

LE POTENTIEL HYDROGÈNE

1. Notions d'acide et de base.

1.1 Théorie de Brønsted:

Un acide HA est un composé qui cède facilement un proton H^+ (= donneur).

Une base BH est un composé qui capte facilement un proton H^+ (= accepteur).

1.2 Théorie de Lewis.

Dans toute réaction sauf radicalaire (= scission homolytique entraînant la formation de radicaux libres: ex: $AB^2 \rightarrow A^1 + B^1$), échange de doublets en terme d'acidité et de basicité.

Quand liaison dative comme entre NH_3 et BF_3 (trifluorure de bore). Le doublet libre de N est donné au bore. Ainsi, NH_3 est une base car il donne le doublet libre, et BF_3 est un acide car il accepte le doublet libre.

2. Produits ioniques de l'eau.

L'eau (la base H_2O), se dissocie en $H^+ + OH^-$. Et, $2H_2O$ se dissocie en $H_3O^+ + OH^-$.

K_e (cst de l'eau) = $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ à $25^\circ C$. $pH = 7$.

Sorensen définit le pH ainsi:

$pH = \text{colog de } [H^+] = (1/\log)[H^+] = -\log[H^+]$.

Un acide fort se dissocie complètement donc son coefficient de dissociation est important. Ce sont des acides minéraux (tous sans carbone).

$pOH = -\log[OH^-]$.

$pH + pOH = pK_e = -\log[K_e] = -\log 10^{-14} = 14$.

3. Expression de la concentration.

Sous forme de molarité (mol/L = M^{-1}) et de normalité (g/L). Formule de normalité:

$N =$ nombre d'équivalents/L de solution.

Rq: le nombre d'équivalents est le nombre d' H^+ ou de OH^- libérés.

Rq: Si formation d'un seul H^+ , molarité = normalité. C'est le cas des monoacides (HCl, \dots) contrairement aux diacides qui donnent plusieurs équivalents.

4. pH des solutions acide faible.

Un acide faible est peu dissocié donc faible coefficient de dissociation, ce sont des acides organiques (donc avec carbone et plus précisément: $R-COOH$).

Rq: Tout composé qui renferme la fonction $COOH$ est un acide faible.

Les acides faibles, lors d'une dissociation passent par la loi d'équilibre (\leftrightarrow).

K_a (cst d'acidité) = $\frac{[Produits]}{[Réactifs]}$. Dans le cas de l'acide acétique (CH_3COOH) nous aurions:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Nous pouvons dire que $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c$.

À l'équilibre: $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, d'où:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = (-1/2) \log K_a - (1/2) \log c$$

$$\text{pH} = ((1/2) \text{p}K_a) - ((1/2) \log c).$$

Rq: Plus K_a est grande (donc $\text{p}K_a$ petit) et plus l'acide est fort. Plus K_a est petit (donc $\text{p}K_a$ grand) et plus la base est forte.

5. pH des bases faibles.

Une base faible a un coefficient de dissociation (α) faible; ce sont des bases organiques dotées d'une fonction amine (R-NH₂).

$$K_b \text{ (cst de basicité)} = \frac{[\text{Produits}]}{[\text{Réactifs}]}$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14 = \text{p}K_e.$$

$$\text{pH} = 7 + ((1/2) \text{p}K_a) + ((1/2) \log c).$$

6. Sel d'acide fort + base forte.

$$\text{pH} = 7 \text{ (car formation d'un sel neutre + H}_2\text{O)}.$$

7. Sel d'acide fort + base faible.

$$\text{pH} = ((1/2) \text{p}K_a) - ((1/2) \log c).$$

8. Sel d'acide faible + base forte.

$$\text{pH} = 7 + ((1/2) \text{p}K_a) + ((1/2) \log c).$$

9. Sel d'acide faible + base faible.

$$\text{pH} = (1/2)(\text{p}K_1 + \text{p}K_2).$$

10. Solution tampon.

Ce sont des solutions très importantes dans l'organisme car elles régulent le pH (en particulier sanguin) de n'importe quel liquide.

Définition: solution qui conserve pH environ constant malgré l'addition (à des concentrations raisonnables) d'acide/base ou la dilution.

Une solution tampon = acide faible + base conjuguée (dans des concentrations équimolaires ou équimoléculaires).

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log (C_b/C_a) = \text{p}K_a + \log [\text{sel}]/[\text{acide}].$$

11. pH des acides aminés.

Les acides aminés sont des composés très importants (fonction acide + fonction amine), ils vont se ioniser pour former:



-des espèces diacides: $\text{R}-\text{CH}-\text{NH}_3^+$ avec $\text{pH} = ((1/2) \text{p}K_a) - ((1/2) \log c).$



-des espèces neutres (= zwitterion): R-CH-NH³⁺ avec pH = (1/2)(pK₁ + pK₂) = pHi.



-des espèces dibasiques: R-CH-NH₂ avec pH = 7 + ((1/2)pK_a) + ((1/2)log c).

Par électrophorèse, l'on peut séparer les acides aminés suivant leur pH par rapport au pHi:

Si pH < pHi, l'acide aminé (+) va migrer vers la cathode (-).

Si pH > pHi, l'acide aminé (-) va migrer vers l'anode (+).

Les 20 acides aminés protéinogènes (= contenus dans le code génétique) se divisent en 7 classes structurales:

1. Les α-α aliphatiques: Glycine (Gly,G), alanine (Ala,A), valine (Val,V), leucine (Leu,L), isoleucine (Ile,I).

Que des C.

Chef de file: glycocolle (= glycine); c'est le seul sans C asymétrique.

2. Les α-α soufrés: Cystéine (Cys,C), méthionine (Met,M).

Avec S.

Chef de file: cystéine: R-CH₂-SH; il est présent dans la courbure des protéines du cuir chevelu. Il confère la force à la base des cheveux (Si manque → calvitie).

3. Les α-α aromatique: Phénylalanine (Phe,F), tyrosine (Tyr,Y), tryptophane (Trp,W).

Avec un système cyclique stabilisé par mésomérie.

Chef de file: phénylalanine: R-CH₂-(cycle à 6C).

Rq: la tyrosine appartient aux phénols.

4. Les α-α iminoacides: Proline (Pro,P).

Avec un cycle pentagonal.

Chef de file: proline doté d'un noyau pyrrolidine. La proline est aussi présent dans la courbure des protéines.

5. Les α-α neutres/hydroxylés: Sérine (Ser,S), thréonine (Thr,T), Asparagine (Asn,N), Glutamine (Gln,Q).

Avec OH.

Chef de file: sérine: R-CH₂-OH.

Abondant dans les phosphoprotéines telles que la caséine du lait ou la vitelline de l'oeuf.

6. Les α-α acides/dicarboxyliques: Aspartate (Asp,D), glutamate (Glu,E).

Chef de file: aspartate.

L'acide aspartique est le plus acide des α-α avec un pH voisin de 2,8.

7. Les α-α basiques/dibasiques: Histidine (His,H), lysine (Lys,K), Arginine (Arg,R).

Chef de file: lysine.

L'arginine est le plus basique des α-α.

L'histidine est abondant dans l'hémoglobine.

Liste des a-a essentiels, c'est à dire qui ne peuvent être synthétisés par le corps (on les puise dans la nourriture):

Valine, leucine, isoleucine, méthionine, phénylalanine, tryptophane, thréonine, lysine.

Moyen mnémotechnique:

Le (Leu) très (Thr) lyrique (Lys) Tristan (Trp) fait (Phe) vachement (Val) méditer (Met) Iseut (Ile).

Rajouter histidine et chez l'enfant arginine.