

Les solutions tampons

1°) Introduction, définitions

Définition : Une **solution tampon** est une solution dont la composition est telle que son **pH varie peu, soit par addition de petites quantités d'acide ou de base, soit par dilution**.

Cela implique que la pente de la courbe de son dosage pH-métrique soit, dans la zone correspondante, la plus faible possible (tampon à la neutralisation) mais également que le pH dépende peu de la concentration (tampon à la dilution).

Ainsi, les **solutions d'acide fort ou de base forte ne constituent pas de bonnes solutions tampons** car si ce sont des tampons satisfaisants vis à vis de la neutralisation, le pH de ces solutions dépend fortement de la concentration ([voir dosage acide fort - base forte](#)) et ces solutions ne sont donc pas des tampons satisfaisants vis à vis de la dilution.

Par contre, lors du dosage d'un **acide faible**, on peut constater ([voir dosage acide faible - base forte](#)) qu'au voisinage de $x=0,5$ le pH varie peu et dépend peu de la concentration. A la demi équivalence, pour des solutions telles que la relation classiquement établie est vérifiée, le pH ne dépend d'ailleurs pas de la concentration puisque l'on obtient pour $x = \frac{1}{2}$, $\text{pH} = \text{pK}_a$:

Les solutions constituées d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée (exemple : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{NaCH}_3\text{CO}_2$) constituent donc des tampons satisfaisants vis à vis de la neutralisation et vis à vis de la dilution.

Une solution tampon est caractérisée par son **pouvoir tampon** :

$$\beta = \left| \frac{dc_b}{dpH} \right| = \left| \frac{dc_a}{dpH} \right| ;$$

dc_b et dc_a sont les variations des concentrations de base forte ou d'acide fort produisant la variation dpH de la solution. **On peut constater d'emblée que le pouvoir tampon ne mesure pas le pouvoir tampon à la dilution, mais seulement le pouvoir tampon à la neutralisation.**

2°) pouvoir tampon au voisinage de la demi équivalence d'un acide faible (solution approchée)

Le calcul donnée ci-dessous, est celui que l'on trouve dans nombre d'ouvrages de premier cycle. Nous allons voir que celui-ci n'est qu'une solution approchée du problème.

Avant l'équivalence lors du dosage d'un acide faible par une base forte, le pH est donné par la relation suivante ([voir dosage acide faible - base forte](#)):

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_b v_b}{c_a v_a - c_b v_b} = \text{pK}_a + \log \frac{x}{1-x}$$

La concentration en ions sodium, dans le cas d'un dosage par la soude s'écrit : $[\text{Na}^+] = \frac{c_b v_b}{v_a + v_b} = \frac{x c_a v_a}{v_a + v_b} = c_{b1}$. Attention, dans cette expression, c_b est la concentration de la solution de base forte ajoutée (celle qui est dans la burette) à la solution d'acide faible lors du dosage et c_{b1} , la concentration en base forte de la solution d'acide faible dosée (dans le bécher). Le pouvoir tampon s'écrit donc dans ce cas : $\beta = \left| \frac{dc_{b1}}{dpH} \right|$.

$$\left| \frac{dc_{b1}}{dx} \right| = \frac{dc_{b1}}{dx} = \frac{c_a v_a}{v_a + v_b}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \frac{\ln x - \ln(1-x)}{\ln 10} \quad \text{et} \quad \frac{dpH}{dx} = \frac{1}{\ln 10} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x} \right) = \frac{1}{\ln 10} \left(\frac{1}{x(1-x)} \right)$$

$$\text{donc : } \beta = (\ln 10) \frac{c_a v_a}{v_a + v_b} x(1-x)$$

L'approximation faite est d'« oublier » que v_b n'est pas une constante en fonction de x . En

$$\text{effet : } v_b = \frac{x C_a V_a}{C_b} ! \text{ Donc } \beta = (\ln 10) \frac{C_a C_b}{C_b + x C_a} x(1-x)$$

On peut néanmoins conclure que le pouvoir tampon, β :

- **est d'autant plus fort** que $\frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$ est élevé, c'est à dire que la **solution** résultant du mélange acide faible base forte est **concentrée**. Pour cela, il faut que la solution d'acide faible soit concentrée et que le volume de base forte ajouté soit faible (solution de base forte très concentrée pour éviter un effet de dilution trop important).
- **est maximum pour $x=0,5$ c'est à dire à la demi équivalence** ; en réalité, il est maximum lorsque x est légèrement inférieur à 0,5 à cause de la dilution (voir figure 1).

Remarque : Comme indiqué dans le titre, cette **relation n'est valable qu'aux alentours de la demi équivalence** car :

- la relation utilisée pour le pH n'est valable qu'avant l'équivalence ;
- pour les faibles valeurs de x , le pouvoir tampon de la solution ne dépend plus seulement des espèces A^- et HA . En effet, d'autres espèces acido-basiques ne sont pas alors à des concentrations négligeables si le pK_a de l'acide faible est peu élevé. Dans ces conditions, pour les faibles valeurs de x , le pH de la solution est assez faible pour que l'on ne puisse pas négliger le pouvoir tampon des ions H_3O^+ , et ceci surtout si la solution est assez diluée. Cette relation, qui prévoit que le pouvoir tampon devrait tendre vers 0 lorsque x tend vers 0, donne alors une solution assez éloignée de la solution exacte, comme vous allez le voir par la suite (voir également figure 1).

3°) pouvoir tampon d'une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée (solutions exacte et approchée)

Ici, nous n'allons pas, dans un premier temps, négliger les contributions des ions H_3O^+ et OH^- au pouvoir tampon. Comme on va le voir, des solutions contenant des concentrations élevées de l'un ou l'autre de ces ions, ont un pouvoir tampon élevé. Cependant, comme les solutions d'acide fort ou de base forte, ces solutions sont de mauvais tampons à la dilution ; c'est pourquoi on les appelle des pseudo tampons.

Considérons une solution contenant un acide faible HA et sa base conjuguée K^+, A^- (concentration c , volume v , constante d'acidité K_a) à laquelle on ajoute un acide fort HX (concentration c_1 , volume v_1) et (ou) une base forte MOH (concentration c_b , volume v_b).

L'électroneutralité nous donne :

$$[K^+] + [M^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [X^-] + [A^-]$$

La conservation de la matière nous donne :

$$c = [A^-] + [HA] = [A^-] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)$$

soit :

$$[A^-] = \frac{K_a c}{K_a + [H_3O^+]}$$

On obtient donc :

$$[K^+] + c_b + [H_3O^+] = [OH^-] + c_1 + \frac{K_a c}{K_a + [H_3O^+]}$$

c'est à dire :

$$c_b = \frac{K_a c}{K_a + [H_3O^+]} + c_1 + \frac{K_e}{[H_3O^+]} - [K^+] - [H_3O^+]$$

En supposant que l'on effectue un ajout de base forte on obtient en négligeant la dilution puisque dans ces conditions c , $[K^+]$ et c_1 sont constants:

$$\frac{dc_b}{d[H_3O^+]} = \frac{-K_a c}{(K_a + [H_3O^+])^2} - \frac{K_e}{[H_3O^+]^2} - 1.$$

Or,
$$\beta = \left| \frac{dc_b}{dpH} \right| = \frac{dc_b}{dpH} = - \frac{dc_b}{d[H_3O^+]} \frac{d[H_3O^+]}{dpH}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\frac{\ln[H_3O^+]}{\ln 10},$$

donc,
$$\frac{dpH}{d[H_3O^+]} = -\frac{1}{(\ln 10)[H_3O^+]}$$
 et
$$\frac{d[H_3O^+]}{dpH} = -(\ln 10)[H_3O^+]$$
.

On obtient donc
$$\beta = (\ln 10) \frac{[H_3O^+] K_a c}{(K_a + [H_3O^+])^2} + \frac{K_e}{[H_3O^+]} + [H_3O^+]$$
.

Pour les dosages,
$$c = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{c_a c_b}{c_b + x c_a}$$
.

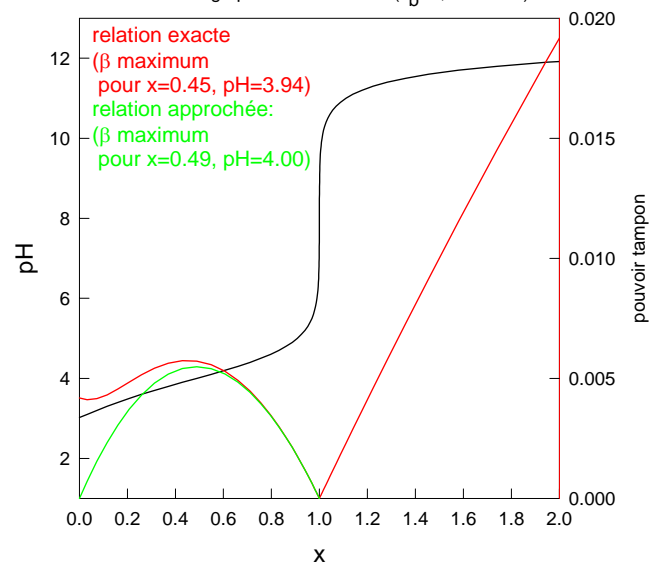
En négligeant les concentrations en $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ devant les autres concentrations dans l'équation d'électroneutralité, ce qui est vérifié lorsque la solution n'est pas trop diluée (ou) lorsque la valeur du pH n'est ni trop faible ni trop élevé, on obtient :

$$\beta = (\ln 10) \frac{[H_3O^+] K_a c}{(K_a + [H_3O^+])^2}$$

Cette relation donne des valeurs du pouvoir tampon exactement égales aux valeurs obtenues avec la relation établie au 2°).

Sur la figure 1 ci-contre, les variations du pH et du pouvoir tampon sont représentées lors du dosage d'un acide faible par une base forte, en fonction de x. Pour le pouvoir tampon, deux courbes, correspondant aux relations approchée et exacte sont présentées.

Figure 1:
pH et pouvoir tampon d'une solution d'acide faible ($pK_a=4$, $c_a=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$)
lors du dosage par une base forte ($c_b=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)



Sur la figure 2 ci-dessous, les variations du pouvoir tampon et des proportions des espèces sont représentées en fonction du pH lors du même dosage.

- La courbe obtenue avec la relation exacte s'écarte de la courbe obtenue avec la relation approchée pour les faibles valeurs de x correspondant à des faibles valeurs du pH. On voit alors que l'on ne peut pas négliger la participation au pouvoir tampon des ions H_3O^+ , pseudo tampon à la neutralisation. Le maximum de la valeur de β obtenue avec la relation exacte correspond à une valeur de x inférieure à celle obtenue avec la relation approchée ; à l'effet de la dilution, s'ajoute l'effet des ions H_3O^+ dont l'influence est négligée dans la relation approchée.
- Pour les valeurs de x supérieures à 1, la relation approchée n'est pas définie. On constate sur la courbe obtenue avec la relation exacte que le pouvoir tampon de la solution augmente. Ceci montre la participation au pouvoir tampon des ions OH^- , pseudo tampon à la neutralisation.

Figure 2
pouvoir tampon et proportion des espèces
en fonction du pH d'une solution d'acide faible ($pK_a=6$, $c_a=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$)
dosé par une base forte ($c_b=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

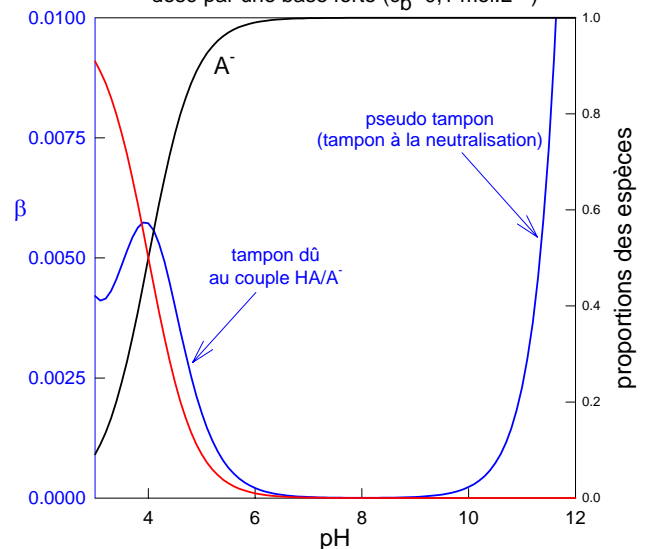
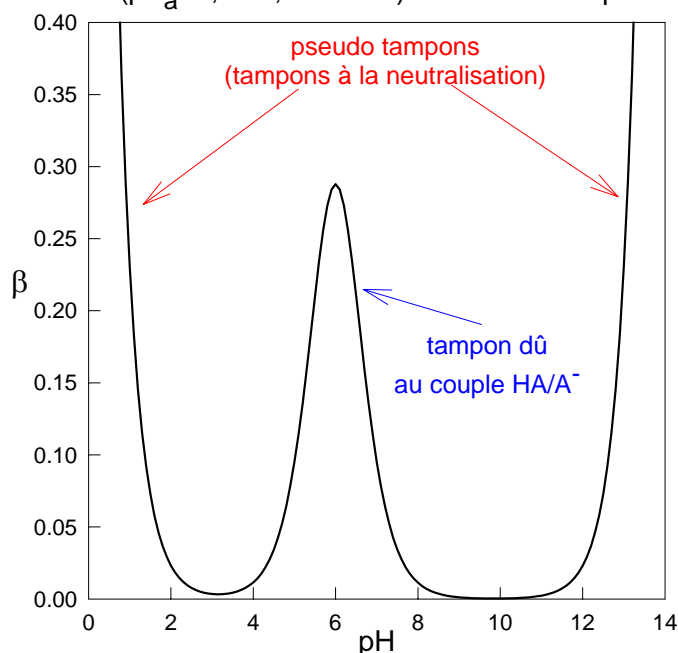


Figure 3 : pouvoir tampon d'un mélange HA/A⁻
(pK_a=6, c=0,5 mol.L⁻¹) en fonction du pH



Sur la figure 3, ci-dessus, le pouvoir tampon est représenté en fonction du pH pour un mélange HA/A⁻. La concentration c est supposée constante. Le pouvoir tampon est très élevé pour les faibles valeurs de pH (pseudo tampon à la neutralisation du aux ions H₃O⁺), diminue lorsque le pH augmente puis passe par un maximum (solution tampon), diminue à nouveau, puis augmente à nouveau lorsque le pH augmente (pseudo tampon à la neutralisation du aux ions OH⁻).

Conclusion :

- Le **pouvoir tampon** est d'autant plus élevé que c est grande.
- Il est **maximum** lorsque pH = pK_a si les concentrations en ions H₃O⁺ et OH⁻ sont négligeables devant les autres concentrations, ce qui est la cas si les solutions ne sont pas trop diluées.

Les solutions assez concentrées d'un acide faible et de sa base conjuguée en quantité équimolaire constituent donc les meilleures solutions tampon.