

CHAPITRE 9

Chimie des Solutions : Solution tampon

Définition :

Dans le domaine de la chimie, la solution tampon correspond à un liquide permettant de conserver un pH, et ce, quels que soient les apports basiques, d'acides ou les dilutions pouvant être effectués.

On parle de solution pseudo tampon lorsque l'un de ces trois paramètres n'est pas respecté. Pour être efficace, une solution tampon doit être constituée d'un acide faible HA et de son anion A^{-1} ou d'une base faible B et de son cation BH^{+2} .

Il faut noter que le corps humain contient ce type de solution tampon qui revêt la forme de l'association H_2CO_3/HCO_3^{-} . Ce couple a pour propriété de maintenir un pH sanguin autour de 7,35.

Exemples de solutions tampons :

- mélange équimolaire de CH_3COOH et CH_3COONa .
- mélange équimolaire de NH_3 et NH_4Cl .

De nombreux milieux naturels sont tamponnés : le sang , la salive, les sucs gastriques, le lait...

une solution tampon est une solution qui **résiste à la variation du pH lors de l'addition d'un acide fort ou d'une base forte**

Composition d'une solution tampon:

une solution tampon est la solution aqueuse d'un acide faible et de sa base conjuguée

exemples de solutions tampon:

tampon acide éthanoïque / éthanoate

CH_3COOH / CH_3COO^{-}

tampon ammonium / ammoniac

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

-effet d'addition d'un acide fort (**libérant H_3O^+**)

Exemples:

Tampon $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$



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



les H_3O^+ ajoutés au tampon sont captés par la base présente dans la solution tampon pour former l'acide faible conjugué à la base: le pH ne diminue que peu !

addition d'une base forte (**libérant OH^-**)

Exemples:



les OH^- ajoutés au tampon sont captés par l'acide présent dans la solution tampon pour former la base faible conjuguée à l'acide: le pH n'augmente que peu !

Calcul du pH en fonction de la composition du mélange tampon:

entre l'acide faible et sa base conjuguée de la solution tampon existe l'équilibre:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{base}]}{[\text{acide}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

expression du pH en fonction des quantités (**nombre de moles n**):

$$[\text{acide}] = \frac{n_{\text{acide}}}{V} \quad [\text{base}] = \frac{n_{\text{base}}}{V}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_{\text{base}}}{n_{\text{acide}}}$$

Remarque: les relations précédentes font intervenir les concentrations et les quantités présentes à l'équilibre. Vu que les acides et bases qui interviennent dans les tampons sont faibles (peu dissociés), les valeurs à l'équilibre ne diffèrent pas sensiblement des valeurs initiales à condition que la dilution ne soit pas trop forte.

Exemple :

Soit une solution tampon composée d'un mélange de 500 mL d'une solution d'acide éthanóique à 0,40 mol.L⁻¹ et de 500 mL d'une solution d'éthanoate de sodium (Na⁺, CH₃COO⁻) à 0,60 mol.L⁻¹. -Quel est son pH
 ? (du couple acide éthanóique / ion éthanóate vaut 4,80)

L'addition des deux solutions fournit un litre de solution tampon contenant 0,20 mol d'acide éthanóique et 0,30 mol d'ion éthanóate. En
 utilisant les notations ci-dessus, on a donc a = 0,20 et b = 0,30 soit :
 La grandeur notée n vaut donc n = 1,06.10⁻⁵ mol.

Préparation d'une solution tampon

Lors d'un dosage acide faible - base forte ou acide fort - base faible, on constate que pour $\text{pH} = \text{pKa}$, il existe une zone (quelquefois appelée **domaine de Henderson**) où le **pH est relativement constant**.

Pour préparer une solution tampon, on réalisera un mélange entre un acide faible et sa base conjuguée. La solution sera tamponnée à un pH égal au pKa du couple.

Exemple :

Une solution tampon composée d'acide acétique et d'acétate de sodium en quantités équimolaires a un $\text{pH} = \text{pKa}$ ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$) = 4,8.

Ces solutions se préparent :

par mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée, à partir de l'acide faible sur lequel on fait réagir une base forte pour former la forme basique conjuguée de l'acide faible, à partir de la base faible sur laquelle on fait réagir un acide fort pour former la forme acide conjuguée de la base faible.

Les concentrations en acide faible et base faible doivent être au moins supérieures à 1 mmol.L^{-1} pour que la solution tampon soit efficace.

Préparation d'un mélange équimolaire

Si on dispose d'une solution d'acide faible de concentration C_A et d'une solution de sa base conjuguée de concentration C_B . On aura une solution tampon pour :

$$n_A = n_B \quad \text{ou encore} \quad C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$$

Où V_A et V_B sont les volumes utilisés d'acide et de base pour préparer la solution tampon.

Application

Question : Quel volume d'acide méthanoïque ($C_A = 100 \text{ mmol.L}^{-1}$) et de méthanoate de sodium ($C_B = 300 \text{ mmol.L}^{-1}$) pour préparer 1 L de solution tampon à $\text{pH} = 3,8$? Le pKa du couple est de 3,8.

Réponse. Il faut :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \quad \text{et} \quad V_A + V_B = V_T = 1\text{L}$$

Soit :

$$V_A = C_B \cdot V_B / C_A \text{ et } V_A = C_B \cdot (V_T - V_A) / C_A$$

Ou encore :

$$V_A = C_B \cdot V_T / (C_A + C_B) = 0,3 \cdot 1 / (0,1 + 0,3) = 750 \text{ mL}$$

Donc :

$$V_B = V_T - V_A = 1000 - 750 = 250 \text{ mL}$$

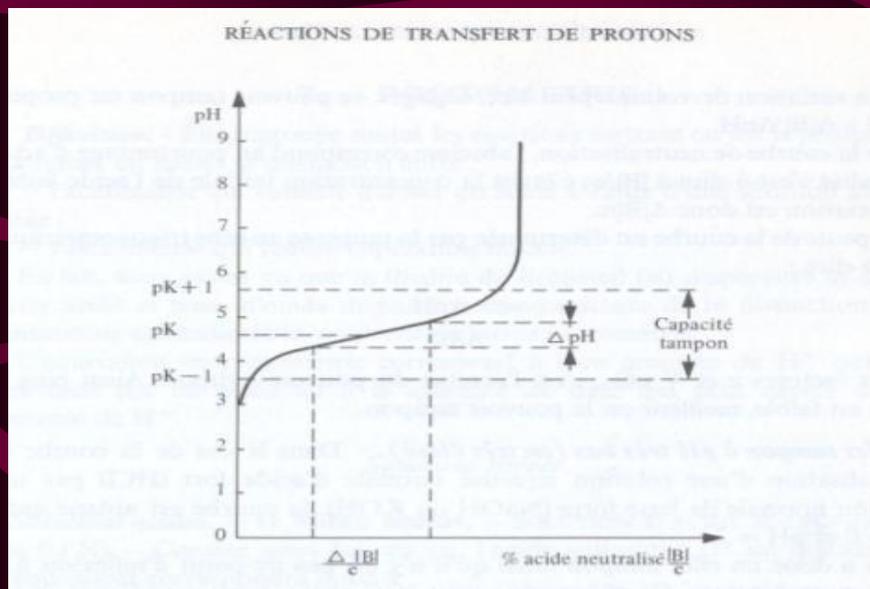
7-Limites de l'effet tampon :

- Pour qu'il ait un effet tampon, il faut à la fois la présence d'un acide faible AH et sa base faible conjuguée A⁻ (ou B et BH⁺)
- L'addition d'une base forte ou d'un acide fort ,neutralisera la forme AH ou A⁻ jusqu'à disparition quasi totale de l'une des deux formes.
- L'addition d'une nouvelle quantité (même faible) de protolyte fort provoque une brusque variation du pH. **Le tampon est dit débordé.**

8-Prévision de l'effet tampon grâce aux courbes de neutralisation

- L'effet tampon consiste en une limitation de la variation de PH lors de l'addition d'un acide fort ou une base forte.
- En cours d'opération, le mélange est constitué par une solution de l'acide et de la base conjuguée. L'addition de base correspond dans la neutralisation à l'addition de solution titrante et celle d'un acide peut être assimilée à une soustraction de la base.
- La variation minimale de PH doit se traduire par une très faible pente de la courbe.
- On peut dire qu'un effet tampon se manifeste dans toute partie de la courbe de neutralisation correspondant à une faible pente.

Fig(1): Prévision de l'effet tampon



9-Evaluation de l'effet tampon (capacité tampon)

- On peut donc définir **la notion de capacité tampon** qui rend compte de la possibilité de céder ou de capter des protons sans que s'en suive une variation importante de PH.
- On exprime ainsi la capacité tampon par l'intervalle de PH dans lequel s'exerce l'effet tampon.
- En pratique, pour qu'il y ait effet tampon, on admet qu'il faut que la concentration en acide faible Ha ou bH^+ (ou en base faible a^- ou b) soit au moins 10% de la concentration de la base ou de la base (ou de l'acide), sinon il n'y a plus d'effet tampon. Le PH du tampon est donné par la formule reliant PH et pK_a :

- $\text{PH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$ formule de Handersson-Hasselbach
- Si la concentration en base est dix fois supérieure à celle de l'acide :
 $\text{PH} = \text{pK}_a + 1$
- Si la concentration en base est dix fois inférieure à celle de l'acide :
 $\text{PH} = \text{pK}_a - 1$