fort est ajouté dans la solution tampon, les ions H_3O^+ sont captés par la base de la solution tampon pour former son acide faible conjugué \Rightarrow **faible diminution du pH**.

Dans le cas du tampon ammoniacal :



4.3 Relation d'Henderson-Hasselbalch

Pour une solution tampon contenant un acide faible et sa base conjuguée, le mélange peut être scindé en deux relations faisant intervenir l'acide ou la base.



Lorsqu'une base forte ou un acide fort sont ajoutés à la solution tampon, le pH résultant peut être calculé si les conditions suivantes sont réalisées :

* $\text{p}K_a > 2$ (acide suffisamment faible)

* $0,1 \leq \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \leq 10$ (pouvoir tampon)

alors :

$$\begin{array}{l} [\text{HA}] \approx [\text{HA}]_0 \\ [\text{A}^-] \approx [\text{A}^-]_0 \end{array} \quad \text{donc} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_0}{[\text{HA}]_0}$$

4.4 Calculs de solutions tampon

4.4.1 Efficacité d'une solution tampon

Nous comparons ici des ajouts d'acide ou de base à une solution tampon avec les mêmes ajouts à de l'eau pure.

Soit un litre d'une solution tampon 1 M en acide acétique, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et 0,3 M en acétate de sodium, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$.

* Après ajout de 100 ml de HCl 1 M :

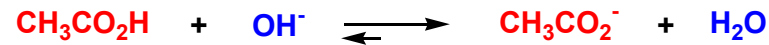


L'équilibre est complètement déplacé vers la droite, donc

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = (1 + 0,1) / 1,1 = 1,0 \text{ M et } [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = (0,3 - 0,1) / 1,1 = 0,18 \text{ M.}$$

$$\text{pH} = 4,76 + \log(0,18 / 1) = 4,02.$$

* Après ajout de 100 ml de NaOH 1 M :



L'équilibre est complètement déplacé vers la droite, donc

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = (1 - 0,1) / 1,1 = 0,82 \text{ M et } [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = (0,3 + 0,1) / 1,1 = 0,36 \text{ M.}$$

$$\text{pH} = 4,76 + \log(0,36 / 0,82) = 4,40.$$

Soit un litre d'eau neutre

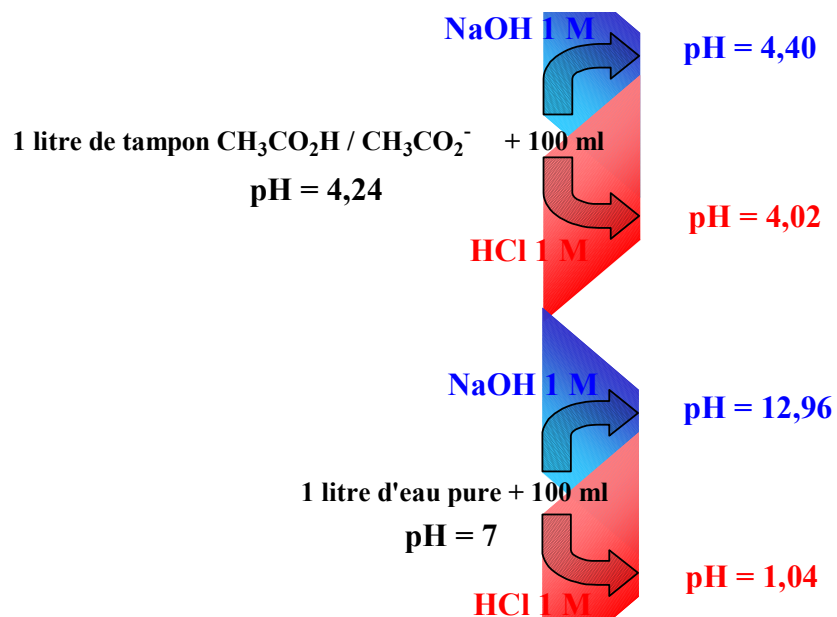
* Après ajout de 100 ml de HCl 1 M :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 / 1,1 = 0,091 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\log(0,091) = 1,04.$$

* Après ajout de 100 ml de NaOH 1 M :

$$[\text{OH}^-] = 1 / 1,1 = 0,091 \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = -\log(0,091) = 1,04 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 1,04 = 12,96.$$

En résumé



4.4.2 Préparation d'une solution tampon de pH donné

Pour préparer une solution tampon acide, il faut choisir un acide dont le pK_a ne diffère pas de plus d'une unité par rapport à la valeur de pH désirée.

La capacité tampon peut être ajustée, par une concentration plus ou moins grande en acide et base conjuguée.

Plus le pouvoir tampon d'une solution est élevé, plus elle peut absorber une grande quantité d'acide ou de base. Lorsque la plus grande partie de l'acide faible a été transformé en sa base conjuguée, la solution tampon devient inefficace.

Le pouvoir tampon est élevé lorsque la quantité de base est au moins égale à 10 % de la quantité d'acide, et si la quantité d'acide est au moins égale à 10 % de la quantité de base :

La zone de pH tampon est comprise entre **$pH = pK_a + 1$ et $pH = pK_a - 1$** . Dans le cas contraire la base ou l'acide s'épuise trop vite.

La dilution influe sur le pouvoir tampon car celui-ci dépend aussi de la quantité totale en acide et base conjuguée

⇒ Plus la dilution est importante, moins le pouvoir tampon est élevé.

5 Titrages

5.1 Définitions et principe

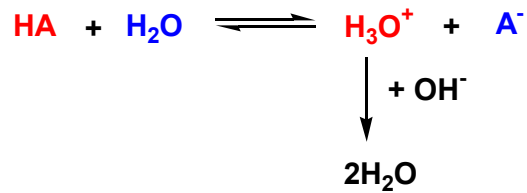
La neutralisation d'un acide (ou d'une base) par une base (ou un acide) donne un sel plus de l'eau :



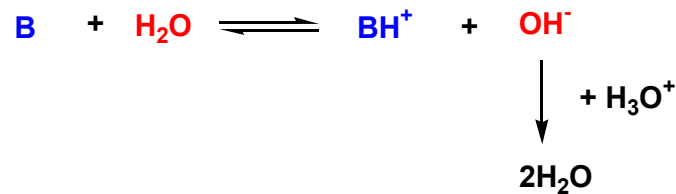
Le titrage acido-basique est une méthode quantitative permettant de déterminer la concentration d'une solution d'acide (ou de base) par réaction avec une solution de base (ou d'acide) étalon, de concentration exactement connue.

Pour garantir une réaction complète, le titrage s'effectue généralement par une solution de base ou d'acide forts. Les réactions impliquées sont les suivantes :

Acide titré par une base forte :



Base titrée par un acide fort :



Le principe consiste à trouver, par l'ajout d'une solution d'acide (ou de base) de concentration connue, le volume nécessaire pour neutraliser un volume précis d'une solution basique (ou d'acide) de concentration inconnue.

Par définition la neutralisation correspond au moment où le nombre de moles d'ions OH^- (ou de H_3O^+) ajouté correspond au nombre de moles d'ions H_3O^+ libéré par l'acide à titrer (ou capté par la base à titrer). C'est le point d'équivalence :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{OH}^-}$$

$$\text{donc : } c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot V_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{OH}^-} \cdot V_{\text{OH}^-}$$

Notes :

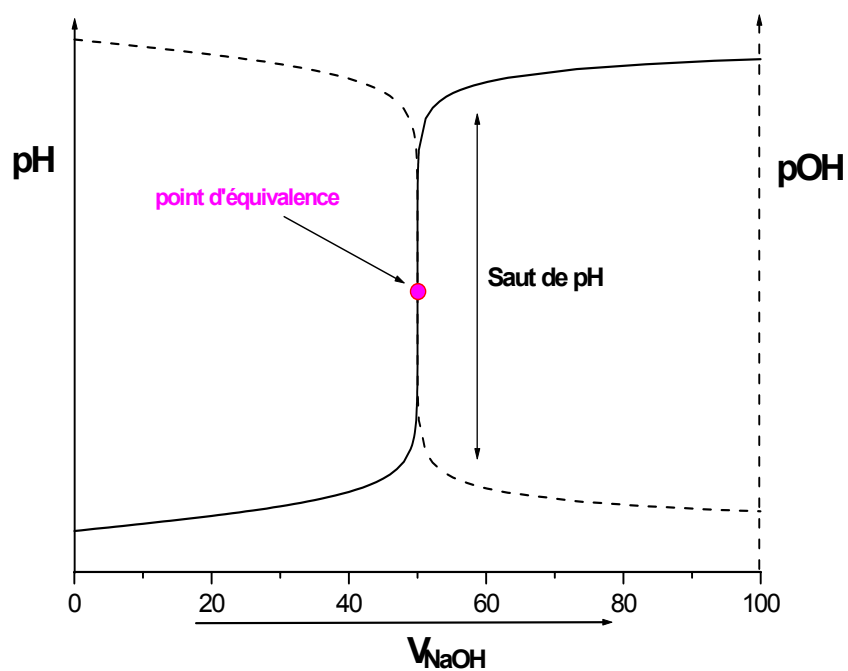
- 1) *Il est important de toujours écrire l'équation de neutralisation, surtout si un polyacide ou une polybase est en jeu.*
- 2) *La solution de titrage doit avoir une concentration exactement connue et la mesure du volume additionné doit être très précise.*

5.2 Etablissement d'une courbe de titrage

La variation de pH en fonction du volume de titrant ajouté constitue une courbe de titrage. Une telle courbe peut être enregistrée en continu (par un potentiomètre automatique) ou établie point par point. Cette courbe est sigmoïdale et présente une importante variation de pH au point d'équivalence, qui permet la détermination de ce dernier.

Titration de 50 ml de HA (acide fort) 0,1000 M par NaOH 0,1000 M

Volume de NaOH		Volume de NaOH entraînant une diminution de $[H_3O^+]$ d'un facteur 10 /ml		
0,1000 M / ml	$[H_3O^+] / M$			
0,00	$1,000 \cdot 10^{-1}$			1,00 13,00
40,91	$1,000 \cdot 10^{-2}$	40,91		2,00 12,00
49,01	$1,000 \cdot 10^{-3}$	8,10		3,00 11,00
49,90	$1,000 \cdot 10^{-4}$	0,89		4,00 10,00
49,99	$1,000 \cdot 10^{-5}$	0,09		5,00 9,00
49,999	$1,000 \cdot 10^{-6}$	0,009		6,00 8,00
50,000	$1,000 \cdot 10^{-7}$	0,001	0,011	7,00 7,00
50,001	$1,000 \cdot 10^{-8}$	0,001		8,00 6,00
50,01	$1,000 \cdot 10^{-9}$	0,009		9,00 5,00
50,1	$1,000 \cdot 10^{-10}$	0,9		10,00 4,00
51,01	$1,000 \cdot 10^{-11}$	0,91		11,00 3,00
61,11	$1,000 \cdot 10^{-12}$	10,10		12,00 2,00



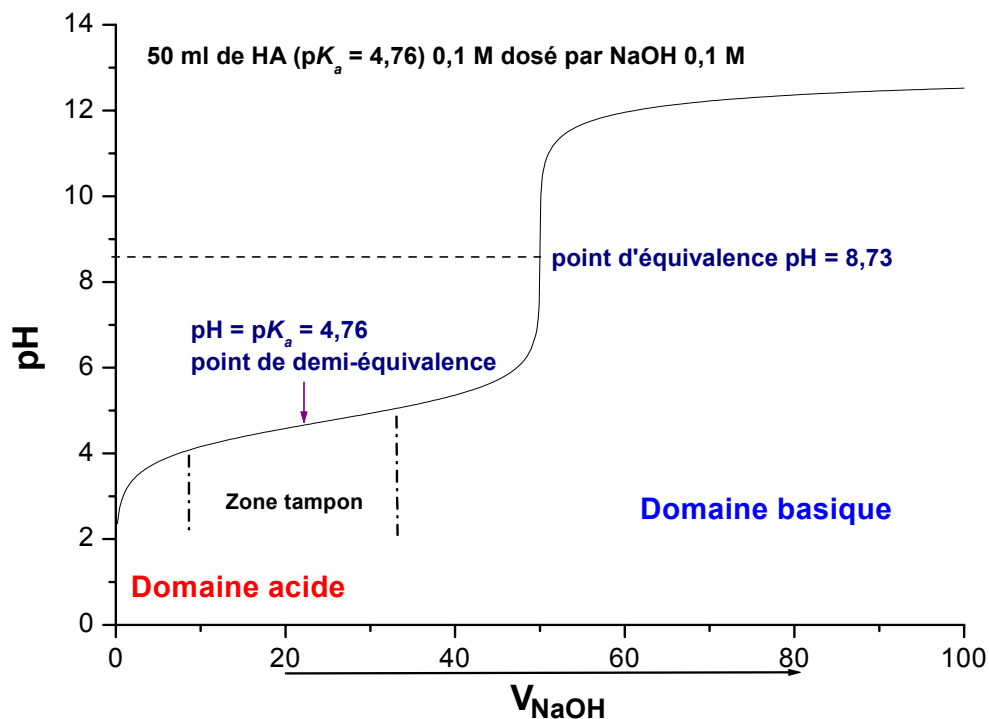
Note : plus l'acide (ou la base) est dilué, plus le saut de pH diminue.

5.3 Point de demi-équivalence (exemple acide faible / base forte)

Lors du titrage d'un acide faible par une base forte ou inversement, on se retrouve dans le cas d'une solution tampon (acide faible / base faible conjuguée). La faible variation de pH lors de l'ajout d'une base forte correspond à un effet tampon.

Le point (ou pH) de demi-équivalence correspond à

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$



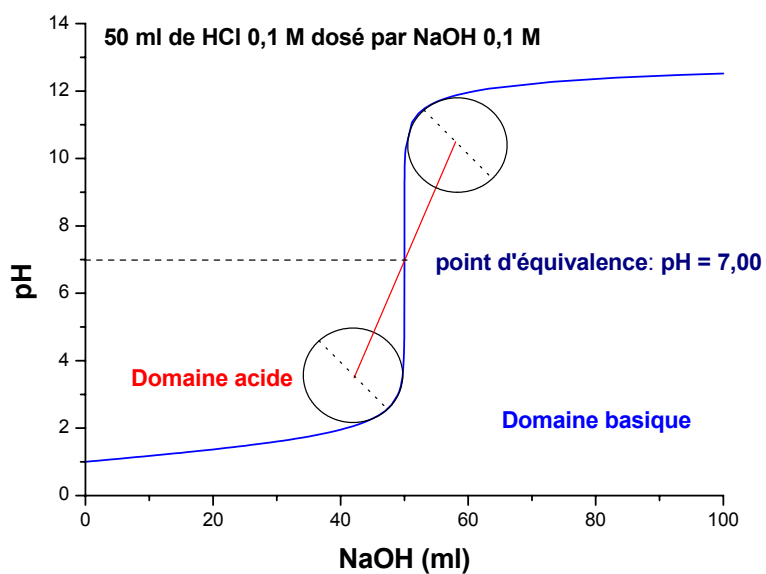
5.4 Détermination du point d'équivalence

a) Méthodes des tangentes

Lors du titrage d'un acide par une base ou d'une base par un acide, le pH de la solution est enregistré en fonction du volume de base ou d'acide ajouté et le point d'équivalence est déterminé à partir du graphe $\text{pH} = V_{\text{titrant}}$ par cette méthode exploitant la presque symétrie des courbes de titrage.

Cette méthode admet que les courbes de titrage sont symétriques, ce qui n'est pas tout à fait le cas en raison de la dilution.

Par exemple, pour le titrage de 25 ml de HCl 0,1 M par NaOH 0,1 M, un acide fort et une base forte, le point d'équivalence est obtenu pour un pH = 7,00.



b) Indicateurs colorés

Une méthode plus simple pour déterminer le point d'équivalence consiste à utiliser un indicateur coloré. C'est un acide (base) faible dont la base (acide) conjugué(e) change de couleur au voisinage de son pK_a . Le domaine de pH dans lequel se produit ce changement de couleur est appelé zone de virage de l'indicateur coloré.

Le changement de couleur provient de l'influence du proton de la forme acide sur la structure de la molécule et par conséquent sur ses propriétés d'absorption de lumière.

Un indicateur coloré est généralement noté HInd (forme acide) et Ind⁻ (forme basique).

L'indicateur en solution participe à un équilibre de transfert de protons :



Les changements de couleur peuvent être généralement perçus pour des rapports de concentration acide / base de :

$$\frac{HInd}{Ind^-} \leq 10 \quad \text{et} \quad \frac{Ind^-}{HInd} \leq 10$$

La limite inférieure de perception correspond donc à

$$pH = pK_a - 1$$

De la même façon, la limite supérieure de perception correspond donc à

$$pH = pK_a + 1$$

La zone de virage d'un indicateur coloré est alors

$$(pK_a - 1) \leq pH \leq (pK_a + 1)$$

Important : pour déterminer avec précision le point d'équivalence lors d'un titrage, il faut qu'il se situe dans la zone de virage d'un indicateur coloré.

Indicateur	Domaine de virage	pK_a	Forme acide	Forme basique
Violet de méthyl	0,0 - 1,6	0,8	jaune	bleu
Bleu de thymol	1,2 - 2,8	1,7	rouge	jaune
	8 - 9,6	8,9	jaune	bleu
Héliantine	3,2 - 4,4	3,4	rouge	jaune
Bleu de bromophénol	3,0 - 4,6	3,9	jaune	Bleu
Vert de bromocrésol	3,8 - 5,4	4,7	jaune	bleu
Rouge de méthyle	4,8 - 6,0	5,0	rouge	jaune
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6	7,1	jaune	bleu
Tournesol	5,0 - 8,0	6,5	rouge	bleu
Rouge de phénol	6,6 - 8,0	7,9	jaune	rouge
Phénolphtaléine	8,0 - 10,0	9,4	incolore	pourpre
Jaune d'alizarine R	10,1 - 12,0	11,2	jaune	rouge
Alizarine	11,0 - 12,4	11,7	rouge	violet

Le bleu de bromothymol correspond parfaitement pour le titrage des acides (ou bases) forts par des bases (ou acides) fortes car le pH du point d'équivalence se situe dans son domaine

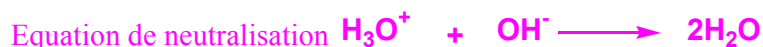
de virage (6,0-7,6). Pour le titrage d'une base faible par un acide fort (pH du point d'équivalence < 7), l'héliantine est indiquée, alors que pour le titrage d'un acide faible par une base forte (pH du point d'équivalence > 7), la phénolphaléine est souvent employée.

5.5 Exemples de dosages acido-basiques simples

5.5.1 Cas d'un dosage acide fort / base forte

Titration de 50 ml de HCl (1) 0,1 M par NaOH (2) 0,1 M.

1) Calcul des pH



* Pour $V_2 = 0$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log (0,1) = 1$$

* Pour $V_2 > 0$

Le pH est imposé par l'acide fort donc $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{ex : } V_2 = 20 \text{ ml} = 0,020 \text{ l} \Rightarrow \text{pH} = -\log (4,3 \cdot 10^{-2}) = 1,37$$

$$n_2 = 0,10 \text{ M} \times 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_1 = (0,10 \text{ M} \times 5 \cdot 10^{-2} \text{ l}) - 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = n_1 / (V_2 + V_1) = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log (4,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}) = 1,37$$

* Pour $V_2 = V_{\text{éq}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \Rightarrow \text{pH} = 7,00$$

$$V_2 = 50 \text{ ml} \text{ donc } n_2 = 0,10 \text{ M} \times 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow n_1 = n_2$$

* Pour $V_2 > V_{\text{éq}}$

Le pH est imposé par la base donc $\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$

$$\text{ex : } V_2 = 70 \text{ ml} = 0,070 \text{ l} \Rightarrow \text{pH} = 12,22$$

$$n_2 = 0,10 \text{ M} \times 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

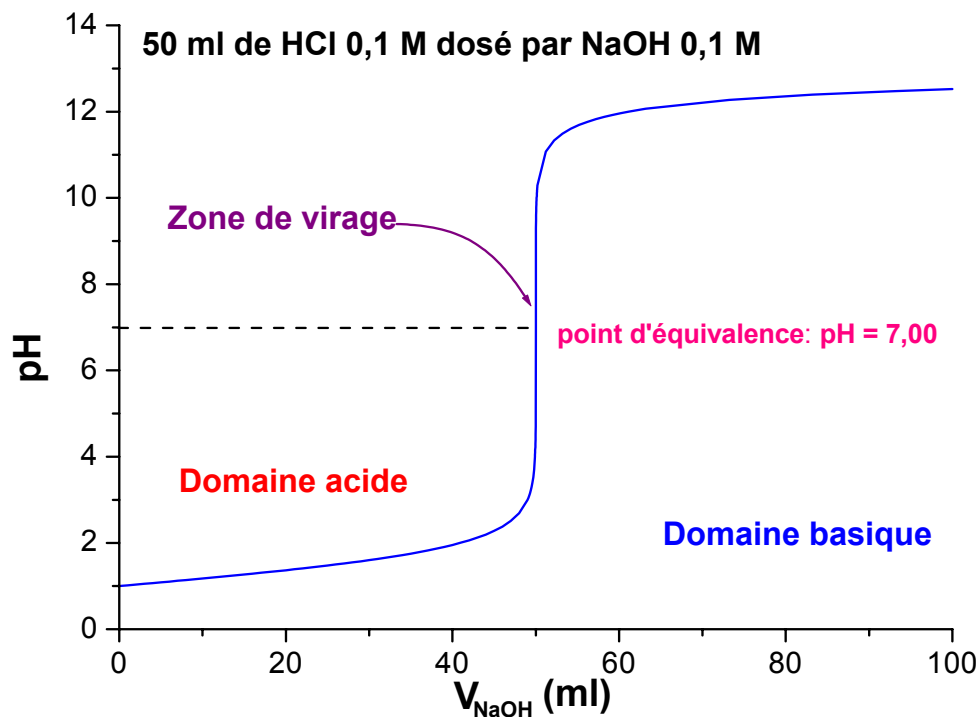
$$\text{En solution, } n_2 = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} (n_1) = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = n_2 / (V_2 + V_1) = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / 0,12 \text{ l} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = -\log (1,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}) = 1,78$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - 1,78 = 12,22$$

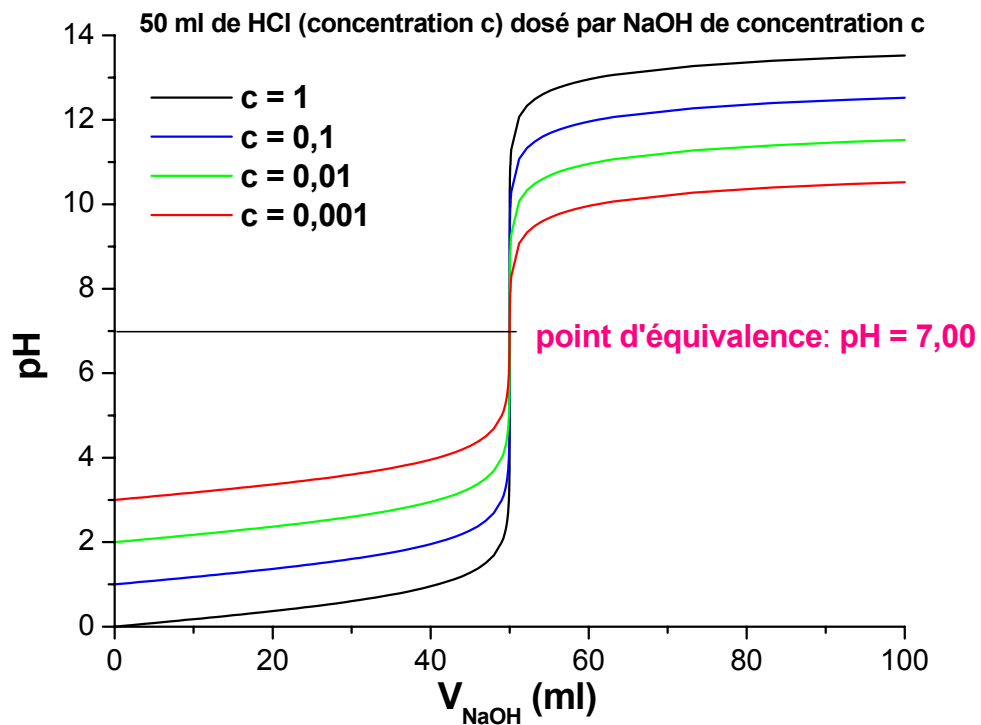
2) Courbe de titrage



3) Remarques

* Les indicateurs colorés : Le changement de couleur doit apparaître au point d'équivalence. Dans ce cas le bleu de bromothymol semble tout indiqué, avec un $\text{p}K_a = 7,1$ soit une zone de virage comprise entre 6,1 et 7,6.

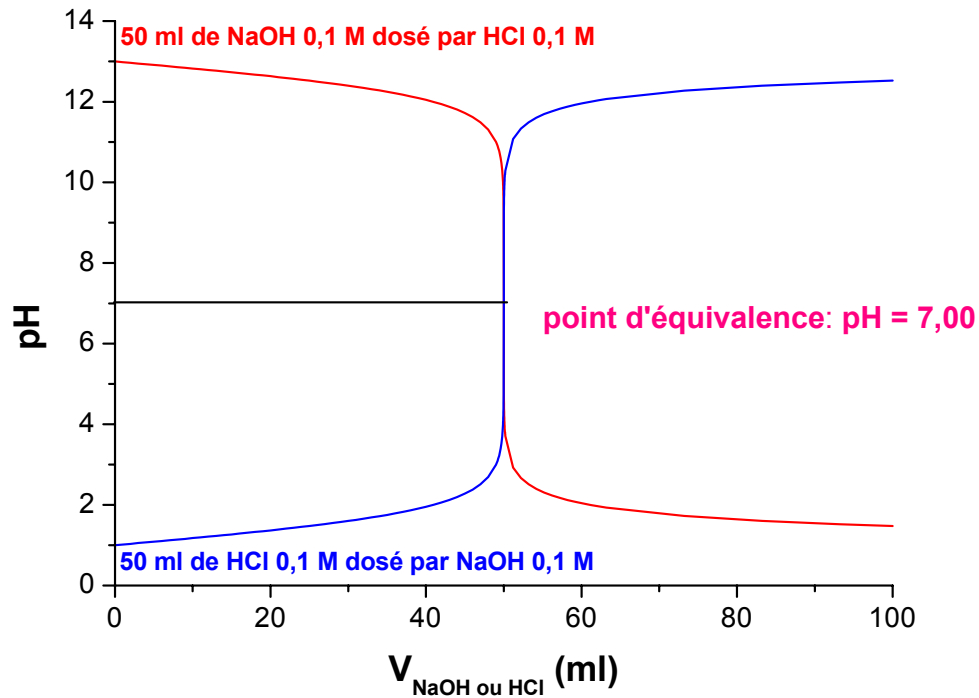
* Influence de la dilution : le point d'équivalence est le même, mais le saut de pH diminue



* Précision du dosage : Elle est d'autant plus grande que les solutions sont concentrées puisque le saut de pH est plus important.

5.5.2 Dosage d'une base forte par un acide fort

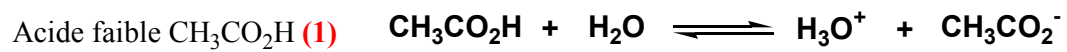
Pour le titrage d'une base forte par un acide fort, le raisonnement est le même que précédemment, les courbes sont symétriques. Les remarques sont les mêmes en ce qui concerne le choix de l'indicateur coloré et l'influence de la dilution.



5.5.3 Cas d'un dosage acide faible / base forte

Titration de 50 ml de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (1) 0,1 M par NaOH (2) 0,1 M.

1) Calcul des pH



* Pour $V_2 = 0$

Le pH est celui d'un acide faible, donc $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}])$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (4,76 - \log (0,1)) = 2,88$$

* Pour $V_{\text{éq}} > V_2 > 0$

Le pH est imposé par l'acide faible qui est progressivement neutralisé par la soude

$$\text{ex : } V_2 = 10 \text{ ml} = 0,010 \text{ l} \Rightarrow \text{pH} = 4,16$$

$$n_2 = 0,10 \text{ M} \cdot 10^{-2} \text{ l} = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = n_2 = 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = n_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} / (V_2 + V_1) = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 5,00 \text{ mol} - 1,00 \text{ mol} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} / (V_2 + V_1) = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 0,25 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{0,25}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4,16$$

* Point de demi-équivalence ($V_2 = 25 \text{ ml}$)

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$$

$$n_2 = n_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a = 4,76$$

* Pour $V_{\text{éq}} = V_2$

L'acide faible est totalement neutralisé. La seule espèce présente est sa base conjuguée qui impose alors son pH. La solution est basique, la source de OH^- est la base faible CH_3CO_2^- qui en se protonant donne en quantité égales $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et OH^- .

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}$$

$$\text{ex : } V_2 = 50 \text{ ml} = 0,050 \text{ l} \Rightarrow \text{pH} = 8,73$$

$$n_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = n_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = n_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} / (V_2 + V_1) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-]^2 = (5,77 \cdot 10^{-10} \times 5 \cdot 10^{-2} \text{ M})^{1/2} = (28,85 \cdot 10^{-12})^{1/2} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 5,37 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = -\log(5,37 \cdot 10^{-6} \text{ M}) = 5,27$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14,00 - 5,27 = 8,73$$

* Pour $V_2 > V_{\text{eq}}$

Le pH est imposé par la base forte donc $\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$

$$\text{ex : } V_2 = 70 \text{ ml} = 0,070 \text{ l} \Rightarrow \text{pH} = 12,22$$

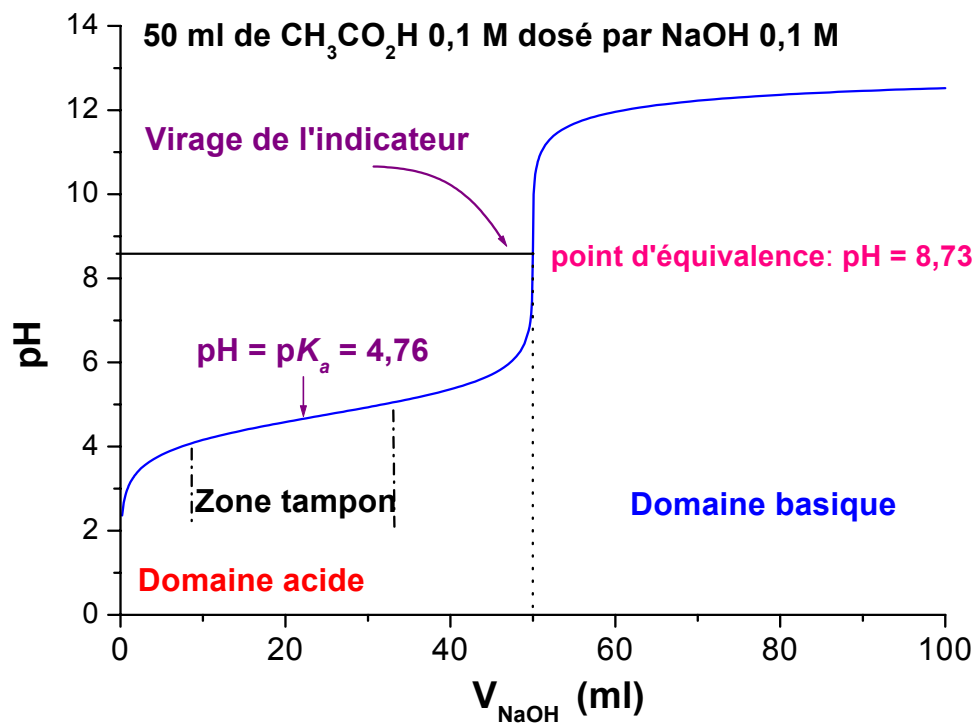
$$n_2 = 0,10 \text{ M} \times 7 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{En solution, } n_2 = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} (n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = n_{\text{OH}^-} / (V_2 + V_1) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 0,12 \text{ l} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = -\log(1,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}) = 1,78 \text{ et } \text{pH} = 14 - 1,78 = 12,22$$

2) Courbe de titrage



3) Remarques

* Si le point d'équivalence est déterminé à l'aide d'un indicateur coloré, celui-ci doit être centré sur $\text{pH} = 8,7$ (typiquement entre 7,7 et 9,7). Une possibilité est la phénolphthaléine (8,2-10,0).

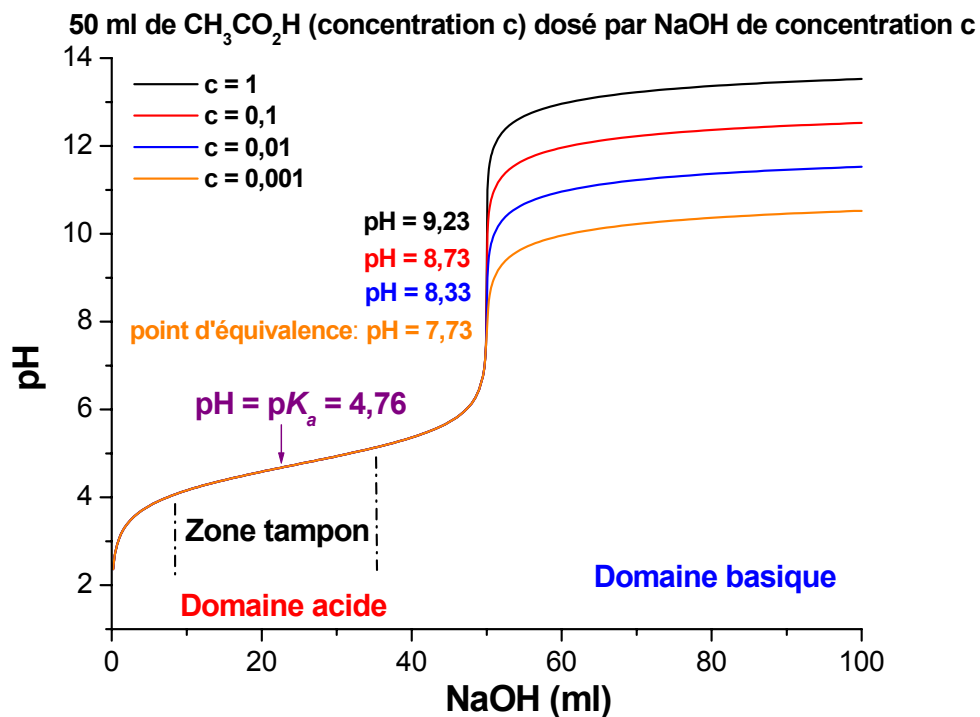
* Influence de la concentration : Le volume de NaOH est inchangé, mais le pH d'équivalence diminue. Plus les solutions sont concentrées, plus le saut de pH est important.

Exemple : Pour des concentrations 1 ; 0,01 et 0,001 M en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et NaOH, le calcul donne à l'équivalence

** $\text{pH} = 9,23$ pour une concentration de 1 M*

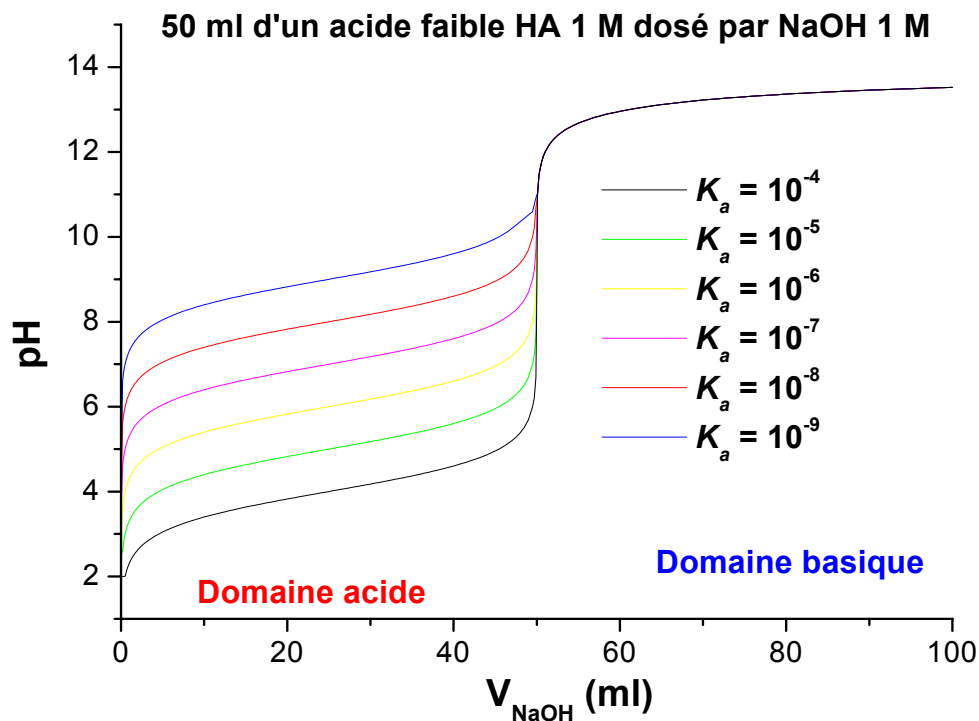
** $\text{pH} = 8,33$ pour une concentration de 0,01 M*

** $\text{pH} = 7,73$ pour une concentration de 0,001 M*



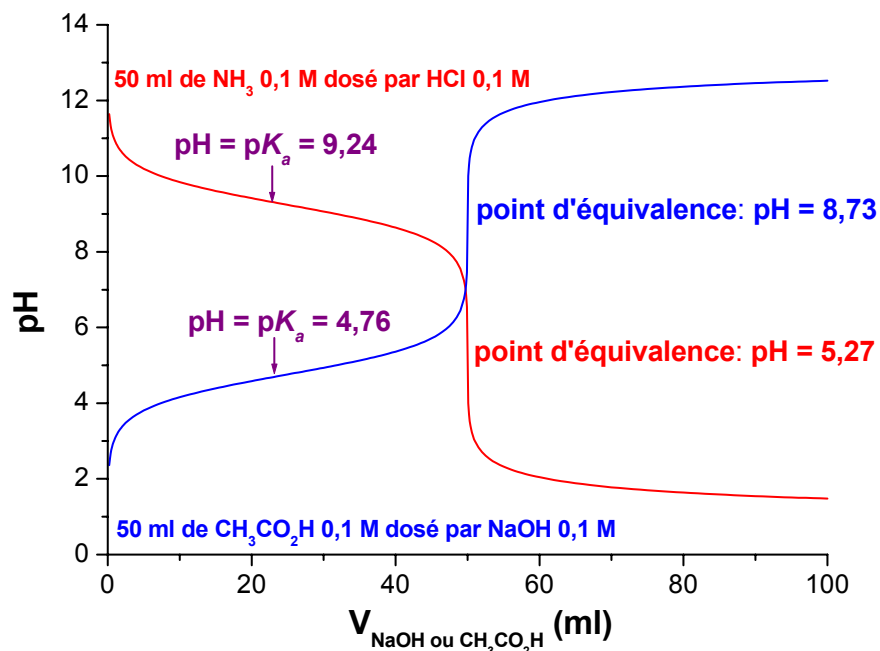
4) Influence du $\text{p}K_a$ sur le saut de pH au point d'équivalence

Au voisinage du point d'équivalence, le saut de pH devient d'autant plus petit que l'acide est plus faible (valeur de $\text{p}K_a$ élevé). La réaction entre l'acide et la base est moins complète si l'acide est plus faible.



5.5.4 Cas d'un dosage base faible / acide fort

Pour le titrage d'une base forte par un acide faible, le raisonnement est le même que précédemment, les courbes sont symétriques. Les remarques sont les mêmes en ce qui concerne le choix de l'indicateur coloré et l'influence de la dilution et du pK_b .



6 Applications

6.1 pH de mélanges d'acides, de bases et de solutions salines

6.1.1 Mélange d'acides

- 1) *Mélange d'acides forts*
- 2) *Mélange d'un acide fort et d'acide faible*
- 3) *Mélange d'acides faibles*

6.1.2 Mélange de bases

- 1) *Mélange de bases fortes*
- 2) *Mélange d'une base forte et une base faible*
- 3) *Mélange de bases faibles*

6.1.3 Solutions de sels

La mise en solution d'un sel se traduit par une dissociation totale en ions solvatés. Les concentrations en anions et cations résultant de cette dissociation sont en rapport avec leurs proportions dans le sel. Ces ions peuvent se comporter comme des acides ou des bases. Le pH de la solution est supérieur à 7 si le sel fournit des ions basiques et inférieur à 7 si ces ions sont acides.

6.1.3.1 Les ions acides

- En solution tous les cations, acides conjugués de bases faibles, se comportent comme des acides, abaissant le pH de la solution (ex : NH_4^+).
- De même, les petits cations métalliques très chargés (2+, 3+) se comportent comme des acides de Lewis dans l'eau, les atomes d'oxygène des molécules d'eau vont partager leurs électrons, et permettre la libération de protons (ex : Fe^{3+}).
- Les quelques anions acides (généralement ceux provenant de polyacides en solution) peuvent libérer un proton dans l'eau. Il s'agit des ions intermédiaires provenant des déprotonations successives de polyacides (ex : H_2PO_4^-).

6.1.3.2 Les ions basiques

- En solution tous les anions, bases conjuguées d'acides faibles, se comportent comme des bases, élevant le pH de la solution (ex : HCO_2^-).
- Les quelques anions provenant de la déprotonation totale de polyacides en solution peuvent accepter un proton dans l'eau. (ex : PO_4^{3-}).
- Aucun cation ne peut être considéré comme un ion basique car la charge positive repousse tout proton.

6.1.3.3 Les ions "neutres"

- En solution les anions, bases conjuguées d'acides forts, sont des bases très faibles et peuvent être considérés comme neutres (ex : ClO_4^-).
- En solution les cations, acides conjugués de bases fortes, sont des acides très faibles et peuvent être considérés comme neutres (ex : Na^+).
- Les cations métalliques de charge +1 ainsi que les métaux des groupes 1 et 2 sont des acides de Lewis très faibles. Ils ne favorisent pas la libération de protons par les molécules d'eau en solution (ex : Ca^{2+}).

Caractère	Cations	Anions
Acide	NH_4^+ , $\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$ Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+}	H_2PO_4^- , HSO_4^- , HCO_3^-
Neutre	K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+	Cl^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^-
Basique	Aucun	CH_3CO_2^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , OH^- , F^-

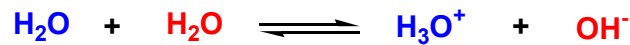
6.1.3.4 Sel ayant deux ions neutres

La mise en solution de chlorure de sodium NaCl (sel formé par réaction de HCl et NaOH) se traduit par une dissociation totale en Na^+ et Cl^- .

Ces ions n'interagissent pas avec l'eau car le cation Na^+ et l'anion Cl^- sont neutres (NaOH est une base forte, HCl un acide fort).



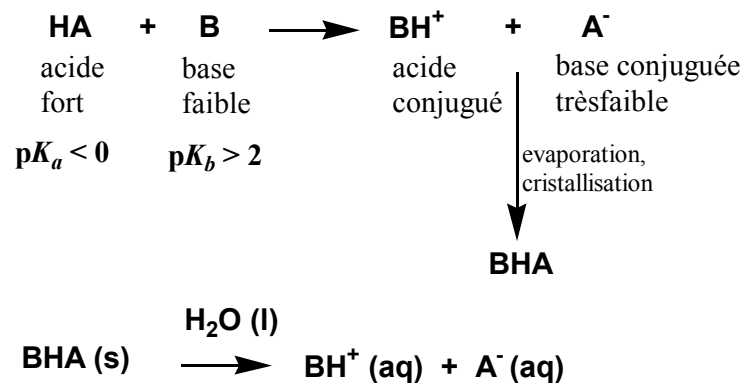
Le pH de la solution de NaCl ne dépend que de l'équilibre d'autodissociation de l'eau :



Le pH d'une solution d'un sel contenant deux ions neutres est égal à 7

6.1.3.5 Sel ayant un ion acide

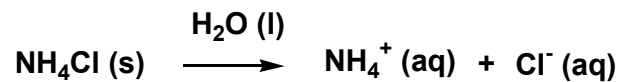
Un tel sel résulte de la réaction :



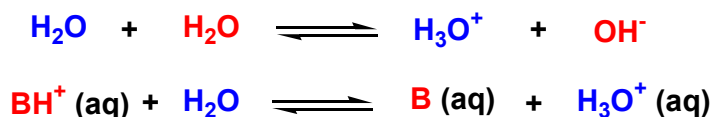
Exemple : La mise en solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl (sel formé par réaction de HCl et NH_3) se traduit par une dissociation totale en NH_4^+ et Cl^- .

Cl^- est un anion neutre (HCl est un acide fort) qui n'interagit pas avec l'eau. NH_4^+ est un cation acide qui interagit avec l'eau pour former H_3O^+ et NH_3 (les ion ammonium sont hydrolysés).

Les espèces en équilibre sont H_2O , H_3O^+ , OH^- , NH_4^+ et Cl^- :



A^- étant un anion neutre, on peut considérer que seuls deux équilibres sont en présence :



Si l'on tient compte des deux approximations habituelles $K_a(\text{BH}^+) \leq 10^{-2}$ et $[\text{sel}] > 10^{-6}$ M, on obtient :

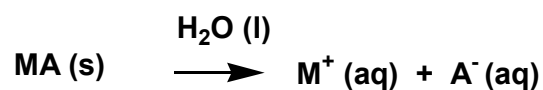
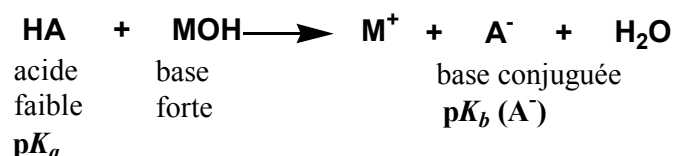
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a(\text{BH}^+) \cdot [\text{BHA}]}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a(\text{BH}^+) + \log [\text{sel}])$$

Le pH d'une solution d'un sel contenant un ion acide est inférieur à 7

6.1.3.6 Sel ayant un ion basique

Un tel sel résulte de la réaction :



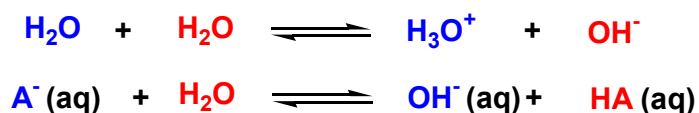
Exemple : La mise en solution d'acétate de sodium $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ (sel formé par réaction de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et NaOH) se traduit par une dissociation totale en CH_3CO_2^- et Na^+ .

Na^+ est un cation neutre (NaOH est une base forte) qui n'interagit pas avec l'eau. CH_3CO_2^- est un anion basique qui interagit avec l'eau pour former $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et OH^- (les ion acétates sont hydrolysés).

Les espèces en équilibre sont H_2O , H_3O^+ , OH^- , CH_3CO_2^- et Na^+ :



Deux équilibres sont en présence :



Si l'on tient compte des deux approximations habituelles $K_a(\text{HA}) \leq 10^{-2}$ et $[\text{sel}] > 10^{-6}$ M, on obtient :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b(\text{A}^-) \cdot [\text{MA}]}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b + \log [\text{sel}])$$

Le pH d'une solution d'un sel contenant un ion basique est supérieur à 7

6.1.3.7 Sel ayant un ion acide et un ion basique

Un tel sel résulte de la réaction :

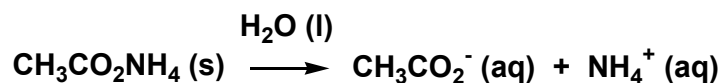


Exemple : La mise en solution d'acétate d'ammonium $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ (sel formé par réaction d'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et d'ammoniac NH_3) se traduit par une dissociation totale en CH_3CO_2^- et NH_4^+ .

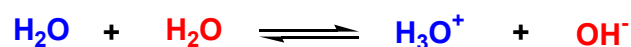
CH_3CO_2^- est un anion basique qui interagit avec l'eau.

NH_4^+ est un cation acide qui interagit avec l'eau.

Les espèces en équilibre sont H_2O , H_3O^+ , OH^- , NH_4^+ , NH_3 , CH_3CO_2^- et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.



Trois équilibres interdépendants sont en présence :



Si l'on tient compte des deux approximations habituelles, on obtient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_e \cdot K_a}{K_b}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + 14 - \text{p}K_b)$$

La valeur de pH est indépendante de la concentration du sel.

Si $K_b > K_a$ ($pK_a > pK_b$), la solution est **basique**

Si $K_a > K_b$ ($pK_b > pK_a$), la solution est **acide**

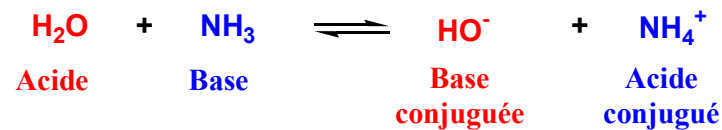
Si $K_a = K_b$ ($pK_b = pK_a$), la solution est **neutre**

6.1.4 Ampholytes

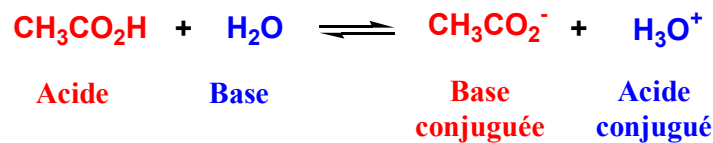
Un **ampholyte** (ou **amphotère**) est un composé chimique pouvant jouer le rôle d'un acide ou d'une base.

- L'eau est un ampholyte. Les deux couples acido-basiques de l'eau sont H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^-

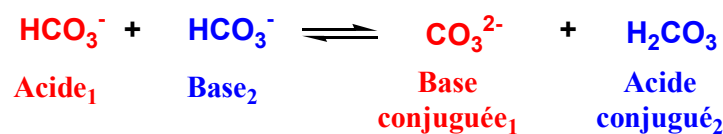
Elle se comporte parfois comme un acide, par exemple :



Et parfois comme une base :



- L'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est également amphotère, il appartient aux deux couples acido-basiques H_2CO_3/HCO_3^- et HCO_3^-/CO_3^{2-} .



Le pH d'un ampholyte est calculé en tenant compte des deux couples acido-basiques selon l'équation :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2})$$

6.2 Polyacides

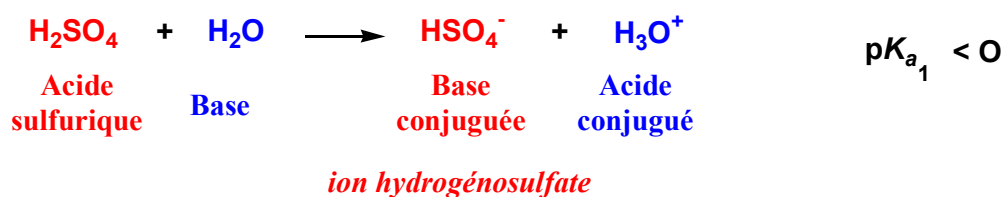
La plupart des acides tels que l'acide chlorhydrique (HCl), ou encore l'acide nitrique (HNO₃), l'acide acétique (CH₃COOH) sont appelés monoacides (ils libèrent une mole d'ions

H_3O^+ par mole d'acide). Ils existe également des diacides comme l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide phtalique $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, l'acide carbonique (H_2CO_3) ou même des triacides tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide citrique $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$... Pour ces polyacides, chaque équilibre de dissociation est caractérisé par une constante d'acidité propre.

6.2.1 Cas de l'acide sulfurique

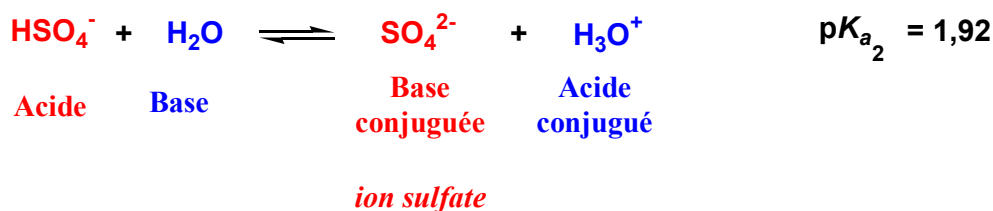
Soit une solution d'acide sulfurique 0,1 M. Quel est son pH ?

La première acidité (dissociation de l'acide sulfurique en ion hydrogènesulfate) est forte ($\text{p}K_{a_1} < 0$) et la deuxième est faible (dissociation de l'ion hydrogènesulfate en ion sulfate) avec $\text{p}K_{a_2} = 1,92$. Deux réactions simultanées sont en présence :

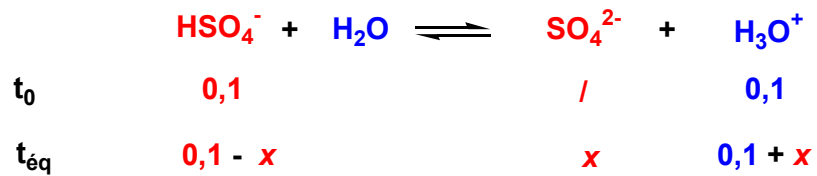


La dissociation totale de 0,1 M d'acide sulfurique libère 0,1 M d'ions H_3O^+ et autant d'ions hydrogènesulfate HSO_4^- :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 0,1 \text{ M}$$



La dissociation des ions hydrogènesulfate HSO_4^- en ions sulfate SO_4^{2-} est partielle, il faut donc tenir compte des concentrations à l'équilibre :



$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{x(0,1 + x)}{(0,1 - x)} = 1,20 \cdot 10^{-2}$$

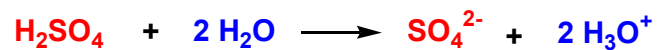
Il faut résoudre l'équation du second degré en x :

$$\begin{aligned}
 x^2 + (K_{a_2} + 0,1)x - 0,1 K_{a_2} &= 0 \\
 x &= 9,5 \cdot 10^{-3}
 \end{aligned}$$

et par conséquent :

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= 0,1 + x = 0,1095 \text{ M} \\
 \text{pH} &= -\log 0,1095 = 0,96
 \end{aligned}$$

Rem : si l'on avait considéré la dissociation totale de l'acide sulfurique selon l'équation



on aurait alors appliqué la formule $\text{pH} = -\log(0,2) = 0,7$ ce qui est faux ! Il faut tenir compte du fait que seule la première acidité est forte

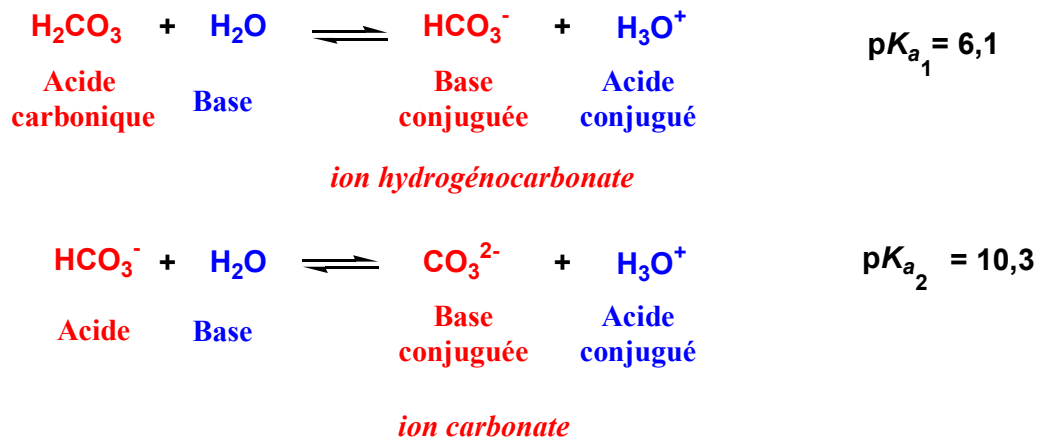
6.2.2 Cas de l'acide carbonique

L'acide carbonique, de formule brute H_2CO_3 correspond à une solution aqueuse du dioxyde de carbone CO_2 .

L'acide carbonique en solution aqueuse est instable



Les deux acidités sont faibles :



Quel est le pH d'une solution d'acide carbonique?

L'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est un ampholyte donc

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) = \frac{6,1 + 10,3}{2} = 8,2$$

et ceci indépendamment de la concentration en acide carbonique !

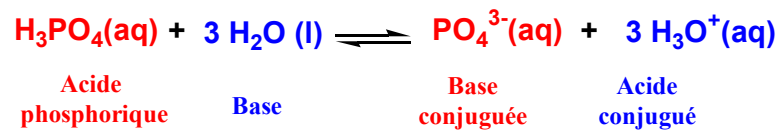
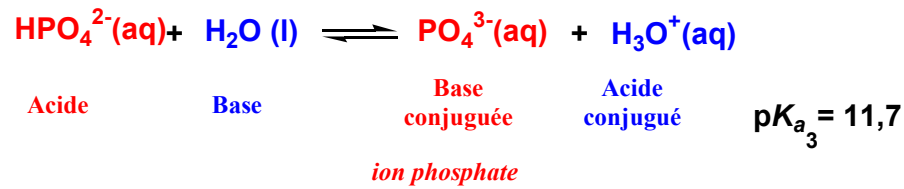
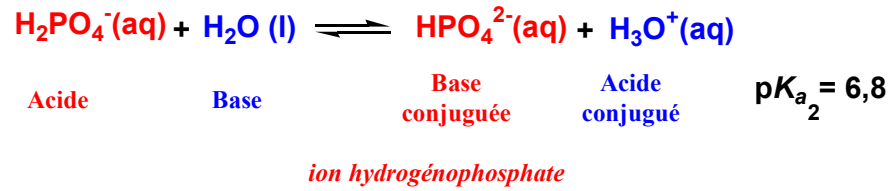
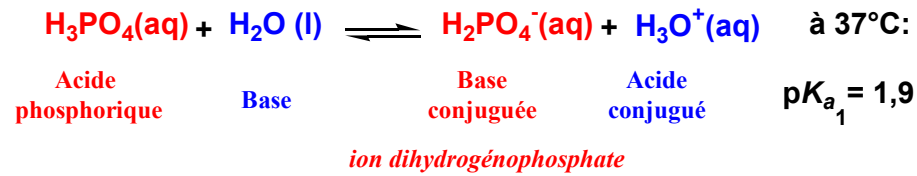
6.2.3 Cas de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique H_3PO_4 entre dans les mécanismes biochimiques de transport et d'échange d'énergie : la conversion de l'ATP (adénosine triphosphate) en ADP (adénosine diphosphate) entraîne la rupture d'une molécule de phosphate associée à la libération d'énergie.

Remarque : En effet, l'acide phosphorique présent dans l'ATP et l'ADP est sous forme anhydride -P-O-P- dont le clivage libère beaucoup d'énergie.

Quelles sont les concentrations des différentes espèces d'une solution H_3PO_4 0,1 M ?

En solution aqueuse, les équilibres sont les suivants :



En tenant compte de la conservation des espèces, de l'autoprotolyse de l'eau, de l'électroneutralité et des trois équilibres de dissociation, on obtient un système de 6 équations à 6 inconnues !

Pour une **solution diluée** d'un polyacide, lorsque la première constante d'acidité K_{a_1} est beaucoup plus grande que la seconde constante K_{a_2} , on peut calculer le pH en ne tenant compte que de la première constante d'acidité K_{a_1} , en négligeant la contribution en ions H_3O^+ issus des autres équilibres de dissociation.

Ainsi, la différence entre $\text{p}K_{a_1}$ et $\text{p}K_{a_2}$ (et donc $\text{p}K_{a_3}$) est telle qu'on peut estimer que H_3O^+ provient essentiellement du premier équilibre de dissociation. Ainsi :

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_2\text{PO}_4^-] &\approx x \\
 [\text{H}_3\text{PO}_4] &= 0,1 - x \\
 K_{a_1} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 12,6 \cdot 10^{-3} \\
 K_{a_1} &= \frac{x^2}{0,1 - x} \\
 x &= 5,5 \cdot 10^{-3} \\
 \text{pH} &= 1,5
 \end{aligned}$$

6.3 Applications biologiques

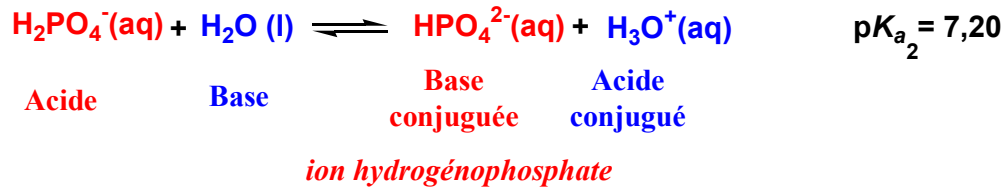
Les solutions tampons sont utilisées pour étalonner les pH-mètres, pour contrôler le pH de solutions où ont lieu des réactions chimiques. De même, dans le milieu vivant, de nombreuses réactions enzymatiques ne peuvent avoir lieu que dans un domaine de pH très restreint. Comme certaines d'elles consomment ou au contraire produisent des ions hydronium H_3O^+ , il est nécessaire que des systèmes tampons interviennent pour réguler le pH.

Par exemple, si une enzyme possède un groupement acide carboxylique et n'est active que lorsque ce groupement est sous sa forme déprotonnée, un système tampon doit maintenir un pH suffisamment basique afin d'éviter toute inhibition de la réactivité enzymatique

Par ailleurs, nous avons vu en introduction de ce chapitre que la température et le maintien d'un pH propre à chaque enzyme influencent la structure tridimensionnelle de la protéine et donc sa réactivité (les valeurs optimales de pH étant généralement comprises entre 6 et 8 chez l'humain, avec des exceptions). Par exemple, la trypsine qui est une enzyme digestive de l'intestin, a une activité optimale pour un pH=8. A des pH plus acides, cette enzyme est dénaturée, comme la plupart des enzymes. En revanche, la pepsine qui est une enzyme digestive de l'estomac, a une activité optimale pour un pH compris entre 1 et 2, elle est donc parfaitement adaptée à l'environnement acide de l'estomac.

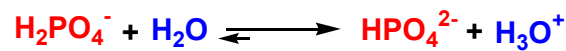
6.3.1 Tampon phosphate

Le principal tampon intracellulaire et dans le milieu rénal est le tampon phosphate. Il exerce un effet tampon dans les milieux intracellulaires et est présent dans l'urine. A pH sanguin, c'est le deuxième couple acido-basique $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ qui joue le rôle de tampon. Sa capacité tampon est maximale lorsque le pH est proche du pK_{a_2} du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.



- A ce pH=7,2, les autres espèces H_3PO_4 et PO_4^{3-} sont négligeables.
- Pour une solution 0,15 M de tampon phosphate à pH = 7,2 :

Si une réaction enzymatique consomme 0,02 M d'ions H_3O^+ , le système tampon compense cette perte (équilibre déplacé vers la droite) :



À la fin de la réaction :

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,075 - 0,01 = 0,065 \text{ M}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,075 + 0,01 = 0,085 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{0,065}{0,085} = 7,31$$

d'où une faible variation de pH.

- En l'absence d'un système tampon le pH serait passé de 7,2 à 12; or, à un pH aussi basique, l'activité enzymatique est impossible.

6.3.2 Bicarbonate

Le pH du sang est contrôlé entre autres par un système tampon acide carbonique/hydrogénocarbonate (bicarbonate). Chez les mammifères, il a été estimé que 50% du pouvoir tampon du sang est dû à ce système. Il est ainsi maintenu à $\approx 7,4$ (pH physiologique) [1], les limites compatibles avec la vie étant comprises entre 7 et 7,6, ce qui représente une variation en ions H_3O^+ de 10^{-7} à $2,5 \cdot 10^{-8}$. L'acide carbonique véhiculé par le sang est en échange constant entre sa forme gazeuse CO_2 et sa forme hydratée H_2CO_3 [2]. CO_2 est éliminé par la respiration, ce qui a pour effet de diminuer la concentration en H_2CO_3 présente dans le sang. Par ailleurs, HCO_3^- et H_2CO_3 sont excrétés dans l'urine [3]. Les concentrations en chacune de ces espèces sont donc régulées et ce tampon à l'avantage de pouvoir fonctionner en système ouvert [4].

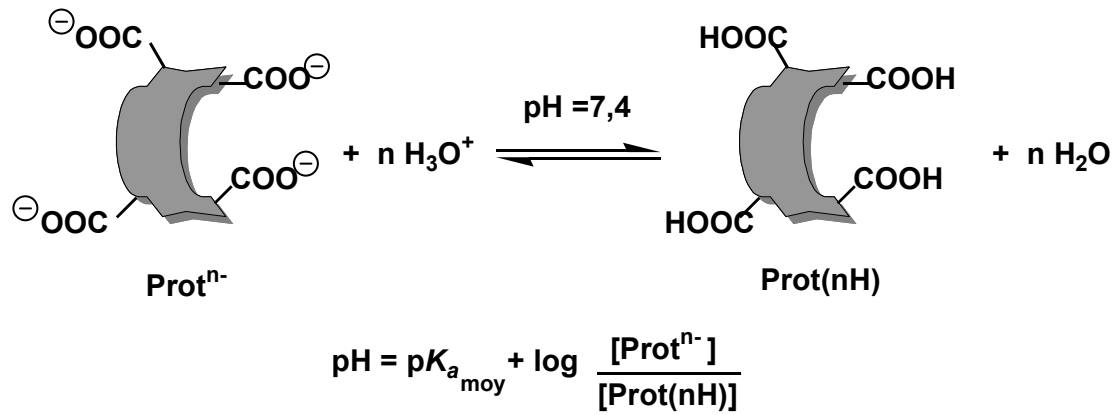
Normalement, dans le plasma sanguin, $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 20/1$. Cependant, comme les déchets issus du métabolisme cellulaire sont principalement des acides (par exemple l'acide lactique), la forte concentration en ions HCO_3^- permet à l'organisme d'absorber une grande partie de ces acides et de lutter contre des dérèglements (maladies ou brûlures) produisant un excès d'acide.

Acidose et alcalose

Lorsque la concentration relative en ions HCO_3^- augmente, le pH augmente. On parle *d'alcalose* lorsqu'il atteint une valeur supérieure à la limite viable, soit $\text{pH} > 7,6$. Inversement, lorsqu'il diminue en dessous des limites autorisées ($\text{pH} < 7$), on parle *d'acidose*. Ces variations de la balance acido-basique peuvent avoir des répercussions très graves sur la santé. Elles peuvent être provoquées par des désordres métaboliques tels que le diabète ou une défaillance rénale (par exemple lorsque l'excrétion des ions H_2PO_4^- est inhibée). En cas d'hyperventilation, suite à un choc émotionnel, une quantité excessive de dioxyde de carbone CO_2 est éliminée, entraînant l'alcalose. Au contraire, l'acidose peut être provoquée par une broncho-pneumonie, si une trop faible quantité de CO_2 est éliminée. Elle peut également intervenir à la suite d'une diarrhée (perte importante de sels alcalins de l'intestin), alors qu'en cas de vomissements importants c'est l'alcalose qui peut se produire.

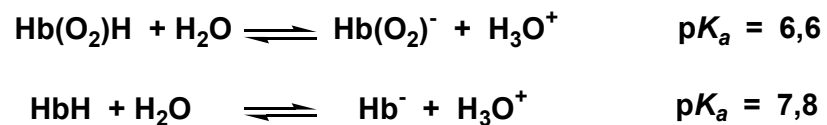
6.3.3 Tampon protéique

On entend par tampon protéique l'ensemble des groupements protéiques qui se comportent comme des ampholytes. Le rôle des protéines est assez réduit dans le plasma. Au pH plasmatique, les fonctions acide carboxylique des protéines sont sous forme carboxylate qui assurent l'effet tampon. Il faut tenir compte du $\text{p}K_a$ moyen des fonctions acide carboxyliques/carboxylates.



6.3.4 Tampon hémoglobine

L'hémoglobine Hb comporte plusieurs sites pouvant jouer un rôle de tampon dans le sang, on considère donc un $\text{p}K_a$ moyen, celui-ci variant en fonction de la forme oxygénée ou non de l'Hb :



6.3.5 Principe d'isohydrie

L'ensemble des différents systèmes tampons évoqués ci-dessus lutte contre les variations de pH au sein de l'organisme en se tamponnant mutuellement : c'est le principe *d'isohydrie*.

7 Acides aminés

7.1 Forme zwitterionique

Les acides aminés sont des « briques » constitutives des protéines.

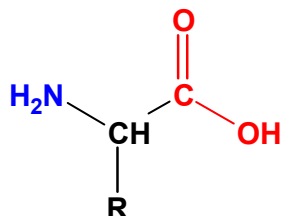
<p>Glycine (Gly)</p> <p>$pK_{a1} = 2,34$ $pK_{a2} = 9,60$</p>	<p>Alanine (Ala)</p> <p>$pK_{a1} = 2,35$ $pK_{a2} = 9,69$</p>	<p>Valine (Val)</p> <p>$pK_{a1} = 2,32$ $pK_{a2} = 9,62$</p>	<p>Leucine (Leu)</p> <p>$pK_{a1} = 2,36$ $pK_{a2} = 9,60$</p>	<p>Isoleucine (Ile)</p> <p>$pK_{a1} = 2,36$ $pK_{a2} = 9,68$</p>
<p>Serine (Ser)</p> <p>$pK_{a1} = 2,21$ $pK_{a2} = 9,15$</p>	<p>Thréonine (Thr)</p> <p>$pK_{a1} = 2,63$ $pK_{a2} = 10,43$</p>	<p>Cystéine (Cys)</p> <p>$pK_{a1} = 1,71$ $pK_{a2} = 10,78$ $pK_{aR} = 8,33$</p>	<p>Méthionine (Met)</p> <p>$pK_{a1} = 2,28$ $pK_{a2} = 9,21$</p>	<p>Lysine (Lys)</p> <p>$pK_{a1} = 2,18$ $pK_{a2} = 8,95$ $pK_{aR} = 10,53$</p>
<p>Arginine (Arg)</p> <p>$pK_{a1} = 2,17$ $pK_{a2} = 9,04$ $pK_{aR} = 12,48$</p>	<p>Aspartate (Asp)</p> <p>$pK_{a1} = 2,09$ $pK_{a2} = 9,82$ $pK_{aR} = 3,86$</p>	<p>Glutamate (Glu)</p> <p>$pK_{a1} = 2,17$ $pK_{a2} = 9,67$ $pK_{aR} = 4,25$</p>	<p>Asparagine (Asn)</p> <p>$pK_{a1} = 2,02$ $pK_{a2} = 8,80$</p>	<p>Glutamine (Gln)</p> <p>$pK_{a1} = 2,17$ $pK_{a2} = 9,13$</p>
<p>Histidine (His)</p> <p>$pK_{a1} = 1,82$ $pK_{a2} = 9,17$ $pK_{aR} = 6,0$</p>	<p>Phénylalanine (Phe)</p> <p>$pK_{a1} = 1,83$ $pK_{a2} = 9,13$</p>	<p>Tyrosine (Tyr)</p> <p>$pK_{a1} = 2,20$ $pK_{a2} = 9,11$ $pK_{aR} = 10,07$</p>	<p>Proline (Pro)</p> <p>$pK_{a1} = 1,99$ $pK_{a2} = 10,60$</p>	<p>Tryptophane (Trp)</p> <p>$pK_{a1} = 2,38$ $pK_{a2} = 9,39$</p>

Un acide aminé porte simultanément

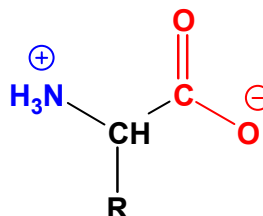
-une fonction acide carboxylique $-\text{COOH}$, qui est un acide faible ($2 < \text{p}K_a < 2,5$)

-une amine $-\text{NH}_2$, qui est une base faible ($9 < \text{p}K_a < 9,5$).

En solution comme à l'état solide, il y a transfert du proton de l'acide carboxylique sur l'amine pour donner une entité neutre, appelée zwitterion (ou amphion). Les acides aminés, sous forme de sel de l'acide faible $-\text{COO}^-$ et la base faible $-\text{NH}_3^+$ ont donc un comportement amphotère.

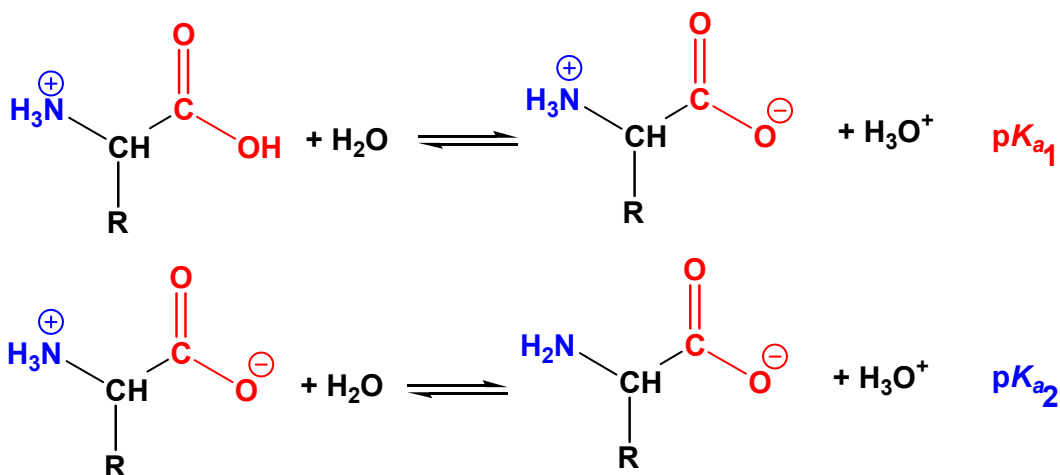


**forme non protonée,
très peu présente en solution**



**forme zwitterionique
majoritaire en solution**

Les équilibres acido-basiques dans l'eau sont les suivants (en supposant que la chaîne latérale R ne comporte aucun groupement ionisable) :



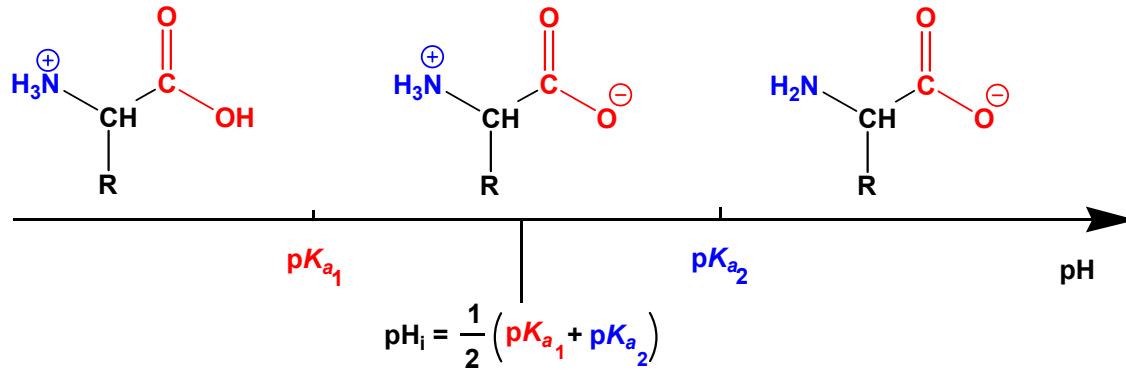
7.2 Point isoélectrique

Les acides aminés, sous forme zwitterionique ont un comportement amphotère, le pH de la solution est alors :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2} \right)$$

Ce pH est appelé **pH isoélectrique** car le zwitterion est globalement neutre. Il est noté pH_i

7.3 Diagramme de répartition des espèces



7.4 Séparation des acides aminés par électrophorèse :

A chaque acide aminé correspond une valeur de **pH isoélectrique**, pH_i auquel les acides aminés sont électriquement neutres. En dehors de ce « point isoélectrique » les acides aminés sont globalement chargés et migrent sous l'effet d'un champ électrique. Ainsi, En travaillant à un pH fixé (dans une solution tampon), on peut séparer différents acides aminés par électrophorèse.

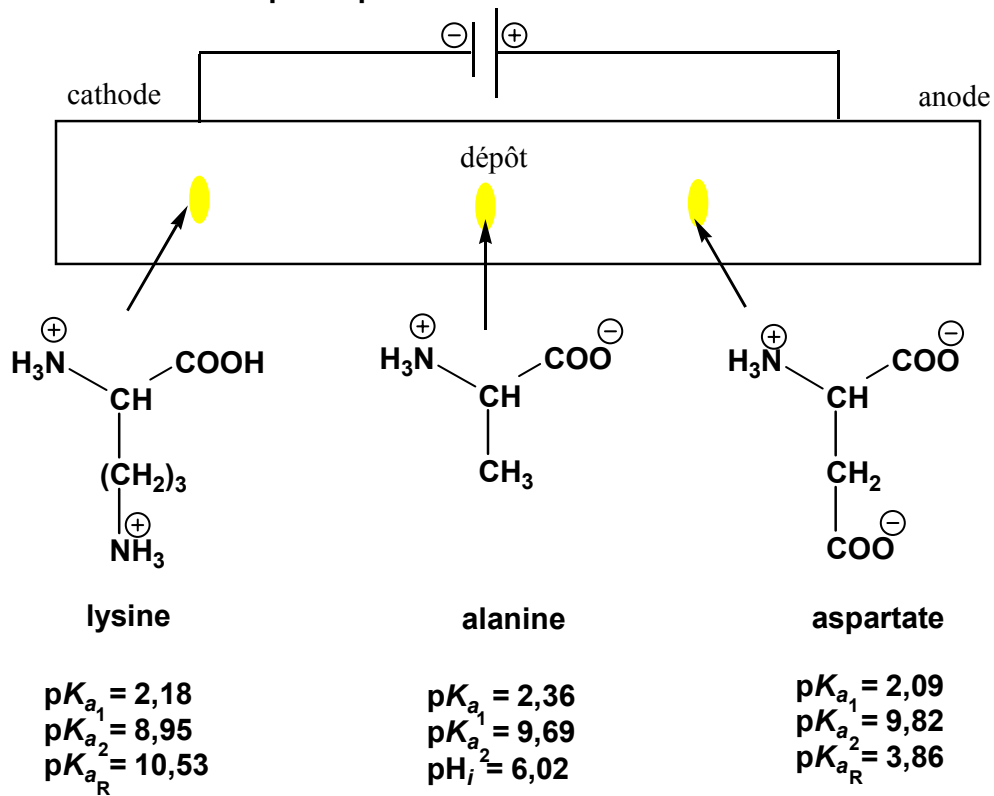
Lorsque des acides aminés sont placés dans un champ électrique, ils migrent vers l'électrode de polarité opposée, les molécules neutres ne migrant pas. Ainsi :

- quand $pH > pH_i$, l'acide aminé a une charge globale négative : il migre vers l'électrode positive (anode).
- quand $pH < pH_i$, l'acide aminé a une charge globale positive : il migre vers l'électrode négative (cathode).
- quand $pH = pH_i$, l'acide aminé est sous forme zwitterionique (neutre) : il ne migre pas et reste au point de départ.

On choisit au mieux le pH du milieu de façon à obtenir une séparation optimale des différentes espèces.

Exemple : à pH= 6, l'alanine est sous forme zwitterionique, l'aspartate est chargée négativement et la lysine positivement, il est donc possible de séparer ces acides aminés.

dans une solution tampon à pH = 6:



pK_{a_R} désigne le pK_a de la fonction portée par la chaîne latérale