

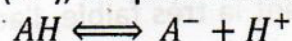
Chapitre 1

Propriétés chimiques des solutions : pH et équilibres acido-basiques.

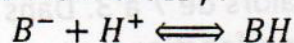
I. NOTIONS D'ACIDES ET DE BASES.

I.1. Définitions

Un acide (AH) est un donneur de protons (H^+), ce qui se traduit par la réaction suivante :



Une base (B^-) est un accepteur d' H^+ (ou donneur d' OH^-) :



Les formes acide et basique d'un même corps, sont en équilibre dans des proportions traduites par la constante d'équilibre K_a de la réaction chimique (A^- est la forme basique correspondante à l'acide AH).

$$K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[AH]} \quad ([X] \text{ est la concentration du composé } X)$$

L'acidité est exprimée par la valeur du pH en rapport avec la concentration d' H^+ libres dans le milieu. Cette concentration est très faible dans la plupart des milieux biologiques, de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} moles.

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

Le pH est donc égal à 7 quand $[H^+] = 10^{-7}$. Il varie en sens inverse de la concentration d' H^+ .

I.2. Notion d'acide fort ou faible.

Un acide fort est un composé chimique qui libère facilement ses protons. La constante K_a est élevée, la majeure partie des molécules se retrouve sous forme dissociée ($A^- + H^+$) et une minorité reste sous forme combinée AH . Le $pK_a = \log \left(\frac{1}{K_a} \right)$, est faible.

Au contraire, un acide faible est beaucoup moins dissocié. En effet, la majeure partie des molécules reste sous forme combinée avec peu de protons libérés. La constante K_a est faible et le pK_a élevé.

Un acide fort diminue beaucoup plus le pH d'une solution qu'un acide faible, car il apporte un plus grand nombre d' H^+ libres.

La force d'un acide ou d'une base est donc caractérisée par son pK_a qui correspond au pH pour lequel 50% de l'acide est dissocié.

La relation qui lie le pH au pK_a est donnée par :

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{1}{K_a} \frac{[A^-]}{[AH]} \implies \log \left(\frac{1}{[H^+]} \right) = \log \left(\frac{1}{K_a} \frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

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

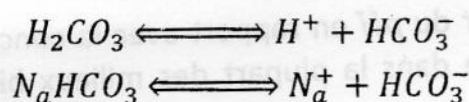
Cette équation est appelée équation de Henderson–Hasselbach. Lorsque la moitié des molécules sont dissociées c'est-à-dire lorsque $[AH] = [A^-]$, alors $pH = pK_a$.

Par ailleurs, l'augmentation des H^+ libres favorise la recombinaison de AH , alors que la diminution des H^+ libres favorise au contraire, sa dissociation (loi d'action de masse). Si le pH est plus alcalin que le pK_a , l'acide se retrouvera en majeure partie sous forme dissociée. Si le pH est plus acide que le pK_a , l'acide se retrouvera en majeure partie, sous forme combinée.

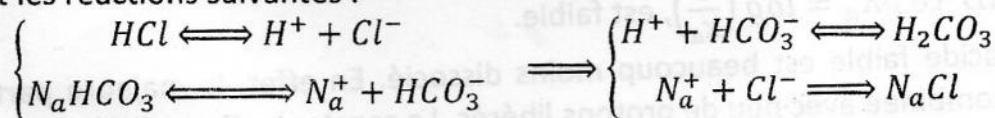
II. LES SYSTEMES TAMPONS.

II.1. Principe de fonctionnement

La quantité d' H^+ présente dans l'eau étant la très faible, l'addition de très faibles quantités d'acide fait varier le pH de façon importante. Par exemple, 1 mmol d'acide fort apporte $10^3 H^+$ soit 10^4 fois plus que n'en contient 1 litre d'eau. Le pH passe alors de 7 à 3. Dans les systèmes biologiques, le pH doit rester constant car les enzymes par exemple, ne fonctionnent que dans une étroite bande de pH . Le milieu intérieur contient alors, des systèmes tampons dont le but est de minimiser les variations de pH face aux agressions acido-basiques. Un système tampon associe généralement un acide faible et un sel de ce même acide à une base forte. Le tampon bicarbonate de sodium/acide carbonique est un exemple de système tampon :



Le sel se trouve sous forme dissociée, tandis que l'acide faible est essentiellement sous forme combinée. La concentration en A^- qui intervient dans la loi d'action de masse, correspond à la totalité des ions A^- présents dans le milieu, qu'ils proviennent du sel ou de l'acide. Mais la quantité provenant de la dissociation de l'acide est négligeable (de l'ordre de 10^{-7} mmol/l) devant la masse de sel. Cette masse de sel tend à déséquilibrer la réaction vers la formation d' AH . Si un acide fort entièrement dissocié est rajouté, les H^+ libres vont donc se combiner préférentiellement avec les A^- libres du sel tampon. Le cation du sel tampon va rester avec l'anion de l'acide fort. Si de l'acide chlorhydrique par exemple, est ajouté, on obtient les réactions suivantes :



Le fonctionnement du système tampon correspond à un échange standard d'acide et de sel : on remplace un acide fort par un acide faible et le sel du tampon par un sel de l'acide faible rajouté. La différence essentielle réside dans le fait que l'acide faible étant beaucoup moins dissocié, la quantité d' H^+ libres sera minorée.

II.2. Pouvoir tampon.

Le pouvoir tampon d'un système est d'autant plus fort que la variation de pH sera faible pour une agression acide donnée. Les deux principaux facteurs conditionnant le pouvoir tampon sont la masse de tampon (loi d'action de masse) disponible et l'écart entre le pH de la solution et le pK_a du système.

Si l'on part d'un pH acide et que l'on rajoute progressivement une base à une solution comprenant un système tampon (ou inversement en partant d'un pH alcalin et en rajoutant un acide) le pH varie suivant la courbe de la figure 1.

Cette courbe est appelée courbe de titration du système tampon. On constate que le tampon n'est efficace que dans une étroite bande de pH autour de son pK_a . Quand le pH est trop alcalin par rapport au pK_a , l'acide faible est alors complètement dissocié, il se comporte comme un acide fort et n'a donc plus d'efficacité en tant que tampon. Quand le pH est trop acide, la quasi-totalité du système se retrouve sous forme acide AH et il n'y a plus de sel libre disponible pour pouvoir tamponner un acide fort.

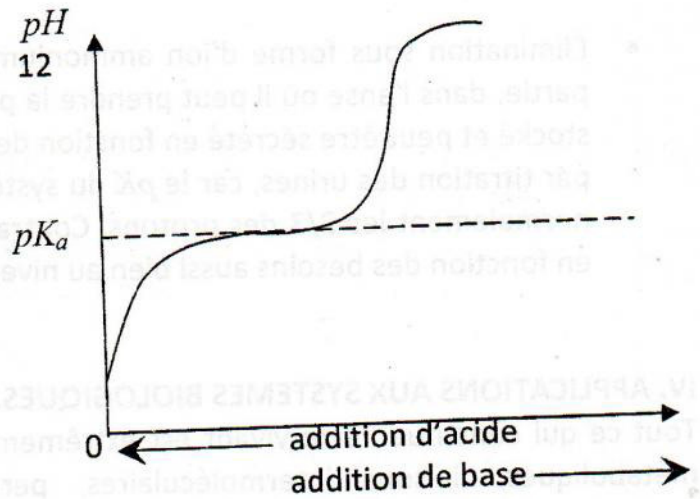


Figure 1 : Courbe de titration d'un système tampon.

III. SECRETION ACIDE RENALE.

La sécrétion acide de protons de la cellule rénale vers la lumière tubulaire sert à la fois à réabsorber les bicarbonates filtrés et à éliminer une éventuelle surcharge acide. Compte tenu du rapport de masse entre les HCO_3^- filtrés à réabsorber et la quantité d' H^+ à éliminer, seulement 2% des protons sécrétés par l'ensemble du néphron, seront finalement excrétés.

III.1. Réabsorption des bicarbonates filtrés.

Le rein filtre chaque jour 180l de plasma contenant 24 à 26 mmol/l de HCO_3^- soit près de 4800 mmol/24h. Ils sont normalement tous réabsorbés.

- 85% essentiellement par un contre transport Na^+ / H^+ .
- 10 à 15% dans l'anse de Henlé.
- 5% en distal par une pompe à H^+ active essentiellement dans les cellules intercalaires α .

III.2. Régénération des bicarbonates consommés.

La régénération des bicarbonates consommés consiste à refabriquer les HCO_3^- qui ont disparu lors du fonctionnement des systèmes tampons. Ce mécanisme est couplé à l'excrétion des acides fixes en excès. La régénération des HCO_3^- commence dès le T.C.P., mais la plupart des H^+ sécrétés à ce niveau seront réabsorbés ultérieurement (sous forme de NH_4^+ ou de HCO_3^-). Le site majeur de l'acidification des urines est le néphron distal, particulièrement le canal collecteur médullaire. Les cellules intercalaires α sécrètent l' H^+ du côté luminal et le HCO_3^- régénéré du côté basal. Il existe également des cellules intercalaires β dont la polarité est inversée et qui sécrètent les HCO_3^- du côté luminal et les H^+ du côté basal : ces cellules sont très peu actives dans les conditions normales.

III.3. Tampons urinaires des protons excrétés.

Les tampons urinaires sont indispensables car pour éliminer 60 à 80 mEq d' H^+ sous forme libre à pH 4,5 (pH urinaire minimum) il faudrait près de 1000 l d'urine par jour! Ce qui est absurde. Ces tampons sont de deux types :

- L'acidité titrable est surtout due aux phosphates. Elle met en jeu des systèmes tampons dont le pK se situe dans les zones de variation du pH urinaire et représente normalement, 1/3 des protons excrétés. Cependant, elle est peu modulable en fonction des besoins acido-basiques.

- Élimination sous forme d'ion ammonium : NH_4^+ . L'ammoniac (NH_3) est réabsorbé en majeure partie, dans l'anse où il peut prendre la place du K^+ dans la pompe $Na^+/K^+/2Cl^-$. L'ammoniac est stocké et peut être sécrété en fonction des besoins. Les protons ainsi éliminés, ne sont pas dosés par titration des urines, car le pK du système est beaucoup trop élevé (9,3). Ce système élimine normalement les 2/3 des protons. Contrairement à l'acidité titrable, il est largement modulable en fonction des besoins aussi bien au niveau de la synthèse proximale que de la sécrétion distale.

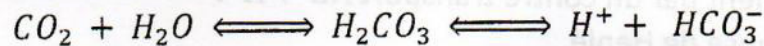
IV. APPLICATIONS AUX SYSTEMES BIOLOGIQUES.

Tout ce qui constitue l'être vivant est extrêmement sensible à la moindre variation de pH (processus métaboliques, liaisons intermoléculaires, perméabilités membranaires, etc.). Ce qui explique l'importance d'une régulation du pH : entre 7,38 et 7,42 pour le pH_a , autour de 7 pour le pH intracellulaire (variable selon les cellules et dans les différents organites d'une même cellule). La régulation la plus fine se situe probablement au niveau du milieu intracellulaire, mais celui-ci est très difficile à explorer. De ce fait, l'étude de l'équilibre acido-basique se fait généralement par le biais du compartiment extracellulaire (plasma).

IV.1. Les différents types d'acide et de base.

Les acides volatils.

Le CO_2 est assimilé à un acide faible libérant peu de protons. En présence d'eau, une partie du CO_2 va s'hydrater en acide carbonique, et une partie de cet acide se dissocie et libère des protons : les trois formes sont en équilibre. En fait, l'acide carbonique lui-même est un acide assez fort (pK_a à 3,7), mais une très faible fraction du CO_2 se trouve sous forme hydratée (1/400) si bien que l'ensemble CO_2 et acide carbonique va se comporter globalement comme un acide faible (pK_a à 6,1). Le CO_2 est un gaz éliminé par les poumons, d'où le terme "volatil".



Les acides fixes.

Ce sont des acides forts non volatils dont l'anion n'est pas métabolisable : acides phosphorique et sulfurique. Ils doivent donc être éliminés de l'organisme.

Acides organiques.

Ce sont des acides forts dont l'anion peut être métabolisé en consommant un proton. Produits intermédiaires du métabolisme, ils donnent généralement des acidoses transitoires : acides lactique, acide acétique et corps cétoniques.

IV.2. Bilan des entrées et des sorties.

Physiologiquement, les entrées sont alimentaires ou métaboliques et les sorties sont pulmonaires ou rénales.

Les entrées.

Les entrées d'acides ou de bases peuvent être alimentaires ou métaboliques. A ces dernières, peuvent être rattachés les échanges avec le compartiment osseux.

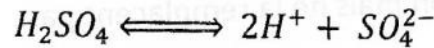
a- Le CO_2

Le CO_2 est produit par les combustions métaboliques, il correspond à une production d'acide énorme : 10^4 mmol/24 heures.

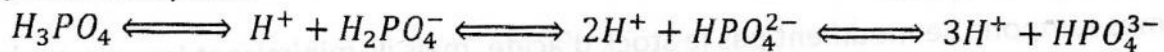
b- Les acides fixes

Les acides fixes sont produits en quantité bien moindre que le CO_2 , mais très agressifs car fortement dissociés.

- La majeure partie (80%) provient de l'acide sulfurique, (H_2SO_4 , pK_a à 2) libéré par le métabolisme des protéines soufrées. Entièrement dissocié à pH 7,4, il libère $2H^+$ par molécule d'acide.



- L'acide phosphorique, H_3PO_4 , est libéré par le métabolisme des phosphoprotéines et des phosphoaminolipides.



Au pH plasmatique, la première dissociation (pK_a à 2) est entièrement faite, la deuxième (pK_a à 6,8) n'est que partielle, la troisième est inexistante : une molécule d'acide donne $1,8 H^+$.

- D'autres acides (comme l'acide urique, pK_a à 5,7) jouent un rôle minime.

Les acides dont l'anion est métabolisable ne sont pas à long terme, des sources d' H^+ car le métabolisme de l'anion consomme l' H^+ transitoirement libéré.

c- Les alcalins.

Les sels formés d'un cation minéral et d'un anion métabolisable (lactates, citrates, maléates, gluconates) sont des sources d'alcalins, car le métabolisme de l'anion va consommer un proton. Ces sels se trouvent le plus souvent dans les végétaux. Les eaux gazeuses riches en bicarbonates peuvent constituer une source alcaline importante.

d- La résultante

La résultante est fonction du régime alimentaire. Dans les pays développés où l'alimentation est riche en protéides, on aboutit à une surcharge acide nette de 60 à 80 mmol/24 heures. En cas d'alimentation végétarienne on observe au contraire un excès d'alcalins.

A cet apport alimentaire acide, se surajoute la production métabolique de CO_2 ainsi que la libération transitoire d'acides par le métabolisme intermédiaire. La grande majorité des agressions acido-basiques consiste donc en surcharges acides.

Les sorties.

Elles sont assurées par deux voies : le CO_2 est éliminé par les poumons et les acides fixes par les reins. Ce sont les seules voies importantes en physiologie. En pathologie on peut observer des pertes digestives anormales d'acide (vomissements, aspiration digestive), ou de bases (dans certaines diarrhées sécrétoires).

IV.3. Organisation générale.

Le stock d'acide de l'organisme est maintenu constant par les deux systèmes régulateurs indépendants : le rein et le poumon. Chacun est spécialisé dans l'élimination d'un type d'acide bien précis : le rein n'est pas plus capable d'éliminer du CO_2 que le poumon n'est capable d'éliminer des acides forts. Toutefois,

en cas de défaillance de l'un des deux systèmes, l'autre sera capable de prendre des mesures de compensation.

Ces systèmes régulateurs sont toutefois situés loin des tissus où se produit l'agression acido-basique. Le délai d'intervention est de quelques minutes pour le poumon et de quelques heures pour le rein. Compte tenu de la grande sensibilité des processus métaboliques au pH , les cellules ne peuvent pas se permettre d'attendre, d'où la nécessité des systèmes tampons.

Les systèmes tampons sont présents partout dans l'organisme, sans aucun délai de réponse, ils permettent d'attendre la régulation mais ne la remplacent pas.

IV.4. Les systèmes tampons.

Les systèmes tampons ne modifient pas le stock d'acide, mais ils minimisent les variations de pH en remplaçant un acide fort par un acide faible.



Le pouvoir tampon est d'autant plus grand que le pK_a du système est voisin du pH du milieu et que le stock de tampon est important.

Les tampons intracellulaires.

Ce sont les systèmes tampons les plus importants. Ils se situent au cœur des processus métaboliques qu'il faut protéger des variations de pH et sur le site même de la plupart des agressions acido-basiques. Ils sont néanmoins, plus difficiles à étudier que les tampons extracellulaires car ils sont difficiles d'accès. Les deux plus importants sur le plan quantitatif, sont les phosphates (principal anion intracellulaire) et les protéines. L'hémoglobine joue un rôle particulièrement important pour tamponner les grandes variations du CO_2 dans le sang lors de son transport entre les tissus et le poumon.

Les protéines, effet Haldane.

Les protéines comportent de nombreux radicaux acides pouvant jouer le rôle de systèmes tampons (groupements imidazole des histidines et acides aminés N-terminaux). Leur très forte concentration dans les cellules permet une capacité tampon importante. Leur pK_a voisin du pH normal étant plus élevé que celui de l'acide carbonique, elles peuvent aussi tamponner les variations du taux de CO_2 .

L'hémoglobine joue un rôle majeur dans le secteur vasculaire, avec un pouvoir tampon six fois supérieur à celui des protéines plasmatiques : elle est quatre fois plus concentrée et particulièrement riche en histidine (3 fois plus que l'albumine). Ses capacités tampon sont encore amplifiées par l'effet Haldane car le degré d'oxygénation de l'hémoglobine modifie sa structure quaternaire et change le pK_a des radicaux histidine. Le pK_a augmente (molécule moins acide) lors de la désoxygénation et diminue (molécule plus acide) lors de l'oxygénation. Cette propriété dépasse les capacités habituelles d'un tampon : le stock d' H^+ porté par la molécule se modifie sans aucune variation de pH : c'est le transport iso hydrique.

Pour chaque molécule d'oxygène libérée, l'hémoglobine capte 0,7 protons, ce qui permet de transporter du CO_2 (H^+ sur l'hémoglobine et HCO_3^- dans le plasma).

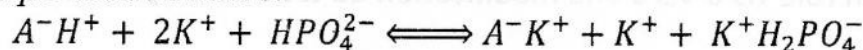
Quand le quotient respiratoire ($QR = VCO_2/VO_2$) est de 0,7 : la totalité du CO_2 produit peut être ainsi transporté sans aucune modification de pH ou de PCO_2 entre artère et veine. Dans le cas habituel d'un

QR à 0,83 la différence artério-veineuse en CO_2 et en pH reflète la prise en charge par les tampons classiques des 0,13 mmol de CO_2 qui n'ont pas été masqués par l'effet Haldane (soit 16% seulement de la charge veineuse en CO_2). Sans effet Haldane, les modifications de pH et de PCO_2 entre artère et veine seraient près de 6 fois supérieures.

Ce système est particulièrement efficace pour assurer le transport de CO_2 des tissus aux poumons avec un minimum de variations de pH . Par contre, seules les propriétés tampons classiques des protéines (Hb comprise) permettent de lutter contre une augmentation généralisée du taux de CO_2 dans l'organisme.

Les Phosphates.

Ils sont fortement concentrés dans les cellules (principal anion) et le pK_a de la deuxième dissociation (6,8) est très voisin du pH intracellulaire.



Les tampons osseux.

Les tampons osseux, (système carbonate / bicarbonate de calcium) ne sont que très lentement mobilisables. Ils interviennent peu dans les désordres acido-basiques aigus. Par contre, leur capacité tampon est considérable, ils jouent un rôle majeur dans les surcharges acides chroniques (insuffisance rénale par exemple).

Les tampons extracellulaires.

En apparence, les tampons semblent ne pas être efficaces dans le milieu extracellulaire car il est pauvre en protéines et en phosphates. De plus, seul le système bicarbonate/acide carbonique se trouve présent à bonne concentration mais son pK_a est trop éloigné du pH plasmatique. En réalité, des conditions d'utilisation particulières rendent le système tampon extracellulaire très efficace.

- Son pK_a acide fait que la majeure partie du système se trouve sous forme de sel, assurant une grande masse de tampon utilisable face à une agression acide. Par contre, il sera très peu efficace vis-à-vis d'une surcharge alcaline.
- Il fonctionne en système ouvert grâce à la régulation de la ventilation : l'acide carbonique généré par le système tampon ne s'accumule pas dans le milieu car il est éliminé par le poumon (maintien d'une PCO_2 constante).
- Il est soumis à un double contrôle de la forme acide et de la forme basique par deux systèmes régulateurs indépendants.

$$pH = pK + \log \frac{HCO_3^-}{H_2CO_3}$$

L'importance quantitative de ce mode de fonctionnement est illustrée par l'exemple suivant : l'addition de 10 mmol/l d' HCl .

- En l'absence de tampon : pH à 3 (10mmol d' H^+ /l)
- En système clos, le système tampon remplace l'acide chlorhydrique par de l'acide carbonique, moins dissocié (+10 mmol/l de H_2CO_3 et -10 mmol/l de HCO_3^-)

$$pH = pK + \log \frac{HCO_3^- \downarrow\downarrow}{H_2CO_3 \uparrow\uparrow} \Rightarrow pH \text{ à } 6,2$$

- En système ouvert, la PCO_2 est maintenue constante à 40 mmHg (régulation de la ventilation) soit 1,2 mmol/l de H_2CO_3 (et toujours -10 mmol/l de HCO_3^-)

$$pH = pK + \log \frac{HCO_3^- \downarrow\downarrow}{H_2CO_3^{al}} \Rightarrow pH \text{ à } 7,1$$

- Après l'adaptation ventilatoire à l'acidose, la PCO_2 diminue : H_2CO_3 à 0.83 mmol/l (PCO_2 à 27,5 mmHg et -10 mmHg de HCO_3^-)

$$pH = pK + \log \frac{HCO_3^- \downarrow \downarrow}{H_2CO_3 \downarrow} \Rightarrow pH \text{ à } 7,33$$

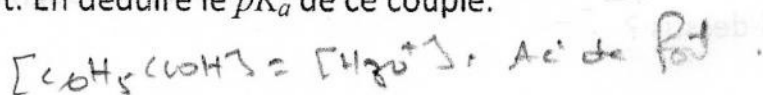
Après régulation rénale : régénération des HCO_3^- et élimination des H^+ , la ventilation normalise la PCO_2 au fur et à mesure. Il en résulte ainsi une Normalisation du pH.

Grâce à cette disposition unique parmi tous les tampons connus, le système bicarbonate/acide carbonique est une des clefs de la régulation acido-basique. Ce système ayant un pK_a relativement faible, il ne peut tamponner efficacement que des acides plus forts que l'acide carbonique. En particulier, il ne joue aucun rôle vis-à-vis d'une modification du taux de CO_2 lui-même.

Exercice 1 : Une solution d'acide benzoïque (C_6H_5COOH) de concentration molaire $C=10^{-2}$ mol/litre a un pH de 3,1.

1. Montrer que l'acide benzoïque est un acide faible.
2. Ecrire l'équation de la réaction de dissociation de cet acide avec l'eau puis donner le couple acide/base correspondant. En déduire le pK_a de ce couple.

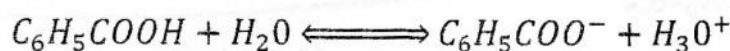
Solution :



1. Supposons que l'acide benzoïque soit un acide fort. Cela signifie qu'il se dissocierait totalement dans l'eau et que $C = [H_3O^+] = 10^{-pH}$.

Cependant, $pH=3,1$ donc $[H_3O^+] = 10^{-3,1} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. Par ailleurs, $C=10^{-2} \text{ mol/l} > [H_3O^+] = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. Ce qui signifie que l'acide benzoïque se dissocie partiellement dans l'eau : c'est donc un acide faible.

2. La réaction de dissociation de cet acide dans l'eau est :



Le couple acide/base est $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$.

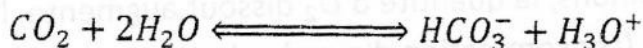
L'acide benzoïque étant acide faible, on peut donc écrire :

$$pH = pK_a - \log \frac{[A^-]}{[A]}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log(C)) \implies pK_a = 2pH + \log(C) = 2 \cdot 3,1 + \log(10^{-2}) = 4,2$$

Exercice 2 : Le sang est une solution aqueuse ionique dont le pH ($\sim 7,4$) est quasiment constant et ne peut subir que de faibles variations. La régulation de la valeur du pH se fait grâce à deux processus :

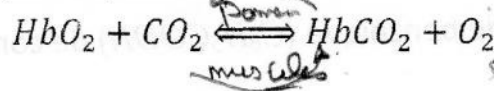
- Mise en œuvre du couple acide/base $CO_2, H_2O/HCO_3^-$ ($pK_a=6,1$ à $37^\circ C$) à partir de l'équilibre :



- La respiration.

- 1- Donner l'expression de la constante d'équilibre K_a relative au couple régulateur. En déduire la relation entre pH et pK_a .
- 2- Un échantillon de sang contient du CO_2 à la concentration $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/litre et des ions hydrogénocarbonates HCO_3^- à la concentration $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/litre. Calculer le pH de cet échantillon sachant que la constante d'équilibre du système $K_a=4,0 \cdot 10^{-7}$.
- 3- Calculer le rapport $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]}$ dans la sang artériel normal.
- 4- Lors d'un effort physique, la concentration en dioxyde de carbone dissout dans le sang, au voisinage du muscle augmente. Comment devrait varier le pH du sang ?

- 5- Afin de minimiser cette variation du pH du sang, l'hémoglobine contenue dans le sang et la respiration interviennent pour éliminer l'excès de dioxyde de carbone. Le transport des gaz dissouts dans le sang peut être par l'équilibre suivant :



Au voisinage des poumons la quantité O_2 dissoute augmente. Dans quel sens est déplacé l'équilibre ci-dessus ?

- 6- Au voisinage des muscles, la quantité de CO_2 dissoute augmente. Dans quel sens est déplacé l'équilibre ci-dessus ?

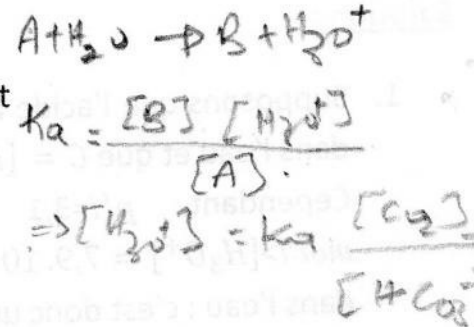
Solution.

1. La constante d'équilibre du couple régulateur $CO_2, H_2O/HCO_3^-$ est

$$K_a = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H_3O^+]}{[CO_2, H_2O]}$$

Donc

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



2. $K_a = 4,0 \cdot 10^{-7}$ soit $pK_a = 6,4$

$$pH = 6,4 + \log \left(\frac{1,6 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-3}} \right) \approx 7,43$$

- 3.

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]} \right) \Rightarrow \log \left(\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]} \right) = pH - pK_a$$

$$\Rightarrow \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]} = 10^{(pH - pK_a)} = 10^{(7,4 - 6,1)} \approx 20$$

4. $pH = pK_a + \log \left(\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]} \right)$

De ce fait si la concentration de CO_2 dissoute augmente, le rapport $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]}$ diminue, alors le pH du sang diminue.

5. Au voisinage des poumons, la quantité d' O_2 dissout augmente, l'équilibre se déplace alors vers la gauche, sens indirect (consommation d'oxygène). $HbCO_2 + O_2 \rightarrow HbO_2 + CO_2$
6. Au voisinage des muscles, la quantité de CO_2 dissout augmente, l'équilibre se déplace alors vers la droite, sens direct (consommation de CO_2). $HbO_2 + CO_2 \rightarrow HbCO_2 + O_2$

Exercice 3: Combien de millilitres de solution de CH_3CO_2Na 0,6 mol/l faut-il ajouter à 200 ml d'une solution d'acide acétique CH_3CO_2H 0,34 mol/l pour faire une solution tampon ayant un pH de 4,36 ? La constante d'ionisation est de $1,8 \times 10^{-5}$ pour CH_3CO_2H .

Solution.

On peut utiliser les équations suivantes pour les solutions aqueuses d'acide faible ou de base faible en présence d'un de leur sel.

$$\text{Pour un acide } [H^+] = \frac{K_a[\text{acide}]}{[\text{sel}]} \text{ et pour une base } [OH^-] = \frac{K_b[\text{base}]}{[\text{sel}]}$$

acide: $[H_3O^+] = K_a \frac{[Acide]}{[sel]}$
 base: $[OH^-] = K_b \frac{[base]}{[sel]}$

$pH = -\log[H^+]$ $pOH = -\log[OH^-]$

$pH + pOH = 14$

Puisque $pH=4,36$ donc

$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,36} = 4,37 \cdot 10^{-5}$

D'où,

$[H^+] = \frac{K_a[acide]}{[sel]} = 4,37 \cdot 10^{-5} \implies [sel] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \times 0,34}{4,37 \cdot 10^{-5}} = 0,14 \text{ mol/l}$

Cependant, il n'y a que 200ml de la solution acide, il nous faut donc

$\frac{0,14 \times 200}{1000} = 0,028 \text{ mole}$

La concentration de la solution de sel étant de $0,6 \text{ mol/l}$, le volume nécessaire de cette solution est donné par :

$V = \frac{0,028}{0,6} = 47 \text{ ml}$

Exercice 4 : Combien de millilitres de solution de NH_4Cl $0,05 \text{ mol/l}$ faut-il ajouter à 100 ml d'une solution d'ammoniaque NH_3 $0,25 \text{ mol/l}$ pour faire une solution tampon ayant un pH de $9,94$? La constante d'ionisation est de $1,8 \times 10^{-5}$ pour NH_3 .

Solution.

pour une base $[OH^-] = \frac{K_b[base]}{[sel]}$ et $pH + pOH = 14$

Puisque $pOH=14-9,94=4,06$ donc

$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-4,06} = 8,7 \cdot 10^{-5}$

D'où,

$[OH^-] = \frac{K_b[base]}{[sel]} = 8,7 \cdot 10^{-5} \implies [sel] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \times 0,25}{8,7 \cdot 10^{-5}} = 0,052 \text{ mol/l}$

Cependant, il n'y a que 100 ml de solution, il nous faut donc

$\frac{0,052 \times 100}{1000} = 0,0052 \text{ moles}$

La concentration de la solution de sel étant de $0,05 \text{ mol/l}$, le volume nécessaire de cette solution est donné par :

$V = \frac{0,0052}{0,05} = 104 \text{ ml}$