

Aspects biophysiques du pH

Dr Olivier HUMBERT

MCU-PH Biophysique / Médecine Nucléaire

Centre Antoine-Lacassagne

Objectifs du cours: notions principales à maîtriser

- Notions sur le pH : définition, échelle...
- Comprendre l'autoprotolyse de l'eau
- Def. et calcul des constantes de dissociation
- Calculs des pH, des acides/bases fortes/faibles en solution
- Notion de tampon

Biophysique du pH : plan

1. **Rappels et définitions**
 1. Historique et définitions
 2. Autoprotolyse de l'eau
 3. Le pH
2. Constante de dissociation
 1. D'un composé chimique
 2. de l'eau pure
3. Acides et bases en solution aqueuse
4. Electrolytes forts et électrolytes faibles
 1. Acides forts
 2. Acides faibles
 3. Bases fortes
 4. Bases faibles
 5. Acides et bases conjugués
 6. Notion de solution tampon

1.1 Historique et définition

finitions
dissociation
en solution aqueuse
faibles
rta et électrolytes



■ Historique de la notion d'acidité

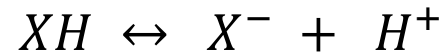
- Antiquité : « Acetum » = notion gustative
- Moyen-âge: civilisation arabe, développement alchimie, synthèse de certains acides
- Epoque moderne : arrivée de la chimie



Kawah Ijen, pH = 0,2

■ théorie de Brønsted-Lawry

- **Acide** = espèce chimique capable de libérer un proton
- **Base** = espèce chimique capable de capter un proton



- **Réaction acide-base**: transfert d'un proton entre 2 composés d'un couple acide-base
- **Ampholyte** (adj: amphotère) : base & acide

2 ions à connaître +++

- **ion oxonium (hydronium)** : sa formule chimique est H_3O^+
- **L'ion hydroxyle** : sa formule chimique est OH^-

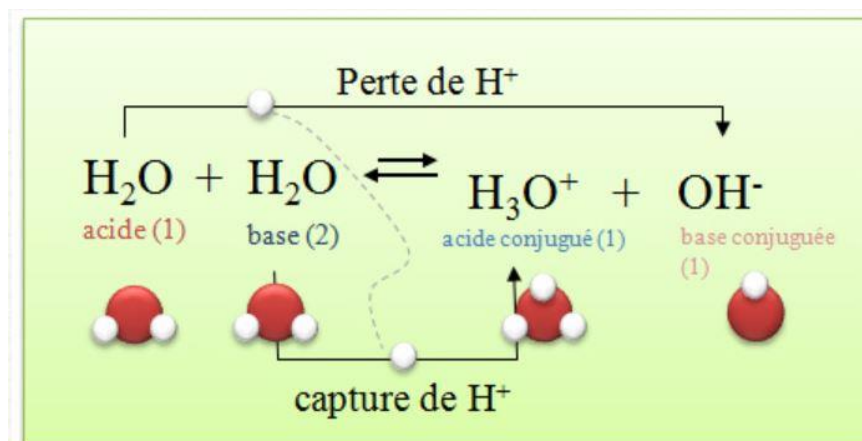
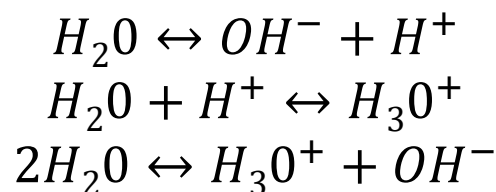
1.2 Autoprotolyse de l'eau

- 1 – Rappels et définitions
- 2 – Constante de dissociation
- 3 – Acides et bases en solution aqueuse
- 4 – Electrolytes forts et électrolytes faibles

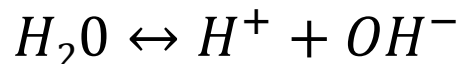
■ L'autoprotolyse de l'eau

- L'eau est un **acide**
 - L'eau est une **base**
- } *L'eau est **amphotère***

■ On peut donc écrire



■ Pour simplifier, on écrit souvent:



Mais en réalité, l'ion H^+ en solution aqueuse est sous forme H_3O^+

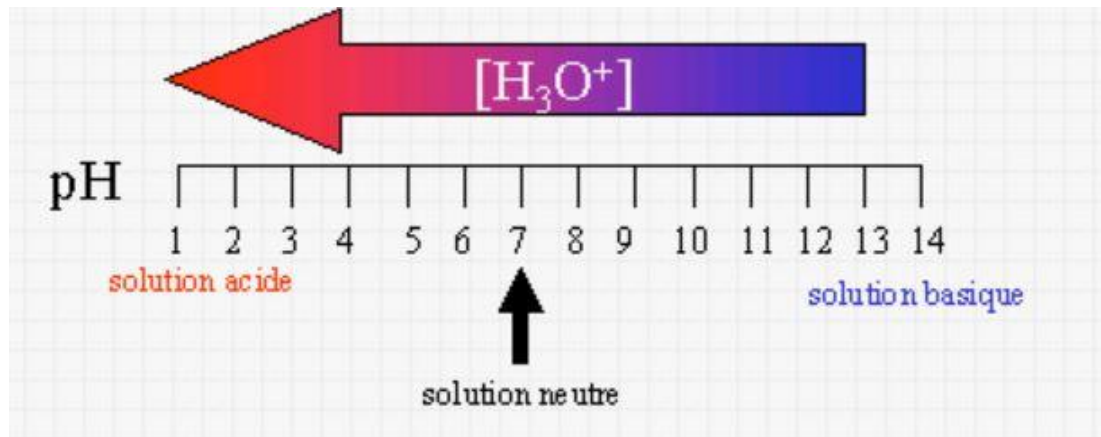
■ Cette dissociation explique que, même pure, l'eau est conductrice!

1.3 Le pH

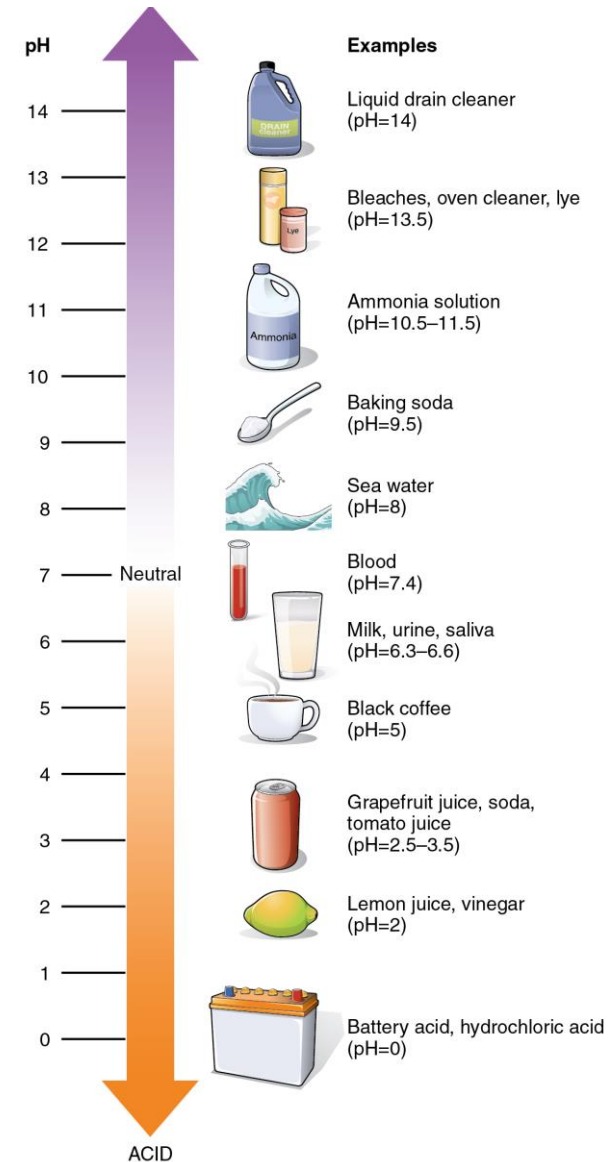
■ pH = potentiel hydrogène

- définit si un milieu est acide ou basique
- $\text{pH} = 7$ = milieu neutre.
- $\text{pH} < 7$ = milieu **acide**
- $\text{pH} > 7$ = milieu **basique**

Ref : eau pure à 25°



- 1 – Rappels et définitions
- 2 – Constante de dissociation
- 3 – Acides et bases en solution aqueuse
- 4 – Electrolytes forts et électrolytes faibles



1.3 Le pH

- 1 – Rappels et définitions
- 2 – Constante de dissociation
- 3 – Acides et bases en solution aqueuse
- 4 – Electrolytes forts et électrolytes faibles

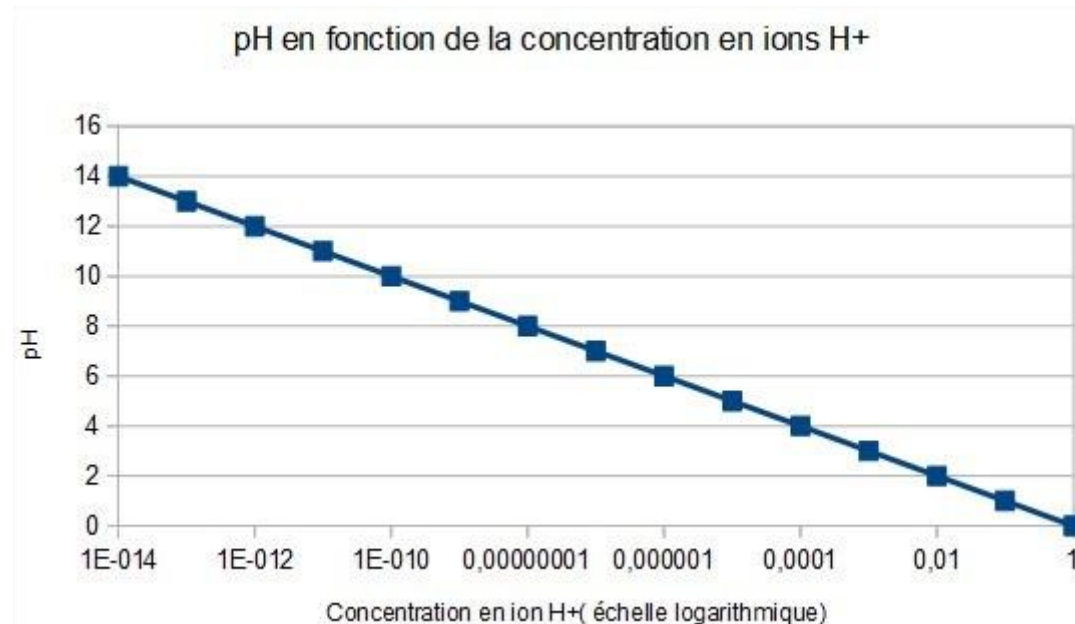
- Le pH est une échelle logarithmique décimale liée à $[H_3O^+]$, qui définit l'acidité d'une solution:

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+]$$

$[H_3O^+]$ = concentration molaire en $mol \cdot L^{-1}$

- quand une solution devient 10x plus acide, son pH ↓ d'une unité.
- si elle devient 100x plus acide, le pH ↓ alors de deux unités.
- et ainsi de suite ...(3 unités pour un facteur 1000, etc...)

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$



1.3 Le pH

- 1 – Rappels et définitions
- 2 – Constante de dissociation
- 3 – Acides et bases en solution aqueuse
- 4 – Electrolytes forts et électrolytes faibles

- Mesures du pH

- Les indicateurs papiers universels

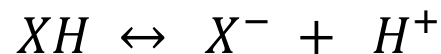


- Le ph-mètre



■ théorie de Brønsted-Lawry

- **Acide** = espèce chimique capable de libérer un proton
- **Base** = espèce chimique capable de capter un proton



- **Réaction acide-base**: transfert d'un proton entre 2 couples acides bases
- **Ampholyte** (adj: amphotère) : base & acide

2 ions à connaître +++

- **ion oxonium (hydronium)** : sa formule chimique est H_3O^+
- **L'ion hydroxyle** : sa formule chimique est OH^-

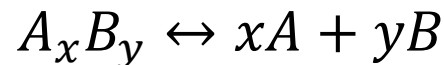
Biophysique du pH : plan

1. Rappels et définitions
 1. Définitions
 2. Autoprotolyse de l'eau
 3. Le pH
2. **Constante de dissociation**
 1. d'un composé chimique
 2. de l'eau pure
3. Acides et bases en solution aqueuse
4. Electrolytes forts et électrolytes faibles
 1. Acides forts
 2. Acides faibles
 3. Bases fortes
 4. Bases faibles
 5. Acides et bases conjugués
 6. Notion de solution tampon

2.1 d'un composé chimique

■ Constante de dissociation d'un composé chimique K_d

- Soit la réaction chimique de dissociation



- Selon la loi de masse, lorsque le système réactionnel est à l'équilibre et à une t° donnée, la constante de dissociation K_d est:

$$K_d = \frac{[A]^x \cdot [B]^y}{[A_x B_y]}$$

■ K_d :

- est sans unité
- dépend de la T°

■ pK_d

$$pK_d = -\log K_d$$

2.2 de l'eau pure

- Exemple de la dissociation ionique de l'eau pure (autoprotolyse):



- Cette réaction aboutit à un état d'équilibre
- On définit alors la constante de dissociation de l'eau, notée K_{H_2O}
- En solution aqueuse, **à température standard (25°):**

$$K_{H_2O} = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

- Donc on peut définir K_e , **le produit ionique** de l'eau tel que

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O]$$

Or la masse molaire de $H_2O = 18g/mol$, il y a donc $\frac{1000}{18} = 55,56$ mol de H_2O dans 1 L

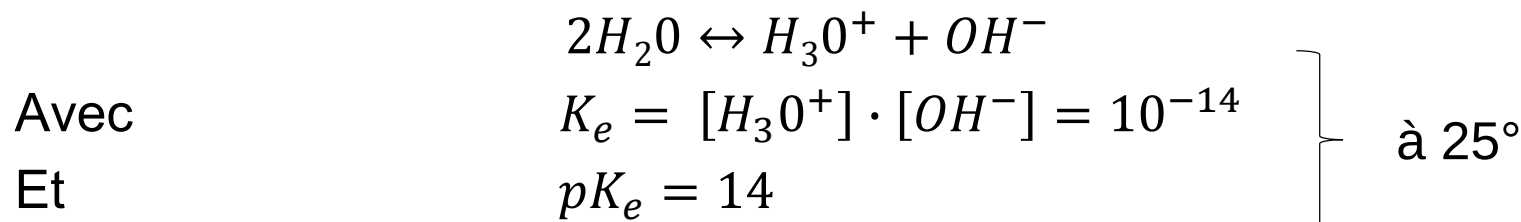
$$K_e = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56$$

$$K_e = 10^{-14}$$

$$pK_e = -\log K_e = 14$$

2.2 de l'eau pure

- Si on résume :



- L'eau pure à 25° est une solution neutre (= valeur de réf. du pH=7):
 - Donc $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$,
 - On a 1 ion $[H_3O^+]$ et un $[OH^-]$ pour 550 millions de molécules H_2O .
- K_e :
 - constante sans unité
 - dépend de la pression et de la T°

Température (c°)	0	25	50	100
K_e	$1 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$5,5 \cdot 10^{-14}$	$55 \cdot 10^{-14}$
$pK_e = -\log K_e$	15	14	13,3	12,3

Biophysique du pH : plan

1. Rappels et définitions
 1. Définitions
 2. Autoprotolyse de l'eau
 3. Le pH
2. Constante de dissociation
 1. D'un composé chimique
 2. de l'eau pure
3. **Acides et bases en solution aqueuse**
4. Electrolytes forts et électrolytes faibles
 1. Acides forts
 2. Acides faibles
 3. Bases fortes
 4. Bases faibles
 5. Acides et bases conjugués
 6. Notion de solution tampon

■ Définition d'un acide en solution aqueuse à partir :

- de K_e
- De l'autoprotolyse de l'eau

■ Un acide en se dissociant dans la solution $\uparrow$ la $[H_3O^+]$



- or $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e$ et est donc constant
- donc si $[H_3O^+] \uparrow$ alors $[OH^-] \downarrow$ (par combin^o $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$)

■ Solution acide :

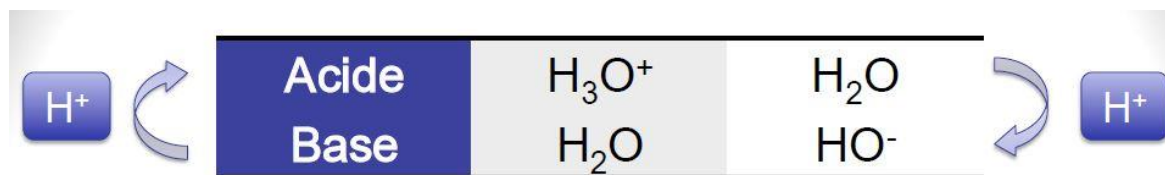
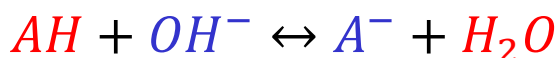
- $[H_3O^+] > [H_3O^+]_{\text{eau pure à } 25^\circ\text{C}}$ (pH < 7)
- Ou encore $[H_3O^+] > [OH^-]$

■ en solution aqueuse, un acide est donc une substance qui :

- libère un ion H_3O^+



- ou fixe un ion OH^-



- Une base en se dissociant dans la solution $\uparrow [OH^-]$



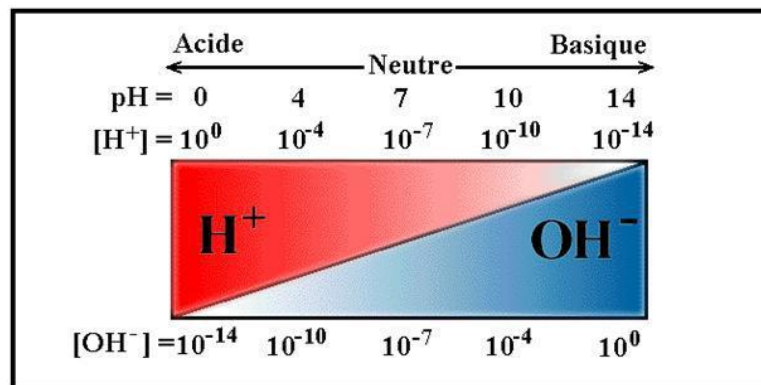
- or $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e$ est donc constant
- donc si $[OH^-] \uparrow$ alors $[H_3O^+] \downarrow$ (par combin^o $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$)

- Solution basique :

- Milieu basique si $[OH^-] > [OH^-]$ eau pure à 25°C (pH > 7)
- Ou encore $[OH^-] > [H_3O^+]$

- en solution aqueuse, une base est donc une substance qui :

- libère un ion OH^- $B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$
- ou fixe ion H_3O^+ $B + H_3O^+ \leftrightarrow BH^+ + H_2O$



Biophysique du pH : plan

1. Rappels et définitions
 1. Définitions
 2. Autoprotolyse de l'eau
 3. Le pH
2. Constante de dissociation
 1. D'un composé chimique
 2. de l'eau pure
3. Acides et bases en solution aqueuse
4. **Electrolytes forts et électrolytes faibles**
 1. Acides forts
 2. Acides faibles
 3. Bases fortes
 4. Bases faibles
 5. Acides et bases conjugués
 6. Notion de solution tampon

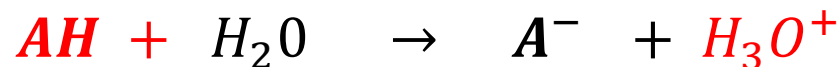
4.1 Acides forts

■ Un acide fort = dissociation complète dans l'eau

■ Exemples d'acides forts:

- HCl (*acide chlorydrique*) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- HClO_4 (*ac perchlorique*) $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- H_2SO_4 (*acide sulfurique*) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$

■ Calcul du pH d'une solution avec un acide fort



[C] initiale	C_{AH}	en excès	0	0
[C] à l'équilibre	0	En excès	C_{AH}	C_{AH}

C_{AH} = concentration initiale de l'acide en mol.L^{-1}

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

$$\text{pH} = -\log [C_{AH}]$$

4.2 Acides faibles

- 1 – Rappels et définitions
- 2 – Constante de dissociation
- 3 – Acides et bases en solution aqueuse
- 4 – Electrolytes forts et électrolytes faibles

- Acide faible = dissociation incomplète dans l'eau



- K_A = constante d'acidité de l'acide AH dans l'eau

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

Rmq: K_A est surtout utile pour la définition des acides faibles

Rmq2: le solvant H_2O ne figure pas dans l'expression de K_A , seules interviennent les concentrations molaires des espèces chimiques dissoutes.

$$pK_A = -\log K_A$$

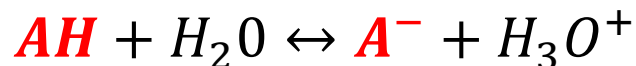
- Ex : NH_4^+ (ion ammonium) $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$

Constante d'acidité $K_A = 5,62 \times 10^{-10}$ et $pK_A = 9,25$

4.2 Acides faibles

- 1 – Rappels et définitions
- 2 – Constante de dissociation
- 3 – Acides et bases en solution aqueuse
- 4 – Electrolytes forts et électrolytes faibles

■ Calcul du pH d'une solution avec un acide faible



$$[H_3O^+] = [A^-] \quad [AH] \approx C_{AH}$$

C_{AH} = concentration initiale de l'acide en mol.L⁻¹

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

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{C_{AH}}$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{AH}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_A \cdot C_{AH}}$$

$$pH = -\log \sqrt{K_A \cdot C_{AH}}$$

$$pH = -\log(K_A)^{\frac{1}{2}} \cdot (C_{AH})^{\frac{1}{2}}$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_A - \log \frac{1}{2} \cdot C_{AH}$$

$$\textcolor{red}{pH} = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_{AH}$$

4.3 Bases fortes

- 1 – Rappels et définitions
- 2 – Constante de dissociation
- 3 – Acides et bases en solution aqueuse
- 4 – Electrolytes forts et électrolytes faibles

- Base forte = se dissocie entièrement dans l'eau
- Exemples des bases hydroxydes

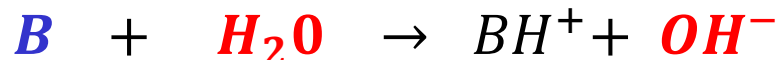
NaOH (*hydroxyde de Sodium*)



CsOH (*hydroxyde de Césium*)



- Calcul du pH d'une solution avec une base forte (type hydroxyde)



[C] initiale	C_B	en excès	0	0
[C] à l'équilibre	0	En excès	C_B	C_B

C_B = concentration initiale de la base en mol.L⁻¹

Attention: plusieurs OH⁻ peuvent être libérés au cours d'une même dissociation

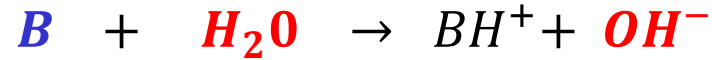
CaOH₂ (*hydroxyde de Calcium*)



4.3 Bases fortes

- 1 – Rappels et définitions
- 2 – Constante de dissociation
- 3 – Acides et bases en solution aqueuse
- 4 – Electrolytes forts et électrolytes faibles

■ Calcul du pH d'une solution avec une base forte



[C] initiale	C_B	en excès	0	0
[C] à l'équilibre	0	En excès	C_B	C_B

C_B = concentration initiale de la base en mol.L⁻¹

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

$$pH = -\log \left[\frac{K_e}{C_B}\right]$$

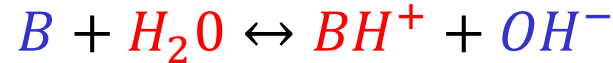
$$pH = -(\log 10^{-14} - \log C_B)$$

$$\textcolor{red}{pH = 14 + \log C_B}$$

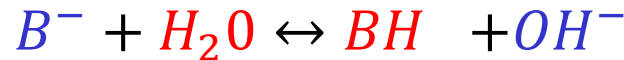
23

4.4 Bases faibles

- Base faible = dissociation incomplète dans l'eau



Ou encore



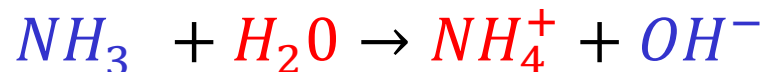
- K_B = constante de basicité de la base B dans l'eau

$$K_B = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

Rmq : K_B est surtout utile pour la définition de la force des bases faibles

$$pK_B = -\log K_B$$

- Ex de l'hydroxyde ammonium (ammoniaque)

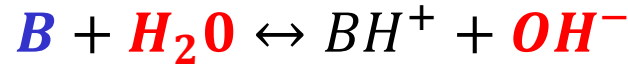


Constante de basicité $K_B = 1,78 \cdot 10^{-5}$ et $pK_B = 4,75$

4.4 Bases faibles

- 1 – Rappels et définitions
- 2 – Constante de dissociation
- 3 – Acides et bases en solution aqueuse
- 4 – Electrolytes forts et électrolytes faibles

■ Calcul du pH d'une solution avec un base faible



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

$$[\text{B}] \approx C_B$$

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

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_B}$$

$$K_B \cdot C_B = [\text{OH}^-]^2$$

$$K_A \cdot K_B = K_e \quad \text{et} \quad K_e = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\frac{K_e}{K_A} \cdot C_B = \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^2 \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_e^2}{\frac{K_e}{K_A} \cdot C_B} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_e \cdot K_A}{C_B}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_e \cdot K_A}{C_B}} = \left(\frac{K_e \cdot K_A}{C_B} \right)^{0,5} \quad \text{pH} = -\log \left(\frac{K_e \cdot K_A}{C_B} \right)^{0,5}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \cdot \log K_e - \frac{1}{2} \cdot \log K_A + \frac{1}{2} \cdot \log C_B$$

4.4 Bases faibles

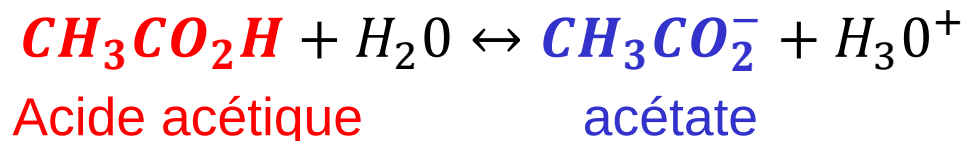
- 1 – Rappels et définitions
- 2 – Constante de dissociation
- 3 – Acides et bases en solution aqueuse
- 4 – Electrolytes forts et électrolytes faibles

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \cdot \log K_e - \frac{1}{2} \cdot \log K_A + \frac{1}{2} \cdot \log C_B$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log C_B$$

4.5 Acides et bases conjugués

- Soit l'acide faible CH_3CO_2H dont l'équilibre de dissociation partielle est :



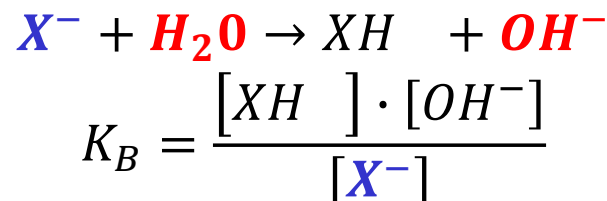
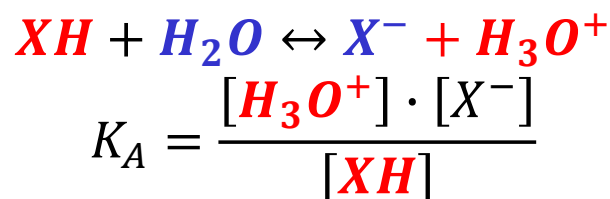
- $CH_3CO_2^-$ est une base, car il est capable de fixer un proton.
- $CH_3CO_2^-$ est la base conjuguée de l'acide acétique
- Plus l'acide est fort, moins sa base conjuguée fixe les protons ...
- Une base est donc d'autant plus faible que son acide est fort!
- Plus l'acide est faible, plus sa base conjuguée fixe les protons ...
- Une base est donc d'autant plus forte que son acide est faible!

Les constantes de dissociation K_A et K_B du couple acide/base conjugués sont donc liées

4.5 Acides et bases conjugués

- 1 – Rappels et définitions
- 2 – Constante de dissociation
- 3 – Acides et bases en solution aqueuse
- 4 – Electrolytes forts et électrolytes faibles

- Relation entre K_A et K_B
 - Soit le couple acido-basique XH/H^-



$$K_A \cdot K_B = \frac{[H_3O^+] \cdot \cancel{[X^-]}}{\cancel{[XH]}} \cdot \frac{\cancel{[XH]} \cdot [OH^-]}{\cancel{[X^-]}}$$

$$K_A \cdot K_B = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e = 10^{-14}$$

$$K_A \cdot K_B = K_e = 10^{-14}$$

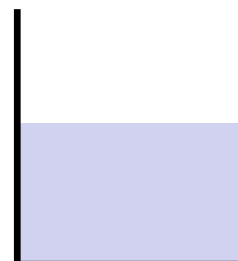
$$-\log(K_A \cdot K_B) = -\log K_e$$

$$-\log K_A - \log K_B = -\log K_e$$

$$pK_A + pK_B = pK_e$$

■ Solution tampon : principe

- Une solution tampon est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée (couple XH/X^-)
- solution tampon = solution qui maintient la stabilité du pH (dans une certaine mesure) et permet de résister (dans une certaine mesure) à :
 - l'apport d'un acide /base à la solution
 - La dilution de la solution
- Exemple de couples tampons:
 - $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$
 - $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$
 - $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ (sang, obj = pH sanguin entre 7,35 et 7,45).

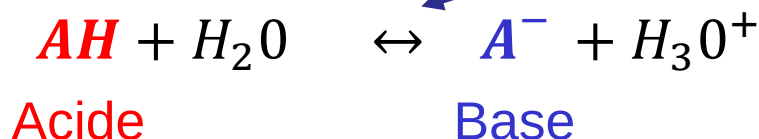


Tampon, solution
avec acide + base
conjuguée

4.5 Solutions tampons

- 1 – Rappels et définitions
- 2 – Constante de dissociation
- 3 – Acides et bases en solution aqueuse
- 4 – Electrolytes forts et électrolytes faibles

- **Solution tampon: principe**

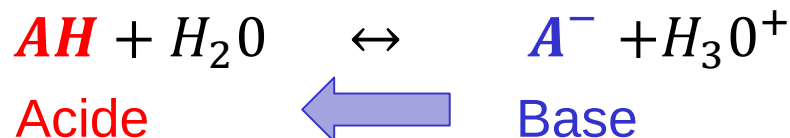


Espèce en équilibre dans la solution

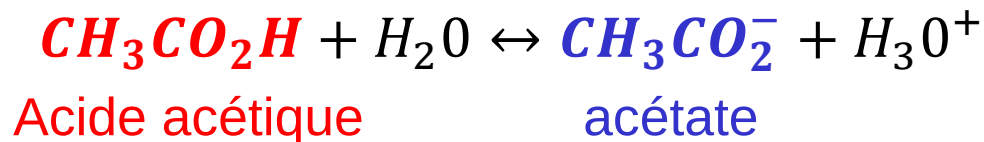
- L'apport d'un autre acide dans la solution :

- $\uparrow [\text{H}_3\text{O}^+]$ en se dissociant

- Mais H_3O^+ va immédiatement se combiner à **la base conjuguée A^-** et modifier l'équilibre des 2 espèces chimiques tampons, en favorisant la formation de **l'acide conjugué AH** et de H_2O



- **Exemple de solution tampon:**



- L'apport d'un acide dans la solution tampon, va surtout modifier l'équilibre des $[C]$ des tampons, en limitant l'↑ $[H_3O^+]$
 - Le système tampon réagit sur le même principe lors de l'apport d'une base en limitant la formation de OH^- .
 - Ce système à une limite : la consommation complète du tampon

- **Qu'est ce que le pouvoir tampon?**
 - **Pouvoir tampon (PT)** = capacité à maintenir un pH stable
 - PT maximal: mélange équimolaire entre l'acide et la base conjugué
 - $\text{pH} = \text{pK}_a$ du couple
 - Si $[\text{C}] \uparrow$ alors pouvoir tampon $\uparrow$

4.5 Solutions tampons

- 1 – Rappels et définitions
- 2 – Constante de dissociation
- 3 – Acides et bases en solution aqueuse
- 4 – Electrolytes forts et électrolytes faibles

■ Calcul du pH d'une solution tampon

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[AH]} \qquad [H_3O^+] = \frac{K_A \cdot [AH]}{[A^-]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_A \cdot C_{AH}}{C_{A^-}}$$

$$pH = -\log[K_A] + \log \frac{C_{A^-}}{C_{AH}}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{C_{Base}}{C_{Acide}}$$

Mentions légales

- *L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle.*
- *Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.*
- *Ce document est interdit à la vente ou à la location par un tiers autre que l'Université de Nice-Sophia Antipolis.*
- *La diffusion, la duplication, la mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), la mise en réseau, de tout ou partie de ce document, sont strictement réservés à l'Université de Nice-Sophia Antipolis.*
- *L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits aux cours et au tutorat organisés par l'UFR de Médecine de l'Université de Nice-Sophia Antipolis, et non destinée à toute autre utilisation privée ou collective, gratuite ou payante.*