

## TP II. Préparation et étude d'une solution tampon.

**1. Théorie:** Une solution tampon est une solution dont la composition est telle que son pH varie peu, soit par dilution soit par addition de petites quantités d'acide ou de base. Ce pouvoir de s'opposer à des variations de pH est appelé pouvoir tampon et est fonction de la concentration utilisée. Une solution tampon est composée d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée et le pH doit être voisin du pKa du couple. Elle peut être préparée de trois manières différentes :

- par mélange simple d'un acide faible et de sa base conjuguée.
- par action d'un acide fort sur une base faible.
- par action d'une base forte sur un acide faible.

C'est ainsi que l'on trouve dans le sang humain une solution tampon physiologique formée par le couple  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  qui maintient le pH sanguin autour de 7,35 et 7,45.

On évalue la capacité d'une solution tampon à lutter contre les changements de pH par le pouvoir tampon. Le pouvoir tampon maximal d'une solution est obtenu par mélange équimolaire entre (par exemple) l'acide faible HA et sa base conjuguée  $\text{A}^-$ . Dans ce cas le  $\text{pH} = \text{pKa}$  du couple en solution.

Calculs: Il faut faire les calculs en raisonnant sur les quantités de matières (ce qui évite les problèmes liés aux dilutions). A partir de  $\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} (n_{\text{A}^-})/(n_{\text{AH}})$ ,  $n_{\text{A}^-}$  et  $n_{\text{AH}}$  seront déterminés à partir des bilans de matière (il existe deux méthodes).

Les solutions tampons sont indispensables pour la standardisation des pH-mètres.

Le but du TP est de préparer une solution tampon de pH égal à 4,75 et d'étudier l'influence d'une dilution ou d'un ajout d'une base forte sur le pH ou un acide fort plus ou moins concentré.

## II. Mode opératoire .

**II.1. Préparation d'une solution tampon.** On souhaite préparer un mélange équimolaire d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et d'éthanoate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Le pKa de ce couple est de 4,75.

-Dans un bécher de 250 mL et à l'aide d'une éprouvette, verser 50 mL de solution d'acide éthanoïque (0,1M) et 50 mL d'une solution d'éthanoate de sodium (0,1M). Homogénéiser et répartir de façon équitable la solution obtenue dans deux béchers de 100 mL.

1. Quel devrait être le pH d'une telle solution?
2. Vérifier expérimentalement cette valeur.

## **II.2. Etude d'une solution tampon.**

a) prélever 20 mL du mélange préparé auparavant et les placer dans un bécher de 100mL. Y ajouter progressivement à l'aide d'une burette une solution d'HCl (0,02 mol/L) en mesurant au fur et à mesure la valeur du pH.

b) refaire la même expérience en utilisant HCl (0,1mol/L).

c) tracer les courbes (Question a et b) donnant le  $\text{pH} = f(\text{VHCl ajouté})$

d) prélever 20 mL du mélange préparé auparavant et les placer dans un bécher de 100mL. Y ajouter progressivement à l'aide d'une burette une solution NaOH (0,02 mol/L) en mesurant au fur et à mesure la valeur du pH.

e) refaire la même expérience en utilisant NaOH (0,1mol/L).

f) tracer sur le même graphique les courbes (questions d et e)  $\text{pH} = f(\text{VNaOH ajouté})$

g) prélever 20 mL du mélange préparé auparavant et les placer dans un bécher de 100mL. Y ajouter progressivement à l'aide d'une burette de l'eau distillée en mesurant au fur et à mesure la valeur du pH.

h) tracer sur le même graphique la courbe (question g)  $\text{pH} = f(\text{Veau ajouté})$ .

### **Questions.**

- la dilution de la solution tampon affecte-t-elle le pH ? Pourquoi ?
- écrire l'équation de la réaction qui a lieu quand on ajoute la solution d'hydroxyde de sodium à la solution tampon. Comparer les valeurs de pH

- si  $\Delta\text{pH}_1$  correspond à la variation du pH quand on ajoute 1 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, à de l'eau distillée, pour obtenir 50 mL de solution et  $\Delta\text{pH}_2$  correspond à la variation du pH quand on ajoute 1 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, à la solution tampon, pour obtenir 50 mL de solution. Comparer les deux  $\Delta\text{pH}$  et conclure.

## EXEMPLES

### TP N°1: Dosages et préparation d'une Solution tampon

#### 1.Objectifs du TP:

a)- préparer une solution tampon,

b)-mesurer son pH, déduire son pKa,

c)-étude de l'effet d'ajout d'acides et bases,

d)- effet de la dilution.

**I. 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 un 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. En chimie des solutions, elles sont notamment utilisées pour étalonner le pH-mètre.

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

Ces solutions se préparent comme suit :

1) Par mélange **équimolaire** d'un **acide faible** et de sa **base conjuguée**

**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 :  $n_A = n_B$  ou encore  $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$ , Où  $V_A$  et  $V_B$  sont les volumes utilisés d'acide et de base pour

préparer la solution tampon. Lorsque l'on est en présence d'un mélange équimolaire  $[A^-] = [AH]$ , la relation:

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

Démonstration de l'équation  $\text{pH}=\text{pKa}$ . ?

.....  
 .....  
 .....

### Exemple 1.

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  $\text{pKa}$  du couple est de 3,8.

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

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

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

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

2) A partir de l'acide faible sur lequel on fait réagir une base forte pour former la forme basique conjuguée

de l'acide faible,

La réaction entre l'acide faible et la base forte peut s'écrire :  $AH + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$ ,

$$\text{E}_{\text{initiale}}: \quad n_i \quad n_{\text{base}} \quad 0 \quad -$$

$$\text{E}_{\text{équivalence}}: \quad n_i - n_{\text{base}} \quad \sim 0 \quad n_{\text{base}} \quad -$$

Pour obtenir une solution tampon à  $\text{pH} = \text{pKa}$ , il faut  $[AH] = [A^-]$  ce qui est obtenu pour :

$$n_{\text{init}} - n_{\text{base}} = n_{\text{base}} \text{ soit } n_{\text{base}} = \frac{1}{2} n_{\text{init}}$$

La quantité de base forte à ajouter est donc la moitié de la quantité initiale d'acide faible.

### Exemple 2.

Quel volume d'hydroxyde de sodium à 100 mmol.L<sup>-1</sup> doit-on ajouter à 20 mL d'une solution d'acide éthanoïque (pKa = 4,8) de concentration 100 mmol.L<sup>-1</sup> pour préparer une solution tampon à pH = 4,8.

Pour avoir pH = 4,8, il faut :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ .

La réaction est :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Or la réaction est totale :  $n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = n(\text{OH}^-) = \frac{1}{2} n_{\text{init}}(\text{CH}_3\text{COOH})$

Or :  $n_{\text{init}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = C.V = 0,1 \cdot 0,02 = 2 \text{ mmol}$

Il faut donc :  $n(\text{OH}^-) = \frac{1}{2} n_{\text{init}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \text{ mmol}$

Soit :  $V(\text{NaOH}) = n / [\text{OH}^-] = 0,001 / 0,1 = 10 \text{ mL}$ .

**3)A** partir de la **base faible** sur laquelle on **fait réagir** un **acide fort** pour former la forme acide conjuguée de la base faible.

La réaction entre la base faible et l'acide fort peut s'écrire:  $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$ ,

**E**initiale:  $n_i \quad n_{\text{acide}} \quad 0 \quad -$

**E**équivalence:  $n_i - n_{\text{acide}} \quad \sim 0 \quad n_{\text{acide}} \quad -$

Pour obtenir une solution tampon à pH = pKa, il faut  $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$  ce qui est obtenu pour :

$$n_{\text{init}} - n_{\text{acide}} = n_{\text{acide}} \text{ soit } n_{\text{acide}} = \frac{1}{2} n_{\text{init}}$$

La quantité d'acide fort à ajouter est donc la moitié de la quantité initiale de base faible.

**Exemple 3:** Quel volume d'acide chlorhydrique à 400 mmol.L<sup>-1</sup> doit-on ajouter à 40 mL d'une solution d'ammoniac (pKa = 9,2) de concentration 200 mmol.L<sup>-1</sup> pour préparer une solution tampon à pH = 9,2.

**Réponse.** Pour avoir pH = 9,2, il faut :  $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$ .

La réaction est :  $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

Or la réaction est totale :  $n(\text{NH}_4^+) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{1}{2} n_{\text{init}}(\text{NH}_3)$

Or :  $n_{\text{init}}(\text{NH}_3) = C.V = 0,2 \cdot 0,04 = 8 \text{ mmol}$

Il faut donc :  $n(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{1}{2} n_{\text{init}}(\text{NH}_3) = 4 \text{ mmol}$

Soit :  $V(\text{HCl}) = n / [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,004 / 0,4 = 10 \text{ mL}$ .

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

**I. Tout d'abord étalonnez le pH mètre avec deux solution mises à votre disposition par l'enseignant**

pH= ..... ; pH=..... et eau distillée pH=..... selon le protocole recommandé par l'appareil.

**II. Mesurez le pH de la solution du couple acide éthanoïque/ éthanoate de sodium pH=**

**III. Complétez les tableaux ci-après.**

**IV. Tracez les courbes.**

$V_{\text{HCl}}$ (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH											

Effet d'HCl à  $C = 0.02 \text{ mol/L}$

$V_{\text{HCl}}$ (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH											

Effet d'HCl à  $C = 0.1 \text{ mol/L}$

$V_{\text{NaOH}}$ (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH											

Effet du NaOH à  $C = 0.02 \text{ mol/L}$

$V_{\text{NaOH}}$ (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH											

Effet du NaOH à  $C = 0.1 \text{ mol/L}$

<b>V<sub>eau distillée</sub> (mL)</b>	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>	<b>90</b>	<b>100</b>
<b>pH</b>	<b>4.36</b>	<b>4.33</b>	<b>4.34</b>	<b>4.34</b>	<b>4.35</b>	<b>4.35</b>	<b>4.35</b>	<b>4.35</b>	<b>4.35</b>	<b>4.35</b>	<b>4.36</b>

**Effet de l'eau distillée**

**V. Effet de l'eau distillée (dilution)**

	<b>20 mL de solution tampon à pH= 4.75</b>	<b>20 mL de solution NON tampon à pH= 4.75</b>
<b>pH initial</b>		
<b>pH après ajout (sous agitation) de 1 mL de solution HCl à C= 0.1 mol/L</b>		
<b>pH après ajout ( sous agitation) de 1 mL de solution NaOH à C= 0.1 mol/L</b>		
<b>pH après DILUTION (sous agitation) par ajout de 100 mL eau distillée</b>		

**Comparaison entre solution tampon et non tampon après ajout d'acide, de base et eau distillée**