

MC11 Mélanges d'acides et de bases ; solutions tampons

Les définitions d'acidité et de basicité ont beaucoup évoluées depuis leur apparition. Aujourd'hui, on retient deux définitions valables. Celle donnée par Bronsted décrit un acide comme une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons et une base comme une pouvant en capter un. Une autre définition est celle de Lewis qui repose sur la possibilité de céder (acide) ou de recevoir (base) un ou plusieurs électrons. On se place alors dans le cadre de réactions d'oxydoréduction.

Lors de ce montage, nous allons nous intéresser uniquement aux acides de Bronsted (qui sont aussi des acides de Lewis selon la définition générale). Nous tâcherons d'étudier le comportement de différents mélanges acido-basiques. Dans un premier temps, un dosage permettra de mettre en évidence la différence entre une base qualifiée de forte et une qualifiée de faible. Ensuite on étudiera un mélange entre un acide faible et sa base conjuguée nous permettant de conclure sur les propriétés d'une solution tampon de pH.

1. DOSAGE D'UN MELANGE ENTRE BASE FORTE ET BASE FAIBLE

100 manipulations de chimie générale et analytique, J. Mesplède et J. Randon

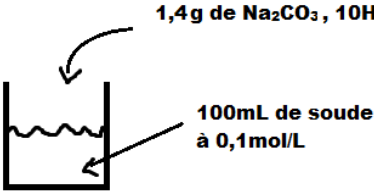
Préparation : 40min

Présentation : 8min juste le dosage

Lors d'expériences en chimie, et tout particulièrement lors de dosages acido-basiques, on peut être amené à utiliser une solution plus ou moins concentrée de soude comme solution titrante. Il faut donc savoir qu'une telle solution a une durée de vie limitée. En effet, exposée à l'air, la soude se carbonate partiellement. C'est-à-dire qu'elle réagit avec le dioxyde de carbone de l'air selon la réaction : $\text{CO}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

C'est donc la solution de soude carbonatée qui nous intéresse. Idéalement, on travaillerait avec une solution laissée à l'air libre pendant quelques jours. Puisqu'on ne dispose pas nécessairement d'une telle solution, on

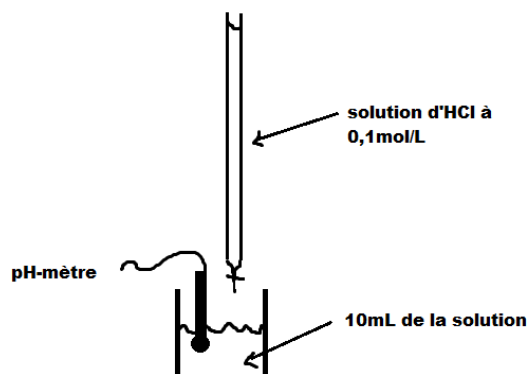
utilise une solution de soude dans laquelle on dissout des cristaux de carbonate de sodium pur.

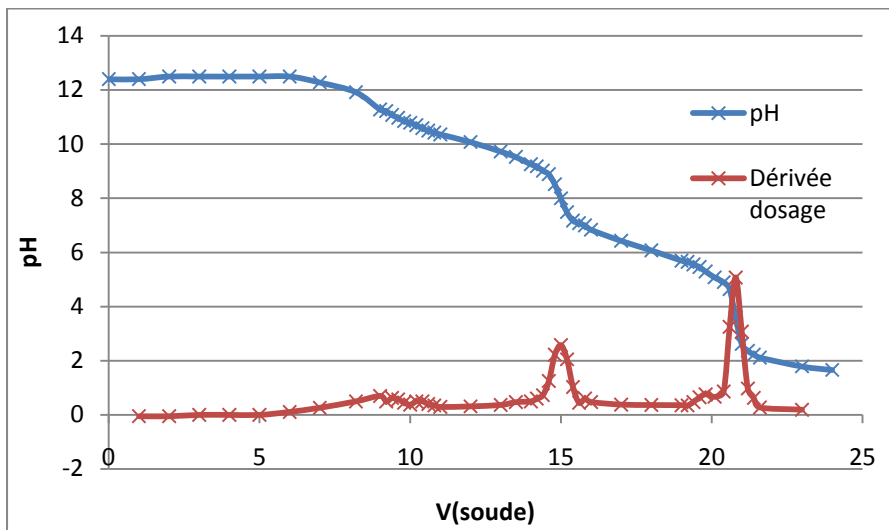


égale à $C \approx 0,05 \text{ mol/L}$.

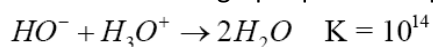
On va tâcher de mesurer expérimentalement la concentration C . On dose un volume $V_i = 10 \text{ mL}$ de la solution obtenue avec une solution d'acide chlorhydrique à $C_0 = 0,1 \text{ mol/L}$. On suit l'évolution du pH avec une sonde pH-métrique.

On dissout environ 1,4g de carbonate de sodium hydraté dans 100mL de soude à 0,1 mol/L. On obtient une solution de concentration en ions CO_3^{2-} à peu près





On observe sur le graphique trois équivalences successives. On les associe aux trois réactions



Au vue de leur coefficients, on peut dire qu'elles ont lieu l'une après l'autre. Cependant la forte basicité des ions carbonates rend la première équivalence beaucoup moins évidente à mesurer.

Ve1 ≈ 9mL

Ve2 = 15mL

Ve3 = 20,8mL

Le volume nécessaire pour passer de la seconde à la troisième permet de déterminer la concentration en ions carbonates. $C = \frac{C_0(V_{e3}-V_{e2})}{V_i}$ soit $C = 0,058 \text{ mol/L}$

Cette méthode est applicable à une solution inconnue de soude et permet de savoir si la solution est encore utilisable (si la concentration mesurée est négligeable devant celle de la soude).

2. MELANGE ENTRE D'UN ACIDE FAIBLE AVEC SA BASE CONJUGUEE

La chimie expérimentale : chimie générale, J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq

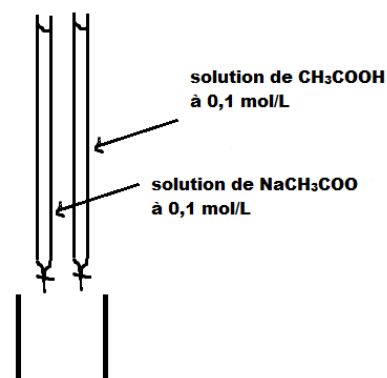
Préparation : 25min

Présentation : 8min une mesure ajoutée au graphique

Lorsque l'on place en solution un mélange d'un acide et de sa base conjuguée, il existe un équilibre entre les deux espèces.



Dans le cas d'acides forts (ou de bases fortes), le passage en solution aqueuse déplace l'équilibre quantitativement vers la production de la base (ou l'acide) conjuguée quant à elle faible. Par contre quand on place un mélange acide faible et base conjuguée faible, il n'y aura pas de réaction notable changeant les concentrations.

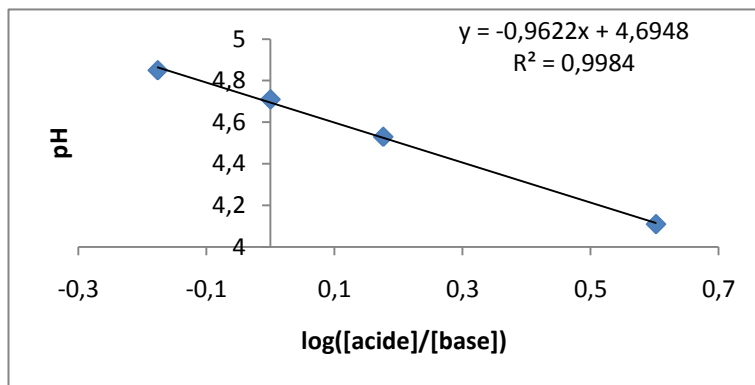


On étudie le couple de l'acide éthanoïque et de l'ion éthanoate. On part de deux solutions d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium à la même concentration de 0,1 mol/L et on fabrique plusieurs solutions en mélangeant différents volumes de chacune. On mesure leurs pH.

V ₁ (CH ₃ COOH) en mL	20	25	30	40
V ₂ (Na ⁺ , CH ₃ COO ⁻) en mL	30	25	20	10
C ₁ en mol/L	0,04	0,05	0,06	0,08
C ₂ en mol/L	0,06	0,05	0,04	0,02
pH	4,85	4,71	4,53	4,11

On constate qu'il s'agit d'une droite. Elle vérifie la loi $pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$.

On trouve par régression linéaire, **pKa = 4,69**. Ceci est cohérent avec la valeur tabulée de 4,76.



3. EFFET DE LA DILUTION SUR UNE SOLUTION TAMPON

La chimie expérimentale : chimie générale, J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq

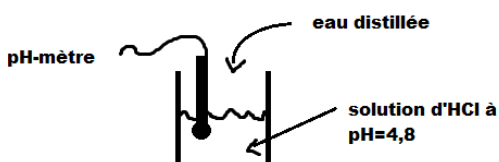
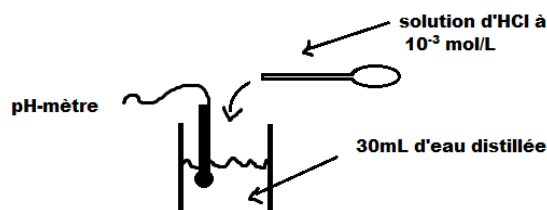
Préparation : 5min

Présentation : 5min

Certaines réactions chimiques sont favorisées (ou parfois uniquement possibles) si on se place dans une zone particulière de pH. Il est donc important de pouvoir créer un milieu réactionnel conservant un pH fixe même si le volume total de solution est amené à varier à cause de l'ajout de réactifs comme lors d'un dosage. C'est l'une des conditions pour avoir une bonne solution tampon ; la seconde étant d'avoir un pH stable même lors de l'ajout de faibles quantités d'une base ou d'un acide.

C'est au phénomène de dilution que l'on s'intéresse ici. On prend la solution (A) étant parmi les solutions obtenues précédemment du couple CH₃COOH/ CH₃COO⁻ (en égales proportions) et ayant un **pH=4,8**. On se place suffisamment proche du pKa du couple afin que la solution tampon soit efficace. En effet le pH devient moins stable lorsque l'une des espèces est en concentration largement supérieure à la seconde.

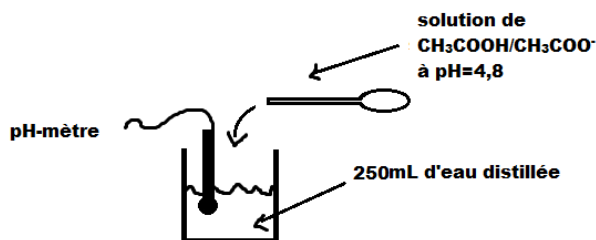
En parallèle on crée une solution de pH proche à partir de 30mL d'eau distillée auxquels on ajoute goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique à 10⁻³ mol/L (il faut environ 2mL). Cette solution (B) de **pH=5,3** va servir de témoin.



Dans la solution (B) on ajoute progressivement de l'eau distillée jusqu'à la diluer 10x. Le pH diminue progressivement puis, une fois la dilution terminée atteint une valeur de 5,7. Le pH est ici lié à une concentration d'ions H₃O⁺ provenant de l'acide chlorhydrique entièrement dissocié (car c'est un acide fort). La quantité d'ions ne variant pas, la concentration

diminue d'un facteur 10 et le pH devrait à peu près diminuer d'une unité. Ce n'est pas vraiment le cas. L'erreur peut être attribuée au fait que l'on est poché du pH=7. L'autoprotolyse de l'eau peut aussi entrer en jeu.

Par contre quand on verse quelques gouttes seulement de la solution (A) dans un bécher contenant 250mL d'eau distillée (c'est-à-dire une dilution largement plus importante que la précédente), on mesure un **pH=4,7** toujours très proche de 4,6. En effet comme les concentrations des deux espèces varient proportionnellement, leur rapport ne varie pas. Ceci reste vrai tant que l'on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau. En effet lorsque les concentrations en acide éthanoïque et en ion éthanoate diminuent fortement, on ne peut plus négliger la concentration en ions H_3O^+ .



L'élément important à retenir de cette expérience est que la stabilité de la solution tampon implique de toujours bien rincer l'électrode de verre du pH-mètre après l'avoir étalonné dans une solution tampon.

4. CAPACITE DE L'EFFET TAMPON

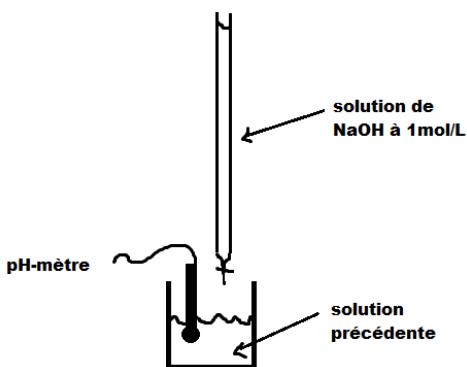
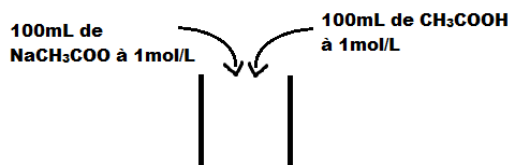
Florilège de chimie pratique, F. Daumarie, P. Griesmar, S. Salzard

Préparation : 40min

Présentation : 7min première courbe (on présente la seconde déjà faite)

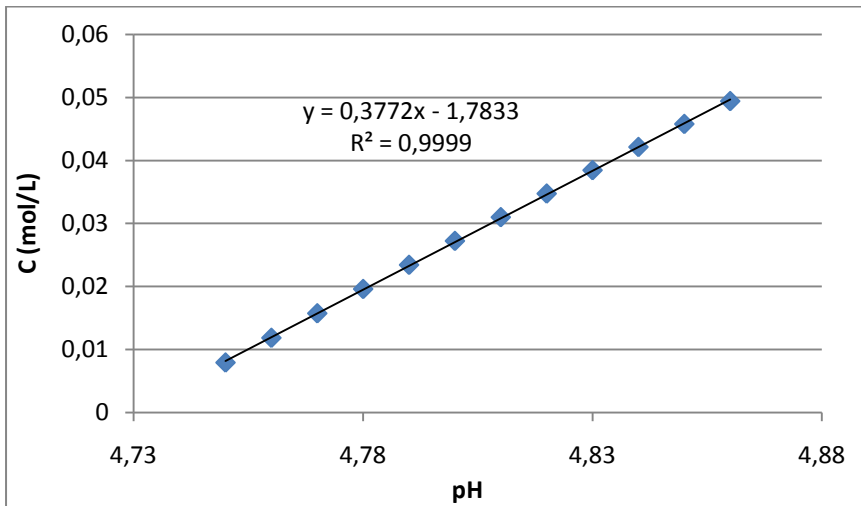
La seconde propriété d'une solution tampon que l'on a mentionnée plus tôt est la stabilité du pH lorsqu'il y a ajout d'une base ou d'un acide à la solution. Lors de l'ajout d'ions H_3O^+ , ceux-ci réagissent avec la forme basique A^- du couple servant de tampon et lors de l'ajout d'ions HO^- , ceux-ci réagissent avec la forme acide AH . Au final, tant que les concentrations ajoutées ne sont pas trop importantes, le rapport $\frac{[A^-]}{[AH]}$ varie peu et le pH reste constant.

Dans un bécher, on verse 100mL d'une solution d'acide éthanoïque à 0,87mol/L et 100mL d'une solution d'éthanoate de sodium à 1mol/L.



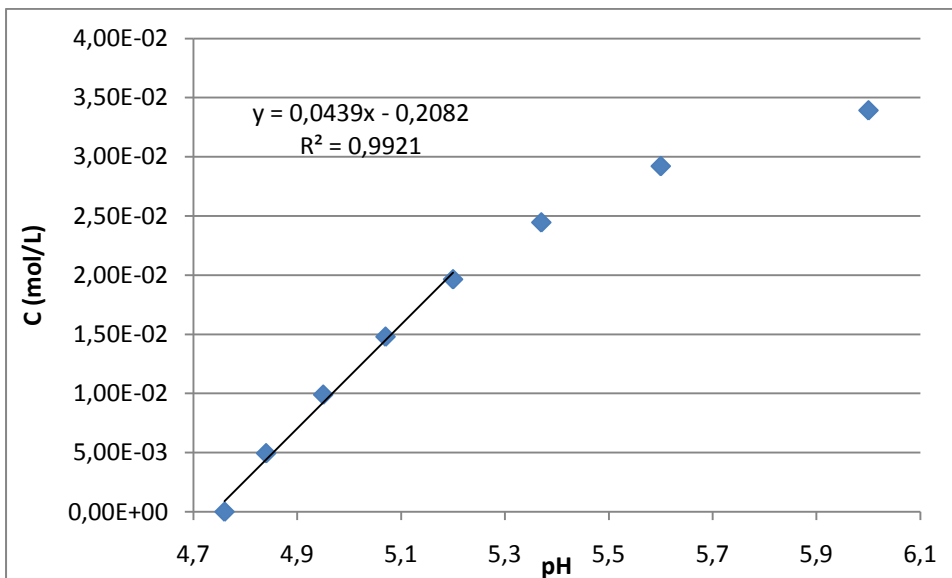
A l'aide d'une burette graduée, on verse progressivement (1mL à la fois) une solution de soude à $C_0 = 1\text{mol/L}$. On mesure le pH en fonction de la concentration en soude versée $= \frac{C_0V}{V_0+V} \approx \frac{C_0V}{V_0}$ (car $V_0 \gg V$).

A partir des données précédentes, on trace alors C en fonction du pH. On obtient une droite dont la pente permet de définir la valeur $\beta = \left| \frac{\Delta C}{\Delta \text{pH}} \right|$ qui est le pouvoir tampon de la solution. Moins le pH de celle-ci est sensible à l'ajout de soude et plus le pouvoir tampon sera important.



Par régression linéaire, on mesure $\beta = 0,377\text{mol/L}$

A présent on utilise une solution dix fois moins concentrée (obtenue par dilution d'une partie du tampon précédent avant étude). En suivant le même protocole avec la soude à 1mol/L, on trace pour la solution diluée C en fonction de ΔpH .



Cette fois-ci les points ne sont pas parfaitement alignés. On voit la limite de l'efficacité du tampon. Par régression linéaire sur les premiers points, on mesure $\beta' = 4,39 \cdot 10^{-2}\text{mol/L}$.

On a donc $\beta' \approx \frac{\beta}{10}$. L'effet tampon est d'autant plus grand que les concentrations des espèces de la solution tampon sont importantes.

On s'aperçoit qu'une dilution par 10x entraîne une diminution d'un facteur équivalent du pouvoir tampon. Ceci implique que pour qu'un tampon soit efficace, la concentration des espèces du couple doit être suffisante. Cela va dépendre de la concentration en ions HO^- (dans le cas présent mais aussi H_3O^+) introduits en solution lors d'une éventuelle réaction.

CONCLUSION

Il faut retenir de ce montage la notion de « force » pour les acides et les bases. On les compare par leurs pKa. Certains acides ou bases ne sont pas stables en milieu aqueux et réagissent avec l'eau quantitativement pour former leur conjugué. Ce sont les acides et bases forts.

Alors que ces derniers permettent de réaliser des réactions acido-basiques de dosage plus facilement, les acides et bases faibles formant des couples permettent la création de solution tampons qui maintiennent un pH constant dans le milieu réactionnel quand cela peut être nécessaire.

On citera comme exemple le dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présent dans une eau minérale (mesure de sa dureté) par l'EDTA. L'indicateur coloré marquant l'équivalence (NET) n'est efficace que sous sa forme HT^{-2} prédominante à pH=10. Un tampon ammoniacal fait l'affaire et permet de maintenir le pH même lorsque l'EDTA du dosage amènerait à une augmentation de la concentration en ions oxonium.

Enfin le cas le plus simple d'utilisation des solutions acido-basiques tampon est l'étalonnage du pH-mètre. On utilise un tampon à pH=7 et un à pH=4 ou à pH=10 en fonction du domaine de pH (acide ou basique) dans lequel on travaille.

Liste du matériel :

2 béchers de 250mL
5 béchers de 100mL
2 béchers de 500mL
3 burettes graduées
pH-mètre et solutions tampons

solution de NaCH_3COO à 1M et à 0,1M
solution de CH_3COOH à 1M et à 0,1M
solution de NaOH à 1M et à 0,1M
solution de HCl à 0,001M et à 0,1M
carbonate de sodium hydraté solide