



RONÉOS DFGSP2 2020 - 2021

UE PL2.13 : SAN 3-4

Date : 02/10/20

Plage horaire : 10h30-12h30

Enseignant : GAUDIN Karen

N°ISBN : 978-2-37366-091-3

Ronéistes

DELVERT Aurore – aurore.delvert@gmail.com

SEMPE Clément – clementsempe32@gmail.com

Solution tampon

Plan du cours :

I – Définition d'une solution tampon

A - Les solutions tampons

B - Les pseudo tampons

C - Le pH

II - Caractéristiques d'une solution tampon

A - La nature du couple acide – base

B - La molarité

1. La capacité tampon

2. Le pouvoir tampon

3. Préparation d'une solution tampon

4. Les tampons et pharmacopée européenne

C - La force ionique

D - L'osmolarité

1. Définition

2. L'importance de l'osmolarité

E - Les diagrammes de prédominance des espèces

III – Applications des solutions tampons

A - En chimie
B - En biologie
C - Les propriétés du tampon

Objectifs du cours :

- Savoir ce qu'est une solution tampon ou pseudo-tampon
- Savoir calculer le pH d'une solution tampon
- Connaître le domaine, la capacité et le pouvoir tampon
- Savoir préparer une solution tampon
- Savoir calculer la molarité, la force ionique et l'osmolarité

I. Définition d'une solution tampon

A. Les solutions tampons

Solution tampon : solution dont **le pH ne varie pas ou très peu** lors :

- De **l'ajout d'un acide**
- De **l'ajout d'une base**
- D'une **dilution**

Elle est composée d'un **mélange d'acide faible et de sa base conjuguée dans des concentrations assez proches**, du même ordre de grandeur ce qui correspond au domaine de Henderson-Hasselbach.

L'acide et la base appartiennent au même couple et donc à la même constante d'acidité K_a .

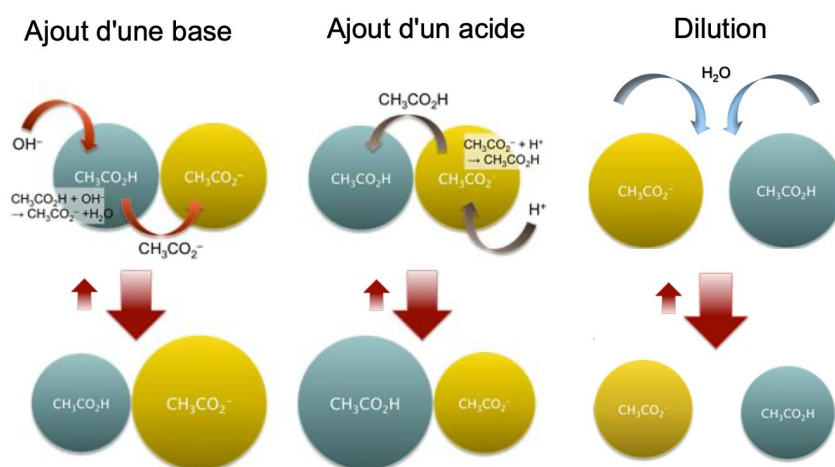


Illustration des 3 propriétés d'une solution tampon:

- **Ajout d'une base forte** : on ajoute une base forte qui réagit avec l'acide faible pour donner sa base conjuguée. Il y a transformation de la base forte en base faible ce qui limite la variation du pH : la basification du milieu est limitée.
- **Ajout d'un acide fort** : l'acide fort réagit avec la base faible et transforme l'acide fort en acide faible. L'acidification du milieu est donc beaucoup moins forte.
- **Dilution** : on diminue la quantité d'acide et de base de la même manière, la proportion entre les deux reste la même.

Attention : il ne faut pas trop diluer. Il faut toujours penser que les concentrations en tampon restent supérieures au produit ionique de l'eau.

Le pouvoir tampon est maximal lorsque l'acide et la base conjuguée sont en concentrations égales. Cela signifie que la valeur du pH est égale au $\text{p}K_a$. Plus la concentration du tampon est importante, plus le pouvoir tampon est fort, permettant à la solution de résister à la dilution, à l'ajout d'acide et de base forts.

B. Les pseudo-tampons

Parfois des solutions sont considérées comme des solutions tampons alors qu'elles ne répondent pas à tous les critères qui définissent une solution tampon.

En général elles permettent de résister à un ajout d'acide, à un ajout de base ou à une dilution, mais jamais les 3 en même temps. Elle ne suit pas forcément la définition chimique (acide et base conjuguée présents dans la solution).

Une solution d'acide fort ou de base forte peuvent être des pseudos tampons.

Exemple : une solution d'acide fort concentrée (acide chlorhydrique).

L'HCl peut être un pseudo-tampon dans le cas de l'ajout d'une base forte.

On ajoute 1 mmole d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 100 mL d'acide chlorhydrique (HCl) :
 $\text{pH} = -\log C = 1$

$$\begin{aligned} \text{Si on ajoute 1 mmole d'hydroxyde de sodium (B)} \\ \text{pH} &= -\log C \\ &= -\log [(C_A \times V_A - n_B) / V_A] \\ &= -\log [(0,1 \times 0,1 - 0,001) / 0,1] \\ &= -\log (0,009 / 0,1) = \mathbf{1,05} \end{aligned}$$

Lorsqu'on ajoute la soude on obtient un pH de 1,05. Le pH augmente très faiblement, la solution d'acide fort peut donc résister à l'ajout d'une base forte. On peut alors parler de pseudo-tampon.

Attention : Si on ajoute beaucoup de base, on arrive à une neutralisation ($\text{pH} = 7$) car tout réagit.

Par contre si on fait une dilution par deux, le pH augmente de manière plus significative: augmentation de 0,3 unités pour une faible dilution.

$$\begin{aligned} \text{Si on ajoute 100 mL d'eau} \\ \text{pH} &= -\log C \\ &= -\log [(C_A \times V_A) / (V_A + V_B)] \\ &= -\log [(0,1 \times 0,1) / (0,1 + 0,1)] \\ &= -\log (0,01 / 0,2) \\ &= -\log (0,05) = \mathbf{1,30} \end{aligned}$$

Au-delà d'une variation de pH de l'ordre de 0,1 / 0,2 on considère que la solution n'est pas tampon.

C. Le pH

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

La **capacité tampon** est **maximale** pour **pH = pKa**. Pour avoir l'effet tampon il faut que les 2 espèces présentes dans la solution soient dans des concentrations peu éloignées. Sinon la solution devient une solution d'acide faible ou de base faible qui ne possède plus les propriétés de tampon. Il faut donc qu'il reste **au moins 10% d'acide et 10% de base**. On tolère une **relation de 1 pour 10**. C'est à dire qu'il faut que le **rapport base/acide soit compris entre 1/10 et 10/1**.

$$1/10 < \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 10$$

L'application de ce rapport dans l'équation du pH donne:

$$\text{pKa} - 1 < \text{pH} < \text{pKa} + 1$$

Le domaine de pH d'une solution tampon est fonction du pKa du couple A^-/AH choisi pour préparer la solution tampon. Pour la préparation d'une solution tampon, il faudra choisir un couple particulier qui aura un pKa proche du pH que l'on veut obtenir.

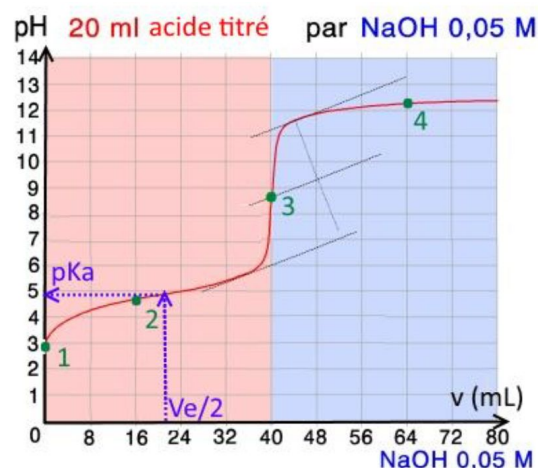
II. Caractéristiques d'une solution tampon

A. La nature du couple acide – base

Objectifs d'une solution tampon :

- Fixer le pH d'un milieu pour certaines réactions
- Définir une capacité tampon ou pouvoir tampon

Rappel : A la demi-équivalence on trouve le domaine tampon puisque le pH de la solution est égal au pKa.



Choix du couple acide-base :

Deux exemples de couples acido-basiques :

Tampon acide acétique CH_3COOH /acétate CH_3COO^- avec $\text{pK}_a = 4,75$:

- Domaine : $4,75 - 1 < \text{pH} < 4,75 + 1$
- On peut donc faire des solutions tampons seulement dans le domaine suivant :

$$3,75 < \text{pH} < 5,75$$

Tampon ammonium NH_4^+ /ammoniac NH_3 avec $\text{pK}_a = 9,25$

- Domaine : $9,25 - 1 < \text{pH} < 9,25 + 1$
 - On peut donc faire des solutions tampons seulement dans le domaine suivant:
- $$8,75 < \text{pH} < 10,75$$

Molarité d'une solution tampon :

La molarité d'une solution tampon correspond à la somme des concentrations des deux formes conjuguées du couple :

$$([\text{AH}] + [\text{A}^-]) \text{ ou } ([\text{BH}^+] + [\text{B}])$$

Si on veut une solution tampon de molarité 0,1 M cela veut dire que si on fait la somme des concentrations des parties acides et basiques c'est égal à 0,1 M.

On peut directement faire la somme des concentrations car nos acides et bases conjugués sont dans la même solution (même volume). Donc on peut faire soit la somme des concentrations, soit du nombre de moles car cela revient au même.

Exemple :

Tampon ammonium / ammoniac

$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$

- › Mélange 100 mL de NH_4^+ à 0,1 M et 200 mL de NH_3 à 0,1 M
- › Concentration du tampon = $(C_{\text{NH}_4^+} \times V_{\text{NH}_4^+} + C_{\text{NH}_3} \times V_{\text{NH}_3}) / (V_{\text{NH}_4^+} + V_{\text{NH}_3}) = (0,1 \times 0,1 + 0,2 \times 0,1) / (0,1 + 0,2) = 0,1 \text{ M}$

B. La molarité

1. La capacité tampon

La propriété d'une solution tampon est de **résister aux variations de pH**.

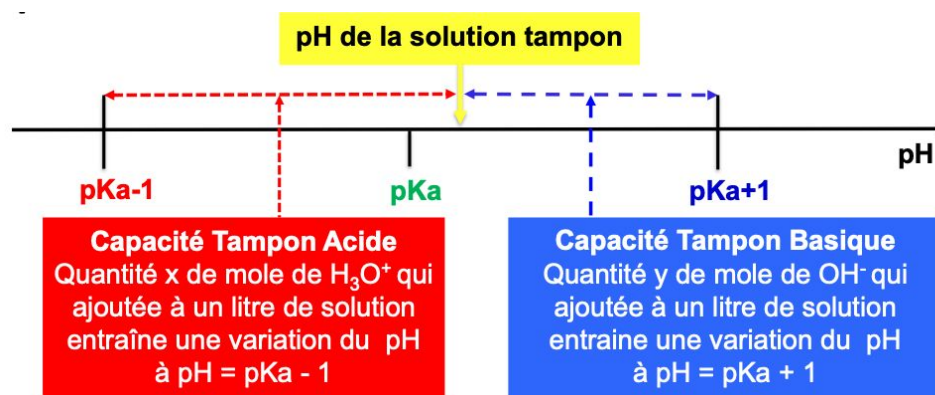
La **valeur du pH** et la **molarité du tampon** sont responsables de la **capacité** tampon. Ces deux éléments sont à prendre en compte quand on veut préparer une solution tampon.

On peut définir des capacités tampons acides ou alcalines :

- **pH = pKa** : le tampon a une **capacité acide = à la capacité alcaline**. C'est à dire qu'il est capable de résister à la même quantité de matière d'acide ou de base qui vont être ajoutés.
- **pH < pKa** : le tampon a une **capacité alcaline > à la capacité acide**. La solution résiste beaucoup plus à l'ajout de base qu'à l'ajout d'acide.
- **pH > pKa** : le tampon a une **capacité acide > à la capacité alcaline**.

La molarité est responsable des capacités. Donc si on dilue le tampon, la capacité tampon est divisée par le facteur de dilution. Cependant, le rapport capacité alcaline/acide ne change pas, cela changera uniquement la valeur.

La **capacité tampon** est définie comme le nombre de moles d'acide ou de base à ajouter à 1L de solution tampon qui entraîne une variation de pH à pKa-1 ou pKa+1.



Ici le pH de la solution est légèrement supérieur au pKa mais on a bien une solution tampon puisqu'on se trouve dans le domaine $pK_a - 1 / pK_a + 1$ et qu'on a un mélange d'un acide et de sa base conjugué.

Le pH étant légèrement supérieur au pKa, on voit que le domaine de la capacité tampon acide est supérieur au domaine de la capacité tampon basique. Pour atteindre le $pK_a - 1$, il faudra donc ajouter beaucoup plus de moles d'acide comparé au nombre de moles de base qu'il faudra ajouter pour atteindre le $pK_a + 1$.

Ainsi le tampon résistera à une plus grande quantité d'attaque acide que basique.

Si on ajoute une quantité d'acide qui amène au delà de la capacité tampon on sort du rapport $pK_a + 1 / pK_a - 1$. La solution tampon est alors plus faible.

Pour calculer la capacité tampon on prend l'équation de calcul du pH et on remplace la valeur du pH par $pK_a - 1$ si on veut calculer la capacité tampon acide et par $pK_a + 1$ si on veut calculer la basique.

On va alors calculer x , c'est à dire le nombre de moles d'acide qu'on a rajouté. Dans le cas de la capacité tampon acide, l'acide qu'on va rajouter va réagir avec la base conjuguée donc on va diminuer la quantité de base (b) et former de l'acide conjugué (a).

Capacité Tampon Acide

Quantité x de mol de H_3O^+ qui ajoutée à un litre de solution entraîne une variation du pH à $pH = pK_a - 1$

$$pK_a - 1 = pK_a + \log \frac{(b - x)}{(a + x)}$$

$$x = \frac{10b - a}{11}$$

Plus x est grand, plus la capacité acide est importante.

Pour la capacité tampon basique, on ajoute de la base qui réagit avec l'acide (a) pour donner sa base conjuguée (b). On obtient alors y , c'est à dire le nombre de moles de base qu'on a ajouté.

Capacité Tampon Basique

Quantité y de mol de OH^- qui ajoutée à un litre de solution entraîne une variation du pH à $pH = pK_a + 1$

$$pK_a + 1 = pK_a + \log \frac{(b + y)}{(a - y)}$$

$$y = \frac{10a - b}{11}$$

Plus y est grand, plus la capacité basique est importante.

Application numérique : calcul de la capacité tampon

100mL de Solution tampon
TRIS à 25 mM à pH 7,4
 $pK_a = 8,1$ à $25^\circ C$



$pH = pK_a + \log (b / a)$ d'où $b / a = 10^{(pH - pK_a)} = 10^{-0,7}$
 $a + b = 0,025$ mol pour 1 litre

Donc $b = 0,025 - a$

Et $(0,025 - a) / a = 10^{-0,7}$ donc $a = 0,021$ mol et $b = 0,004$ mol

Capacité Tampon Acide

$$x = \frac{10b - a}{11}$$

$$x = 0,0017 \text{ mol/L}$$

Capacité Tampon Basique

$$y = \frac{10a - b}{11}$$

$$y = 0,0187 \text{ mol/L}$$

Ici on a $y > x$: capacité basique beaucoup plus importante.

Il faudra donc ajouter plus de moles de base pour atteindre le $pK_a + 1$ qu'il ne faut de moles d'acide pour atteindre le $pK_a - 1$.

Ce tampon permet donc de plus résister aux attaques basiques.

Attention : la capacité est donnée pour 1L de solution.

2. Pouvoir tampon

On peut également utiliser le pouvoir tampon.

Moins la variation de pH est importante lors de l'ajout d'un acide fort ou d'une base forte, plus la solution a un fort pouvoir tampon. Il est noté bêta β .

$$\beta = \left| \frac{dC}{dpH} \right|$$

- › C concentration initiale de solution acide fort ou base forte ajoutée
- › La fonction montre la résistance de la solution tampon à des éléments perturbateurs
- › En mol.L^{-1}

Ici on calcule par rapport à ce qu'on ajoute. C'est à dire qu'on n'a pas une zone maximale et minimum. On regarde par rapport à une situation précise d'une attaque acide/base.

On observe la **variation de concentration** en fonction de la **variation de pH**.

On prend l'équation du pH et on introduit:

$$\beta = \ln(10) \times (C_0 \times z \times (1 - z))$$

→ C_0 concentration de l'ajout acide fort ou base forte après dilution.

→ z fraction molaire de base faible : nombre de moles de base faible par rapport au nombre de mole total.

β est d'autant plus élevé que **la concentration en tampon est grande**.

Le pouvoir tampon est maximum à **pH=pKa** (si les concentrations en acide et en base sont négligeables devant celles de l'acide et sa base conjuguée).

Application numérique :

On met 100 mL de solution tampon TRIS à 25 mM à pH 7,4. Le pK_a est de 8,1 à 25°C. Ajout de 100 mL de base forte de concentration 0,1M à 1L de tampon contenant $a = 0,021 \text{ mol}$ et $b = 0,004 \text{ mol}$. Calculer le pouvoir tampon.

Ici C_0 doit tenir compte de la dilution.

Donc si j'ajoute 100 mL d'une base forte à 0,1M à 1 litre (facteur dilution = 0,1/1,1) de solution tampon, on va avoir :

$n(\text{base forte}) = C \times V$, avec un volume V de $1\text{L} + 100\text{ mL} = 1,1\text{ L}$

La fraction molaire z (rapport base/acide conjugué) se détermine par le rapport de $n(\text{base}) / n(\text{total})$, n étant le nombre de moles.

on a $z = 0,16$, ce qui correspond à 16 %.

$$\beta = \ln(10) \times (C_0 \times z \times (1 - z))$$

› $C_0 = 0,1 \times 0,1 / 1,1 = 9\text{ mM}$

› $z = 0,004 / 0,025 = 0,16$

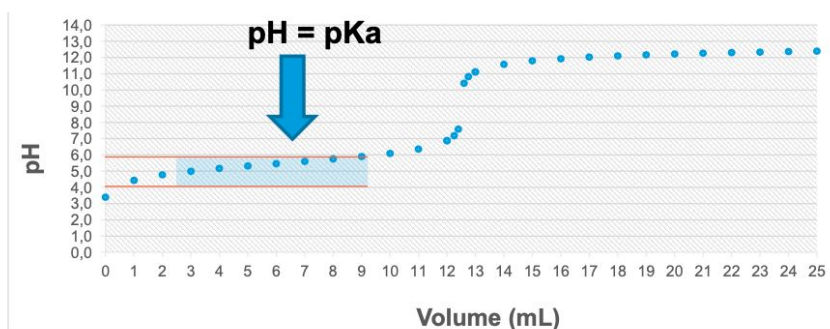
$$\beta = \ln(10) \times (0,009 \times 0,16 \times (1 - 0,16)) = 0,0028\text{ mol.L}^{-1}$$

3. Préparation d'une solution tampon

3 méthodes de préparation possibles :

- Mélange d'un **acide faible et de sa base conjuguée** en quantités similaires.
- Mélange d'un **acide faible et d'une base forte** : transformation en base conjuguée → tampon observé à la demi-équivalence sur la courbe.
- Mélange d'une **base faible et d'un acide fort** : transformation en acide conjugué → tampon observé à la demi-équivalence.

Dans les deux derniers cas, on s'arrête à la demi-équivalence. La réaction n'est pas totale. Les deux dernières méthodes sont les plus utilisées.



NaOH 0,1M
V équivalence 12,5mL

V ½ équivalence 6,5mL
Zone tampon pKa +/- 1
⇒ pKa 5,5

Ces préparations ne produisent pas toujours exactement la même chose. Le mode de préparation a un impact sur la **force ionique** et l'**osmolarité**.

Il va donc falloir réfléchir à quels sont les ions en présence, c'est à dire pas que ceux qui font le pH mais aussi les ions spectateurs.

Application numérique :

Tampon TRIS : mélange d'une base faible et d'un acide fort.

A l'équivalence on fait réagir tout l'acide fort avec toute la base faible donc il faut s'arrêter avant car sinon il n'y aura plus de base, donc avant l'équivalence.

Pour avoir la solution tampon il faut faire réagir une certaine quantité de base faible pour la transformer en son acide conjugué, dans des proportions qui vont permettre d'avoir un pH = 7,4.

Il faut faire réagir la base faible de manière à obtenir la même quantité d'acide faible c'est à dire qu'il faut faire réagir 0,021 mol de base faible pour la transformer en 0,021 mol d'acide faible. On fait cela en le faisant réagir avec l'acide sulfurique.

Il faut donc 0,021/2 moles d' H_2SO_4 car l'acide va libérer 2H^+ .

Préparation de 1000 mL de Solution
tampon TRIS 25 mM à pH 7,4
pKa = 8,1 à 25°C



Dissolvez 3,0 g de tris(hydroxyméthyl)aminométhane (121 g.mol^{-1}) dans 100 mL d'eau distillée puis ajustez à pH 7,4 avec de l'acide sulfurique et complétez à 1000 mL avec de l'eau distillée.

- $3 / 121 = 0,025 \text{ mol}$ de base faible
- Il faut obtenir a = 0,021 mol et b = 0,004 mol
- C'est-à-dire qu'il faut faire réagir 0,021 mol de base faible pour obtenir 0,021 mol d'acide faible
- Il faut $0,021 / 2 = 0,011 \text{ mol}$ d' H_2SO_4 pour préparer ce tampon

⇒ Préparation base faible / acide fort

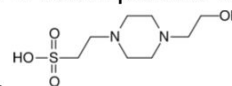
4. Les tampons et pharmacopée européenne

On a ici 3 exemples de tampons dans la pharmacopée européenne mais on peut y trouver aussi des pseudo-tampons, qui ne sont pas différenciés.

Ex 1 : HEPES, a priori c'est un **tampon** puisqu'on a un acide faible avec une base forte. Pour savoir, il faut calculer la quantité de NaOH ajoutée par rapport à la quantité initiale de HEPES et voir si on a fait tout réagir.

→ Solution tampon HEPES pH 7,5

- Dissolvez 2,38 g d'HEPES dans environ 90 mL d'eau. Ajustez à pH 7,5 avec une solution d'hydroxyde de sodium 5 M et complétez à 100 mL avec de l'eau.



→ Solution tampon pH 2,0

- Dissolvez 6,57 g de chlorure de potassium dans de l'eau, ajoutez 119,0 mL d'acide chlorhydrique 0,1 M et complétez à 1000,0 mL avec de l'eau.

→ Solution tampon citrate pH 3,0

- Dissolvez 5,3 g d'acide citrique monohydraté dans 80 mL d'eau. Ajustez le pH avec de l'hydroxyde de sodium 1 M et complétez à 100,0 mL avec de l'eau.

Ex 2 : HCl, c'est un **pseudo tampon**, car la seule espèce qui apporte un caractère acido-basique est HCl, qui est un acide fort. Le chlorure de potassium est un sel donc n'a pas de caractère acido-basique, il sert juste à modifier la force ionique ou l'osmolarité du système.

Ex 3 : Citrate, a priori c'est un **tampon** car on a un acide faible avec une base forte (à vérifier avec le calcul pour voir si on a fait réagir tout l'acide citrique).

C. La force ionique

Pour un même tampon de base (HEPES à pH 7,5 par exemple), on peut le préparer de différentes façons : soit avec sa base conjuguée, soit une base forte et on aura pas tout à fait les mêmes tampons, **la force ionique totale peut être différente**.

La composition ionique peut être différente en fonction des espèces ajoutées, si je prend de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, les ions spectateurs associées (respectivement Cl^- et SO_4^{2-}) n'auront **pas la même charge**. Cela aura donc un impact sur la force ionique et l'osmolarité.

Force ionique = concentration des ions présents dans la solution par rapport à leurs charges.

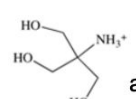
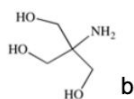
$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

C_i concentration des ions i présents dans la solution

Z_i charge des ions i présents dans la solution

Application numérique :

Préparation de 1000 mL de Solution
tampon TRIS 25 mM à pH 7,4
 $pK_a = 8,1$ à 25°C



Dissolvez 3,0 g de tris(hydroxyméthyl)aminométhane ($121 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 100 mL d'eau distillée puis ajustez à pH 7,4 avec de l'acide sulfurique et compléter à 1000 mL avec de l'eau distillée.

- on a = 0,021 mol et b = 0,004 mol
- Donc $\text{SO}_4^{2-} = 0,011 \text{ mol}$
- $I = \frac{1}{2} (0,021 \times 1^2 + 0,011 \times (-2)^2) = 0,0325 \text{ M}$
- Est-ce que la force ionique aurait été la même si on avait préparé le tampon avec de l'acide chlorhydrique?
- $I = \frac{1}{2} (0,021 \times 1^2 + 0,021 \times (-1)^2) = 0,0210 \text{ M}$

D. L'osmolarité

1. Définition

L'osmolarité correspond au nombre de particules osmotiquement actives **par litre** de solution.

$$\text{Osmolarité} = \text{molarité de la solution} \times v$$

v : nombre total d'ions préexistants ou éventuellement formés par solvolysse à partir d'une molécule de soluté (v=1 si le soluté n'est pas ionisé).

Résultat en **milliosmoles/litre** ou **mosm.L⁻¹**

2. L'importance de l'osmolarité

Cette grandeur permet de **mesurer la pression osmotique** d'une solution et de déterminer ainsi la diffusion du solvant à travers une membrane semi-perméable (osmose).

La valeur physiologique du plasma sanguin est située entre **280 et 300 mosm/L**, les formes pharmaceutiques doivent **respecter cette osmolarité** notamment dans les **formes injectables et les collyres**.

Application numérique 1 :

Une solution contenant 10 mM de glucose a une osmolarité égale à 10 mosm/litre. En effet, le glucose ne se dissocie pas lors de sa dissolution.

Une solution contenant 10 mM de NaCl a une osmolarité égale à 20 mosm.L⁻¹. En effet, NaCl libère deux ions lors de sa dissolution, soit 2 molécules osmotiquement actives pour 1 molécule de NaCl.

Quelle est l'osmolarité d'une solution contenant 10 mM de glucose et 10 mM de NaCl ?

→ l'osmolarité de cette solution est de 30 mM.

Application numérique 2 :

Quelle est l'osmolarité d'une solution de bicarbonate de sodium, NaHCO₃, de concentration 100 mM?

Que devient cette osmolarité si lors de la préparation de cette solution, si 0,04 mol MgCl₂ est ajoutée à 1 L de cette solution?

NaHCO₃ → Na⁺, HCO₃⁻ donc l'osmolarité est égale à 200 mosm.L⁻¹.

MgCl₂ → Mg²⁺, 2 Cl⁻ donc 0,04 x 3 = 0,120 osm.L⁻¹.

Au total 320 mosm.L⁻¹

E. Les diagrammes de prédominance des espèces

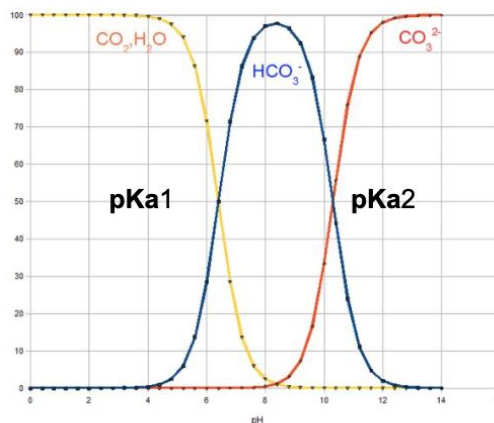
Ce diagramme donne les **concentrations des différentes espèces en fonction du pH**. Et permet visuellement de voir comment une espèce se répartit à chaque valeur de pH.

Exemple du bicarbonate :

C'est un **ampholyte**, il possède 2 pKa et en fonction du pH on pourra avoir les différentes formes dans la solution.

Par exemple, le diagramme montre que la seule espèce présente à pH compris entre 8 et 9 est l'ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-).

Si on acidifie la solution, le pH diminue et $[\text{HCO}_3^-]$ diminue tandis que $[\text{CO}_2]_{(\text{aq})}$ croît. Et il peut y avoir un dégazage.

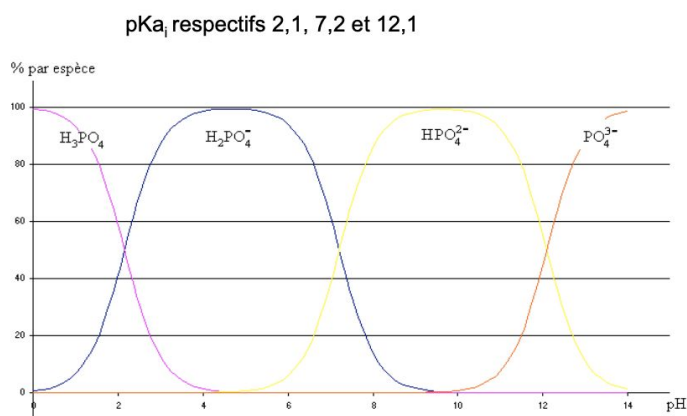


pKa1	$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$	6,4
pKa2	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	10,3

Application numérique : acide phosphorique H_3PO_4

Il possède 3 pKa, et peut libérer 3 protons mais c'est un acide faible (il a des pKa).

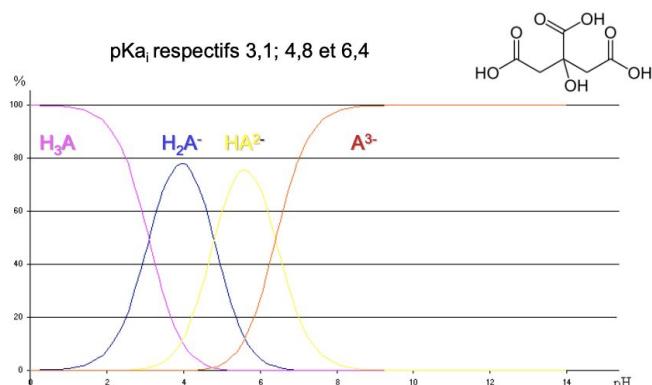
Par contre **ses pKa sont éloignés** donc quand on s'en rapproche **on va pouvoir avoir 100% d'une même espèce**.



Application numérique 2 : acide citrique

C'est un triacide carboxylique (faible), donc capable de lâcher 3 protons et il a donc 3 pKa.

Mais les **3 pKa sont très proches** donc pour les 2 espèces intermédiaires **on aura jamais 100% d'une même forme toute seule**.



III. Applications des solutions tampons

A. En chimie

Elles sont utilisées pour **maintenir une réaction à un certain pH** lors de :

- › Réaction de dosage pH dépendante (Red-Ox, Complexométrie)
- › Dosage spectrophotométrique d'une des formes d'un couple acido-basique
- › Partage de solutés doués de propriétés acido-basique entre 2 phases liquides
- › Maintien du pH de la phase mobile en chromatographie liquide (=> partition constante entre la phase mobile et la phase stationnaire).

On verra ces procédés au S2...

B. En biologie

Il existe de **nombreux systèmes tampons en biologie**, un des couples qui joue un rôle essentiel dans la **régulation du pH sanguin** est le **couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$** ($\text{pK}_a = 7,2$), pour avoir $7,36 < \text{pH sanguin} < 7,42$.

L'isotonie est le fait d'avoir des solutions qui ont une osmolarité similaire au milieu intérieur/extérieur des cellules.

- Si la solution est **hypotonique**, on observe un oedème cellulaire et la cellule éclate.
- Si la solution est **hypertonique**, on observe un écrasement des cellules.

Les 3 milieux biologiques tamponnés sont le sang, l'urine et le liquide lacrymal.

Il existe 4 systèmes tampon essentiels :

- Le **système carbonate** : $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$
- Le **système des protéines**
- Le **système de l'hémoglobine**
- Le **système phosphate** : $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$

Ces systèmes peuvent capter ou libérer les H^+ , sans pour autant les faire disparaître de l'organisme.

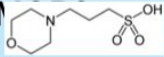
C. Les propriétés du tampon

On a parlé des propriétés chimiques des tampons mais on peut regarder d'autres propriétés :

- *Prix*
- *Température dépendance* : Si une molécule est organique elle sera en général plus sensible à la température que des molécules minérales.

- *Stérilisation* : les formes pharmaceutiques doivent être stériles alors est-ce que mon tampon est résistant à certains types de stérilisations.
- *Absorbance UV* : est-ce que mon tampon affecte les mesures d'absorbance si j'ai besoin d'un milieu tamponné pour suivre une réaction.

Quelques tampons utilisés pour un pH autour de 7,4 :

Phosphate	5,8-8,0	<ul style="list-style-type: none"> • pH ne dépend pas de la température • Pas cher • Transparent dans la gamme UV
	6,5-7,9	<ul style="list-style-type: none"> • Ne peut pas être autoclavé • pH dépend en partie de la température • Haute capacité tampon au pH physiologique
HEPES	6,8-8,2	<ul style="list-style-type: none"> • Ne peut pas être autoclavé • pH dépend en partie de la température • Peut former des radicaux sous certaines conditions
TRIS	7,5-9,0	<ul style="list-style-type: none"> • pH dépend de la température et de la dilution • Pas cher • Peut interférer avec l'activité de certaines enzymes • Transparent dans la gamme UV

Exemples de tampons à pH physiologique et réactions à la température :

→ **Tampon phosphate** vers pH 7 : - 0,003 unité de pH par °C donc variation négligeable.

→ **Tampon Tris** : - 0,03 unité de pH par °C donc entre 15° et 40°C, le pH diminue de 0,7 unité pH.