

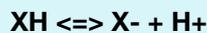
BIOPHYSIQUE DU PH

I) INTRODUCTION

1) Définitions

THÉORIE DE BRONSTED-LAWRY : DÉFINITION CHIMIQUE

Acide	Espèce chimique capable de libérer un proton
Base	Espace chimique capable de capturer un proton
Ampholyte (adj: amphotère)	Entité chimique qui peut se comporter à la fois comme une base ou comme un acide , c'est à dire, soit capter un proton ou le libérer selon les circonstances. <u>Ex: l'eau</u>



- La réaction de dissociation d'un acide XH est **réversible**. L'acide est capable de céder un proton H⁺ et la base de capter le proton pour reformer un acide.
- Il y a complémentarité entre l'acide et la base puisque l'acide peut donner la base et la base peut redonner l'acide en captant un proton : c'est le **couple acide-base**.
- Une réaction acide-base est un **transfert d'un proton entre 2 composés d'un couple acide-base**.

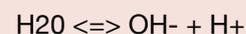
ION OXONIUM (HYDRONIUM)	ION HYDROXYLE
<ul style="list-style-type: none"> ✓ H₃O⁺ ✓ Cation ✓ Caractérise l'<u>acidité</u> de la solution 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ OH⁻ ✓ Anion ✓ Caractérise la <u>basicité</u> de la solution
Ils interviennent dans l' <u>autoprotolyse de l'eau</u>	

2) Autoprotolyse de l'eau

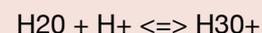
L'eau peut se comporter comme un **acide** ou comme une **base** : c'est une espèce **amphotère**.

- **L'agitation thermique** explique l'autoprotolyse de l'eau.
- **Plus le température est élevée, plus il y a d'agitation thermique, plus l'autoprotolyse de l'eau augmente.**

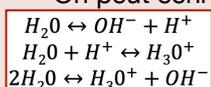
- L'eau libère un proton : elle se dissocie en OH⁻ et H⁺
- C'est un **acide**.



- L'eau capte un proton pour former l'ion oxonium.
- C'est une **base**.



- Ces deux réactions surviennent de manière **simultanée** dans une solution d'eau.
- On peut écrire :



- Pour simplifier, on écrit souvent : $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$
- *En réalité, l'ion H⁺ en solution aqueuse est sous forme H₃O⁺.*
- Cette dissociation explique que même pure l'eau est **conductrice** puisqu'il y a toujours des cations et des anions.
- L'autoprotolyse concerne une minorité d'ions.

3) Le pH

Référence : eau pure à 25°C (si on modifie la température de l'eau pure, on modifie l'autoprotolyse de l'eau et on modifie donc aussi la valeur du pH neutre).

- pH = 7 => milieu neutre
- pH < 7 => milieu acide
- pH > 7 => milieu basique

Plus de pH est faible => plus c'est acide => plus la concentration en H₃O⁺ est élevée.

- ◆ pH varie de 0 à 14
- ◆ Sang : pH très régulé / Urines : pH très variable
- ◆ Le pH est une **échelle logarithmique décimale**.
- ◆ Mesure du pH : indicateurs papier universels ; pH mètre

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

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

II) CONSTANTE DE DISSOCIATION

1) D'un composé chimique

Constante de dissociation d'un composé chimique K_d

- Sans unité
- Dépend de la **température**
- pK_d = -log(K_d)

2) De l'eau pure

Dissociation ionique de l'eau pure



-> Aboutit à un état d'équilibre

Constante de dissociation de l'eau, notée K_{H2O}

En solution aqueuse, à température standard (25°C) :

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

Produit ionique de l'eau

À 25°C :

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

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

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

- Sans unité
- Dépend de la **pression** et de la **température**
- **Si on augmente la température -> on augmente l'autoprotolyse -> augmentation du K_e -> diminution du pK_e**

Solution neutre sur le plan acido-basique

- [H₃O⁺] = [OH⁻]
- Or, [H₃O⁺] x [OH⁻] = 10⁻¹⁴
- Donc, [H₃O⁺] = [OH⁻] = 10⁻⁷ lorsque le pH = 7

III) ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE

1) Les acides en solution aqueuse

Définition d'un acide en solution aqueuse se fait à partir :	<ul style="list-style-type: none"> Du Ke De l'autoprotolyse de l'eau
Un acide en se dissociant dans la solution augmente la $[H_3O^+]$	$AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$ <ul style="list-style-type: none"> Or $[H_3O^+] \times [OH^-] = k_e$ et est constant à une température donnée Donc si $[H_3O^+] \uparrow$ alors $[OH^-] \downarrow$ (par combinaison $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$)
Solution acide	<ul style="list-style-type: none"> $[H_3O^+] > [H_3O^+]$ de l'eau pure à 25°C (pH<7) $[H_3O^+] > [OH^-]$
En solution aqueuse, un acide est donc une substance qui :	<ul style="list-style-type: none"> Libère un ion H_3O^+ Fixe un ion OH^- $AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$ $AH + OH^- \leftrightarrow A^- + H_2O$

2) Les bases en solution aqueuse

Un acide en se dissociant dans la solution augmente la $[OH^-]$	$B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$ <ul style="list-style-type: none"> Or $[H_3O^+] \times [OH^-] = k_e$ et est constant à une température donnée Donc si $[OH^-] \uparrow$ alors $[H_3O^+] \downarrow$ (par combinaison $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$)
Solution basique	<ul style="list-style-type: none"> $[OH^-] > [OH^-]$ de l'eau pure à 25°C (pH>7) $[OH^-] > [H_3O^+]$
En solution aqueuse, un base est donc une substance qui :	<ul style="list-style-type: none"> Libère un ion OH^- Fixe un ion H_3O^+ $B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$ $B + H_3O^+ \leftrightarrow BH^+ + H_2O$

IV) ELECTROLYTES FORTS ET ÉLECTROLYTES FAIBLES

1) Les acides forts

Acide fort	<ul style="list-style-type: none"> $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ Dissociation complète dans l'eau Irréversible
Exemples	<ul style="list-style-type: none"> HCl (acide chlorhydrique) HClO₄ (acide perchlorique) H₂SO₄ (acide sulfurique) : <u>di-acide</u>
Formule	$pH = -\log(C_{AH})$

2) Les acides faibles

Acide faible	<ul style="list-style-type: none"> • $AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$ • Dissociation incomplète dans l'eau • Réversible ; état d'équilibre
Exemple	<ul style="list-style-type: none"> • NH_4^+ (ion ammonium)
Formule	$pH = \frac{1}{2} * pka - \frac{1}{2} * \log(Ca)$
Constante d'acidité Ka	$Ka = \frac{[H_3O^+] * [A^-]}{[AH]}$

3) Les bases fortes

Base forte	<ul style="list-style-type: none"> • $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$ • Dissociation complète dans l'eau • Irréversible
Exemples	<ul style="list-style-type: none"> • NaOH (hydroxyde de sodium) • CsOH (hydroxyde de césium) • $Ca(OH)_2$ (hydroxyde de calcium) : dii-base
Formule	$pH = 14 + \log(C_B)$

4) Les bases faibles

Base faible	<ul style="list-style-type: none"> • $B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$ • $B^- + H_2O \leftrightarrow BH + OH^-$ • Dissociation incomplète dans l'eau • Réversible ; état d'équilibre
Exemple	<ul style="list-style-type: none"> • NH_3 (hydroxyde d'ammonium / ammoniac)
Formule	$pH = 7 + \frac{1}{2} * pka + \frac{1}{2} * \log(Cb)$
Constante de basicité Kb	$Kb = \frac{[BH^+] * [OH^-]}{[B]}$

5) Acides et bases conjuguées

- ❖ Plus l'acide est fort, moins sa base conjuguée fixe les protons.
- ❖ Une base est d'autant plus faible que son acide conjugué est fort.
- ❖ Plus l'acide est faible, plus sa base conjuguée fixe les protons.
- ❖ Une base est d'autant plus forte que son acide conjugué est faible.

Les constantes de dissociation **Ka** et **Kb** du couple acide/base conjugués sont donc **liées**.

Dans une solution à 25°C :

$$Ka \times Kb = Ke = 10^{-14}$$

$$pKa + pKb = pKe = 14$$

6) Solution tampon

Solution tampon : mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée.

Solution qui maintient la **stabilité du pH** et permet de résister (dans une certaine mesure) à :

- **L'apport d'un acide / d'une base externes à la solution**
- **La dilution de la solution**

Limite du système : **consommation complète du tampon.**

Exemples de couples tampons :

- Acide acétique / Acétate : $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$
- Ammonium / Ammoniac : $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$
- Acide carbonique / Carbonate : $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$

L'apport d'un acide ou d'une base dans la solution tampon modifie l'équilibre des deux espèces chimiques tampons.

Pouvoir tampon : capacité du couple acide-base conjugué à **maintenir un pH stable.**

PT maximal = mélange équimolaire entre l'acide et la base conjuguée

- $\text{pH} = \text{pK}_A$ du couple
- Si $[\text{C}] \uparrow$ alors pouvoir tampon \uparrow

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{C_{\text{Base}}}{C_{\text{Acide}}}$$