

REGULATION DU pH DANS LES MILIEUX BIOLOGIQUES - Correction

La plupart des milieux biologiques régulent naturellement leur pH.

Pourquoi l'ajout d'ions oxonium ou d'ions hydroxyde supplémentaires ne provoque-t-il pas une variation importante du pH ?

L'effet tampon :

Les cellules du corps sont très sensibles aux variations de pH. Afin de maintenir les conditions nécessaires à leur fonctionnement, la plupart des milieux biologiques régulent le pH : ils sont dits tamponnés. Sur quoi repose cet effet ?

Considérons deux milieux de composition différente.

– **Milieu 1** : constitué de 20 mL d'une solution d'acide éthanoïque, un acide faible, à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

– **Milieu 2** : constitué de 10 mL de solution d'acide éthanoïque et de 10 mL solution d'éthanoate de sodium, de concentrations égales à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

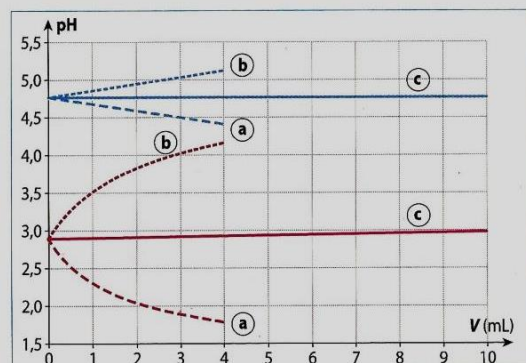
• Étudions l'évolution du pH dans ces deux milieux lors de l'ajout d'acide chlorhydrique, de soude et d'eau (**doc. 6**).

Données • Couple acide éthanoïque/ion éthanoate $\text{pK}_a = 4,8$.

S'informer

Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie peu par addition d'une petite quantité d'une base, d'un acide ou encore par dilution modérée : c'est « l'effet tampon ».

1. Quelles espèces contiennent le milieu 1 et le milieu 2 ?
2. Quelles sont les espèces prédominantes dans les deux milieux ?

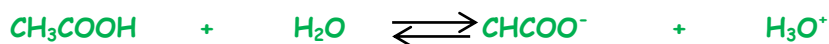


6. Évolution du pH des milieux 1 et 2 en fonction du volume versé, lors de l'ajout de :

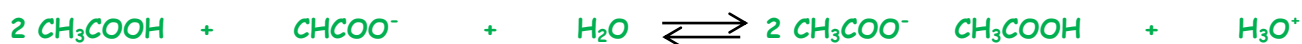
- a. 4 mL d'acide chlorhydrique $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})]$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 b. 4 mL de soude $[\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})]$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 c. 20 mL d'eau.

3. Commenter les courbes d'évolution du pH dans les deux milieux.
4. À l'aide du doc. 6, quelle doit être la composition d'une solution pour qu'elle soit qualifiée de **solution tampon** ?
5. Quel milieu semble tamponné ? Autour de quelle valeur ? L'effet tampon est-il illimité ?

1. Le milieu 1 contient les espèces chimiques suivantes : CH_3COOH , CH_3COO^- , H_2O et H_3O^+ , d'après l'équation :



Le milieu 2 contient les espèces chimiques suivantes : CH_3COOH , CH_3COO^- , H_2O et H_3O^+ , d'après l'équation :



2. Comme les pH sont plus petits que pK_a alors les espèces prédominantes sont CH_3COOH .

3. Nous remarquons que l'ajout d'un peu d'acide dans les milieux fait plus diminuer le pH dans le milieu 1 que 2. De même l'ajout d'un peu de base dans les milieux fait plus augmenter le pH dans le milieu 1 que 2. La dilution ne fait pas varier le pH dans le milieu 2 mais le fait légèrement augmenter dans le milieu 1.

4. La solution tampon doit être constituée d'un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée.

5. Le milieu 2 est tamponné autour du $\text{pH} = 4,8 = \text{pK}_a$

Document 1 Recherche sur le vieillissement.

Comme dans tous les tissus, les protéines musculaires sont constamment synthétisées et dégradées. Chez l'adulte, les deux processus sont équilibrés, ce qui permet de maintenir une masse musculaire constante. À partir de 40 ans, un déséquilibre s'installe graduellement : la dégradation des protéines musculaires devient légèrement plus rapide que la synthèse protéique, ce qui conduit à une perte progressive de muscle. Elle est responsable de la réduction de la mobilité et de l'autonomie des personnes âgées. Des chercheurs de l'INRA étudient les effets de l'introduction de leucine dans leur alimentation.

D'après un communiqué de l'INRA (Institut national de la recherche agronomique), janvier 2006.

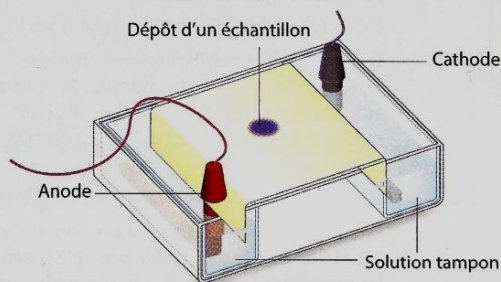
Document 2 Les acides α -aminés.

Un acide α -aminé possède un groupe amine $-\text{NH}_2$ et un groupe carboxyle $-\text{COOH}$ fixés sur le même atome de carbone. La force relative de l'acide, et donc la valeur du $\text{p}K_a$ du couple, décroît avec le nombre d'atome d'hydrogène. Les formes acido-basiques peuvent être notées H_2A^+ , HA^{+-} et A^- . La forme HA^{+-} est dite zwitterionique : c'est une entité neutre présentant une charge positive et une charge négative.

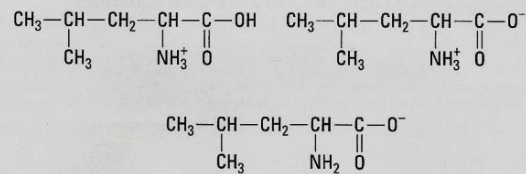
Document 3 Principe de séparation des acides α -aminés.

L'électrophorèse est une technique utilisée en biologie pour séparer les espèces d'un mélange. Une goutte de mélange est déposée sur un gel, et soumis à un champ électrique créé par deux électrodes : la cathode et l'anode. Les ions porteurs d'une charge positive migrent vers la cathode, les ions porteurs d'une charge négative vers l'anode, et les espèces neutres ne migrent pas.

Pour tout acide α -aminé, il existe une valeur du pH, appelé pH isoélectrique et noté pH_i , pour lequel les concentrations des formes H_2A^+ et A^- sont égales. Le point isoélectrique est calculable par $\text{pH}_i = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2$. Un échantillon d'acide α -aminé placé dans un milieu de $\text{pH} = \text{pH}_i$ est globalement neutre ; il est chargé positivement si $\text{pH} < \text{pH}_i$, et négativement si $\text{pH} > \text{pH}_i$.

**Document 4 La leucine.**

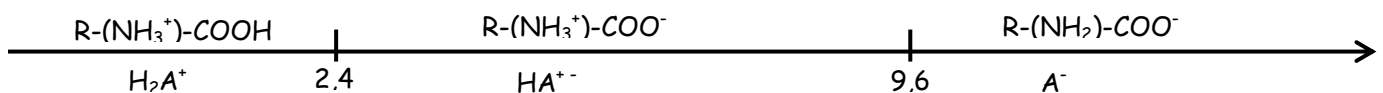
La leucine est un acide α -aminé qui existe sous trois formes, représentées ci-dessous. Elles constituent deux couples acide/base de $\text{p}K_{a1} = 2,4$ et $\text{p}K_{a2} = 9,6$.

**Document 5 Définitions.**

- Le pH d'une solution aqueuse est défini par : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.
- La constante d'acidité K_a d'un couple acide/base AH/A^- est définie par : $K_a = \frac{[\text{A}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f}$ et $\text{p}K_a = -\log(K_a)$.
- Un acide est d'autant moins faible que son $\text{p}K_a$ est petit.

Questions

1. a. Traçons le diagramme de prédominance de la leucine :



b. Quelle forme de la leucine prédomine au pH isoélectrique pH_i ? Comme $\text{pH}_i = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2$ alors cette valeur est entre $\text{p}K_{a1}$ et $\text{p}K_{a2}$ d'où la prédominance de l'espèce zwitterionique HA^{+-} .

c. Même question pour l'estomac, dont le pH est égal à 2 ? Lorsque le $\text{pH} = 2,0$ alors c'est l'espèce H_2A^+ qui prédomine car $\text{pH} < \text{p}K_{a1}$.

2. Comme $\text{pH} = 6,0$ on en conclut que le pH est isoélectrique car $\text{pH} = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2 = (2,4 + 9,6)/2 = 6$. La leucine est donc globalement neutre car $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$ et que l'espèce qui prédomine est un zwitterion neutre. Il n'y a pas de déplacement.

3. Les culturistes prennent des compléments alimentaires riches en leucine pour pouvoir établir un bilan positif de leur masse musculaire. Etant en permanence synthétisés et dégradés les acides aminés des protéines musculaires rendent un bilan équilibré. En prenant de la leucine ils déplacent l'équilibre vers la formation de protéines musculaires donc de muscles.