

Utilisation de l'ordinateur dans l'étude des couples acide et base faibles en terminale scientifique

par Denis GAUTHIER et Francis FRÉCHINET
Lycée Bernard Palissy - 47000 Agen

L'étude expérimentale des couples acide et base faibles et de l'effet tampon peut-être facilitée en classe terminale par l'utilisation de l'ordinateur muni d'une interface de saisie et d'une burette à débit constant.

Nous n'avons pas encore de salle T.P. informatique et nous utilisons l'ordinateur pendant que les élèves tracent les courbes point par point ce qui met en évidence ses qualités : on peut suivre en continuité l'évolution du pH ; la durée des acquisitions est courte et donne en une à deux minutes des courbes qui nécessitent une séance entière ; ces courbes peuvent être imprimées. En cours il nous permet d'étudier plusieurs solutions dans la même séance et de faire une approche expérimentale plus complète concrétisée par des documents rassemblant plusieurs courbes distribués aux élèves.

L'utilisation de l'ordinateur nous paraît ici particulièrement intéressante car elle évite des mesures répétitives bientôt lassantes. Avec une salle de T.P. équipée d'ordinateurs cet intérêt devient encore plus indiscutable.

MATÉRIEL UTILISÉ

- Bécher 100 mL.
- Agitateur magnétique (A).
- pH-mètre avec sortie tension, électrode (E).
- Ordinateur avec carte CANDIBUS et logiciel LABO.

– Réservoir (R) à débit constant (schéma) :

$P_A = P_B - \rho gh = P_{\text{atm}} - \rho gh = c^{\text{te}}$ donne un débit constant qui dépend du tube capillaire équipant le robinet et que l'on détermine expérimentalement.

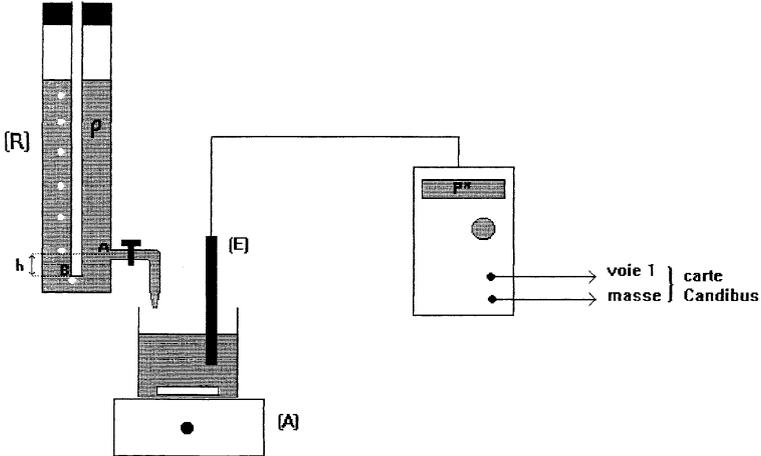


Figure 1

Ce matériel nous a été présenté pour tracer les courbes de neutralisation au cours du stage accompagnant la dotation informatique dans l'académie de Bordeaux. Dans notre laboratoire nous avons réalisé des réservoirs avec d'anciennes colonnes à dessécher qui nous ont donné de très bons résultats.

1. VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DE LA RELATION $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$

Cette vérification est simple et rapide. Elle peut-être faite :

- par le professeur :
 - en T.P. pendant que les élèves tracent les mêmes courbes,
 - en cours pour d'autres couples A/B que celui étudié en T.P.
- par les élèves à partir d'une acquisition commune dans une salle de T.P. équipée d'ordinateurs.

1.1. Principe

C'est celui du T.P. classique, l'ordinateur permettant une utilisation plus rapide des résultats et le tracé de courbes qui feront des documents de travail pour les élèves.

1.1.1. Étude du pH

- On mesure le pH d'un mélange $V_A + V_B$ de deux solutions équimolaires $c_A = c_B = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ contenant l'une un acide faible A et l'autre sa base conjuguée B en faisant varier le rapport $\frac{V_B}{V_A}$ entre 10^{-1} et 10.

Dans ces conditions, pour un couple dont le pk_A est compris entre 2 et 12, on peut admettre **qu'il n'y a pas de réaction affectant sensiblement les espèces majoritaires A et B** :

$$\left. \begin{array}{l} n(\text{B}) \approx c^{\text{te}} \\ n(\text{A}) \approx c^{\text{te}} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} \approx \frac{c_B V_B}{c_A V_A} = \frac{V_B}{V_A}$$

- Pour cela on fait couler **sur un même mélange initial de volume $v = 20,0 \text{ mL}$ avec $V_A = V_B = 10,0 \text{ mL}$** :

Première acquisition

la solution A à débit constant $d_A = 47,0 \text{ mL.min}^{-1} = 0,783 \text{ mL.s}^{-1}$ ce qui donne $V_A = 10 + 0,783 \times t$ (mL) et $\frac{V_B}{V_A} = \frac{10}{10 + 0,783 \times t}$ avec t en s.

Deuxième acquisition

la solution B à débit constant $d_B = 46,0 \text{ mL.min}^{-1} = 0,767 \text{ mL.s}^{-1}$ ce qui donne $V_B = 10 + 0,767 \times t$ (mL) et $\frac{V_B}{V_A} = \frac{10 + 0,767 \times t}{10}$ avec t en s. La sortie tension du pH-mètre reliée à l'ordinateur permet d'obtenir une courbe $\text{pH}(t)$ décroissante et une courbe $\text{pH}(t)$ croissante. On fait tracer chaque fois la courbe de référence $\log \frac{V_B}{V_A}(t)$.

Remarque : Pour éviter de rincer la burette à débit constant entre les deux acquisitions, on utilise deux réservoirs, l'un pour A l'autre pour

B ; ceci explique les deux valeurs différentes d_A et d_B du débit qui varie avec la section du capillaire et la dénivellation h .

1.1.2. Exploitation de ces courbes

On dispose, pour chaque acquisition, de deux courbes $C_x = \text{pH}(t)$ et $C_y = \log \frac{V_B}{V_A}(t)$ que l'on peut utiliser de deux façons.

Première possibilité

On fait tracer $C_z = C_x - C_y$ et on obtient pratiquement une droite parallèle à l'axe des abscisses $C_z \approx c^{te}$ ce qui vérifie :

$$\text{pH} - \log \frac{V_B}{V_A} = c^{te} \quad \text{et donc} \quad \text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

Deuxième possibilité

On passe en mode XY (courbe de référence C_y) et on fait tracer $C_z = \text{pH} \left(\log \frac{V_B}{V_A} \right)$ dans le domaine $[-1, 0]$ pour l'acquisition 1, et $[0, 1]$ pour l'acquisition 2. On obtient deux demi-droites de même coefficient directeur très voisin de 1 et de même ordonnée à l'origine montrant que le pH est fonction affine croissante de $\log \frac{V_B}{V_A}$ et vérifiant donc la relation $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$.

Ces deux courbes ne peuvent être tracées en même temps car la courbe de référence n'est pas la même ($\log \frac{10}{10 + 0,783 \times t}$ et $\log \frac{10 + 0,767 \times t}{10}$). On peut les associer ensuite dans un montage sur un même document.

1.2. Exemple du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

On utilise une solution CH_3COOH et une solution CH_3COONa de même concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.2.1. **Première acquisition** ($V_B = 10$ mL et V_A croissant de 10 mL à 78,3 mL)

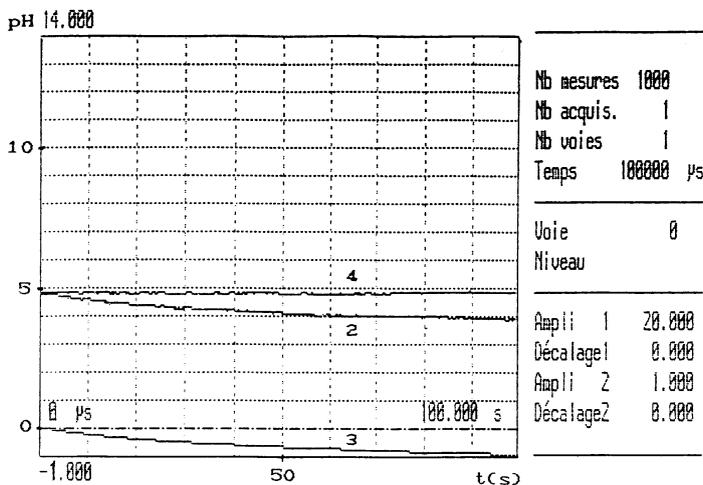


Figure 2 : Courbe 2 : $pH(t) = C_x$,

Courbe 3 : $\log \frac{V_B}{V_A}(t) = C_y$,

Courbe 4 : $C_2 - C_3 = pK_A \approx 4,8 = C_z$.

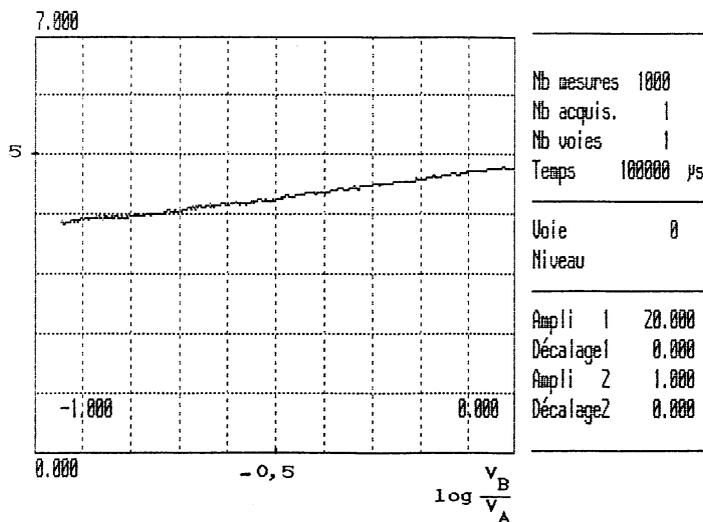


Figure 3 : Courbe 1 : $pH \left(\log \frac{V_B}{V_A} \right)$.

1.2.2. **Deuxième acquisition** ($V_A = 10$ mL et V_B croissant de 10 mL à 76,7 mL)

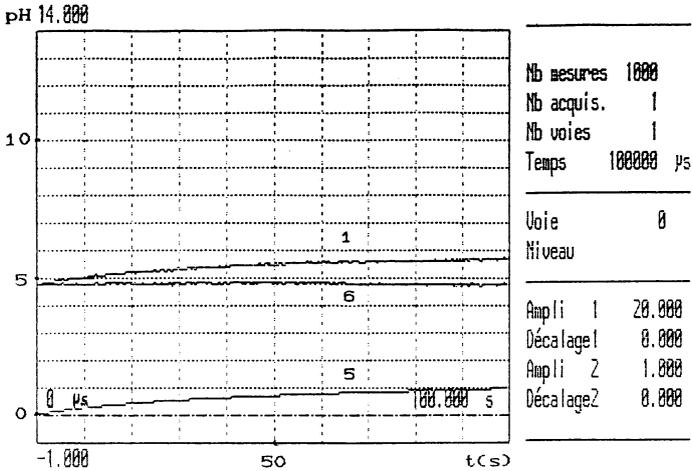


Figure 4 : Courbe 1 : $\text{pH}(t) = C_x$,

Courbe 5 : $\log \frac{V_B}{V_A}(t) = C_y$,

Courbe 6 : $C_1 - C_5 = \text{p}K_A \approx 4,8 = C_z$.

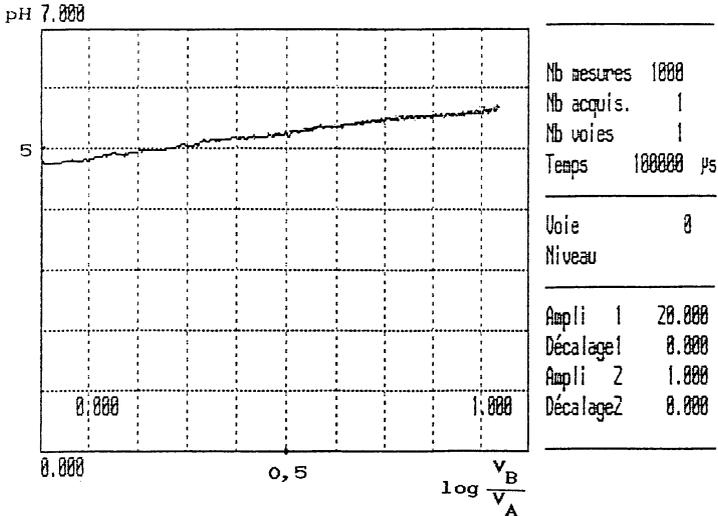


Figure 5 : Courbe 1 : $\text{pH} \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$.

1.2.3. **Interprétation****Première possibilité**

Les courbes 4 et 6 vérifient $\text{pH} - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} \approx 4,8 = \text{pK}_A$ pour $\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = \frac{V_B}{V_A}$ croissant et décroissant.

Deuxième possibilité

A partir des figures 3 et 5 on peut faire un montage donnant la courbe de $\text{pH} \left(\log \frac{V_B}{V_A} \right)$ sur le domaine $[-1 ; 1]$ figure 6. On obtient une droite à pente très voisine de 1 et dont l'ordonnée à l'origine est $\text{pH}_0 = \text{pK}_A \approx 4,8$.

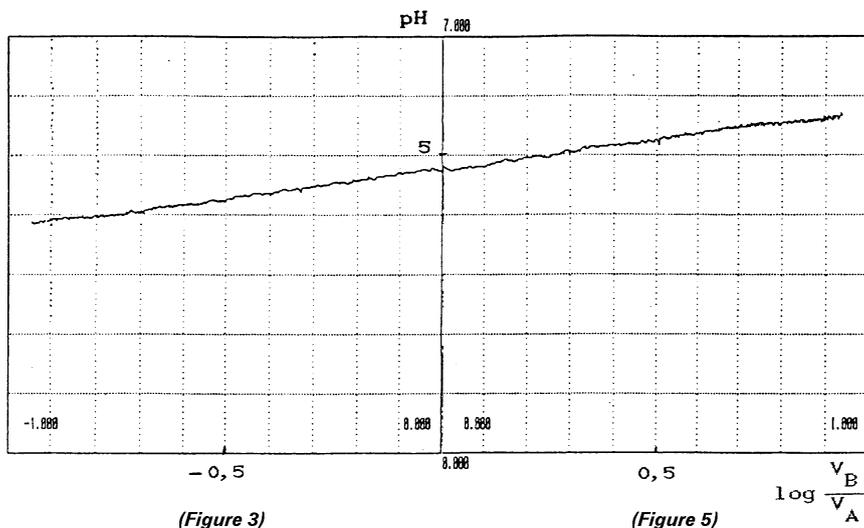


Figure 6

Conclusion

Ces résultats donnent une bonne vérification pour ce couple, dans le domaine $0,1 < \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} < 10$, de la relation $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$.

1.3. Généralisation

Cette méthode est utilisable dans les conditions où est valable la relation $\frac{[B]}{[A]} = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{V_b}{V_a}$ pour $C_a = C_b$: il faut que $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ soient négligeables devant $[A]$ et $[B]$.

ce qui nécessite que :

- A ne soit pas un acide trop fort ($pK_A > 2$),
- B ne soit pas une base trop forte ($pK_A < 12$),
- $[A]$ et $[B]$ ne soient pas trop faibles (solutions pas trop diluées).

Ces conditions sont en général remplies dans le domaine :

$$pK_A - 1 \leq pH \leq pK_A + 1$$

appelé encore **domaine d'Henderson**.

Nous avons ainsi obtenu également de bons résultats avec des solutions décimolaires d'ammoniac et de chlorure d'ammonium pour le couple NH_4^+/NH_3 ($pK_A \approx 9,2$).

2. ÉTUDE DE L'EFFET TAMPON

2.1. Méthode et objectif

Les courbes de dosage, tracées avec une espèce forte et une espèce faible, ont montré que le pH varie peu avec l'addition d'une espèce forte suivant les cas autour de la demi-équivalence ou autour de la double-équivalence : c'est-à-dire pour une solution contenant un couple acide base faibles A/B avec $[A] \approx [B]$ et donc $pH \approx pK_A$.

Cette constatation nous amène à étudier le pH d'une telle solution dans plusieurs cas pour le **couple CH_3COOH/CH_3COO^- noté dans toute la suite A/B**. Cette étude expérimentale sera faite en deux parties.

Première partie, étude qualitative § 2.2.

Nous enregistrons d'abord les courbes de l'évolution du pH au cours de l'addition d'une solution d'acide fort (c_a , v_a) puis d'une solution de base forte (c_b , v_b) successivement :

- sur une solution contenant $[A] = [B]$,
- sur un volume d'eau égal à celui de la solution précédente.

Ces courbes nous permettront de montrer que **le retard à la variation du pH ou effet tampon est du à la présence simultanée dans une solution aqueuse d'un acide faible et de sa base conjuguée en tant qu'espèces majoritaires et dépend des quantités de ces espèces.**

Nous montrons ensuite que **l'effet tampon se manifeste aussi au cours d'une dilution.**

Deuxième partie, étude quantitative § 2.3.

En répétant les mêmes tracés de courbe pour des solutions contenant A et B avec des concentrations variables et en les rapprochant des précédents, nous pourrons ensuite montrer **l'influence de [A] et [B] sur la qualité de l'effet tampon.**

Au niveau d'une classe de terminale cette influence peut-être étudiée qualitativement mais il nous a paru intéressant d'aller ici plus loin en l'étudiant quantitativement avec le **pouvoir tampon.**

2.2. Étude qualitative, mise en évidence et interprétation

2.2.1. Effet tampon dans l'addition d'une solution d'acide fort et d'une solution de base forte

2.2.1.1. Étude de la variation du pH

On utilise une **solution équimolaire** $[A] = [B] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{pH} \approx 4,8$ obtenue en mélangeant $V_A = V_B = 10 \text{ mL}$ de solutions décimolaires en CH_3COOH et CH_3COONa . Les solutions d'espèce forte sont versées à débit constant 1 mL.s^{-1} pendant 25 s, ce qui donne $\text{pH}(t_s) = \text{pH}(v_{\text{mL}})$ et évite l'utilisation du mode XY. Les quatre courbes sont rassemblées dans le même figure 7.

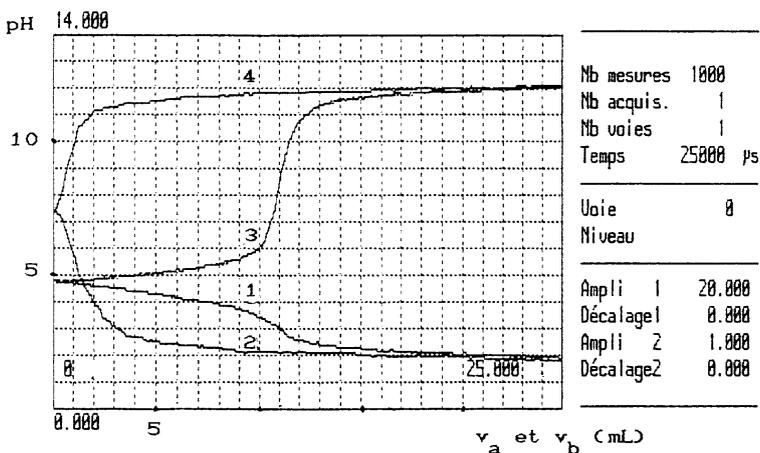
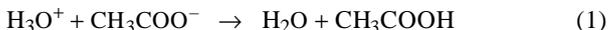


Figure 7

1 - Addition d'une solution HCl $c_a = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

- A 20 mL de la solution $[A] = [B]$

On obtient la courbe 1 correspondant à la réaction prépondérante entre un acide fort et une base faible :



avec deux zones de lente diminution du pH au début et à la fin, avant et après le saut de pH autour de l'équivalence.

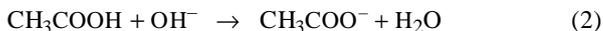
- A 20 mL d'eau

On obtient la courbe 2 présentant une brusque variation initiale du pH. On remarque que la courbe 1 rejoint la courbe 2 en fin de tracé après la consommation quasi-totale des ions CH_3COO^- par le réaction (1).

2 - Addition d'une solution NaOH $c_b = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

- A 20 mL de la solution $[A] = [B]$

On obtient la courbe 3 correspondant à la réaction prépondérante entre un acide faible et une base forte :



avec deux zones de lente croissance du pH au début et à la fin, avant et après le saut de pH autour de l'équivalence.

– A 20 mL d'eau

On obtient la courbe 4 représentant une brusque variation initiale du pH. On remarque que la courbe 4 rejoint la courbe 3 en fin de tracé après la consommation quasi-totale des molécules CH_3COOH par la réaction (2).

2.2.1.2. Conclusions

- Le rapprochement des courbes 1 et 2 d'une part et des courbes 3 et 4 d'autre part montre que **la présence du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ retarde les variations de pH** : les ions apportés (H_3O^+ ou OH^-) disparaissent dans un premier temps au cours de la réaction avec la base faible CH_3COO^- ou avec l'acide faible conjugué CH_3COOH , réactions (1) et (2).

- Cet **effet tampon** ne se produit qu'avant l'**équivalence acido-basique** pour les réactions (1) et (2) avec **A et B majoritaires**, c'est-à-dire pour des quantités de matière :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajoutées}} < n(\text{CH}_3\text{COO}^-)_{\text{présentes}} \text{ dans la solution tampon}$$

$$n(\text{OH}^-)_{\text{ajoutées}} < n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{présentes}} \text{ dans la solution tampon}$$

En se référant au début du saut de pH sur les courbes 1 et 3, on peut noter de façon plus précise que cet effet existe pour :

$$v_a < 8 \text{ mL} \quad \text{et} \quad n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajoutées}} < 8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$v_b < 8 \text{ mL} \quad \text{et} \quad n(\text{OH}^-)_{\text{ajoutées}} < 8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

- Pour $\left| \begin{array}{l} v_a \text{ et } v_b > 20 \text{ mL} \\ n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajoutés}} \text{ et } n(\text{OH}^-)_{\text{ajoutés}} > 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{array} \right.$

les courbes 1 et 2 d'une part 3 et 4 d'autre part se confondent : **A et B sont devenus minoritaires** et les réactions (1) et (2) sont négligeables ; H_3O^+ et OH^- ne subissent plus qu'un effet de dilution qui diminue

quand v_a et v_b augmente ; le pH des mélanges tend lentement vers le pH des solutions décimolaires d'espèces fortes (≈ 1 et ≈ 13).

2.2.2. Effet tampon au cours de la dilution

2.2.2.1. Étude de la variation du pH

Pendant 120 s avec un débit constant $1 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ et en enregistrant les courbes $\text{pH}(t_s) = (v_{\text{eau}} \text{ mL})$, on verse de l'eau distillée dans 10 mL des trois solutions suivantes :

- une solution tampon $[A] = [B] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (courbe 1),
- une solution HCl $c_a = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (courbe 2)
- une solution NaOH $c_b = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (courbe 3)

On obtient la figure 8.

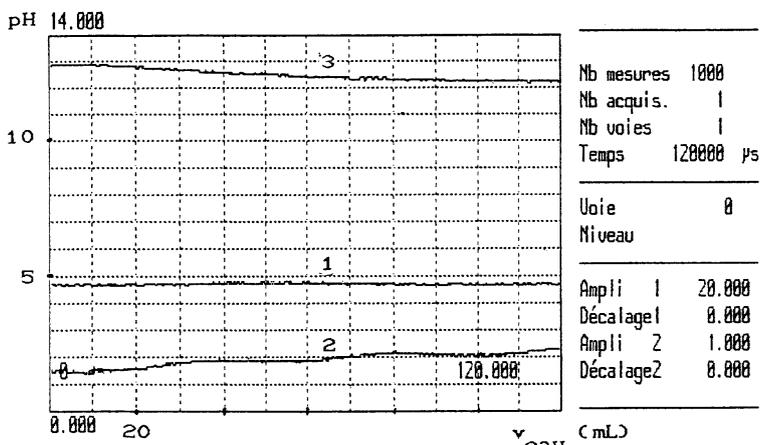


Figure 8

Le facteur de dilution est limité par la taille du récipient qui ne doit pas être trop grande pour permettre une agitation suffisante.

Ici, pour un facteur de dilution $\frac{10}{130} = \frac{1}{13}$, on a les variations suivantes : $\Delta\text{pH}_1 \approx 0$, $\Delta\text{pH}_2 \approx 1$ et $\Delta\text{pH}_3 \approx -1$.

2.2.2.2. Conclusions

- Seul le pH de la solution équimolaire en A et en B reste très sensiblement constant : **l'effet tampon se manifeste aussi lors d'une dilution qui garde A et B majoritaires.**

Ce résultat s'interprète simplement : dans ces conditions A et B ne subissent que le même effet de dilution ce qui conserve le rapport $\frac{[B]}{[A]}$

et donc le pH conformément à la relation $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[B]}{[A]}$.

- Dans chaque cas l'effet tampon ne dure que tant que A et B restent majoritaires : **sa qualité dépend donc des quantités n(A) et n(B) présentes dans la solution et par suite de [A] et [B].**

2.3. Étude quantitative : influence des concentrations en CH_3COOH et en CH_3COO^- sur la qualité de l'effet tampon

2.3.1. Le pouvoir tampon

1 - Définition

- Le **pouvoir tampon** d'une solution aqueuse contenant un couple A/B faibles est caractérisé par son coefficient ou efficacité tampon β défini par les relations suivantes :

– **au cours de l'addition d'un volume v_a de solution d'acide fort de concentration c_a à un volume V de solution tampon, $\beta = - \frac{dC_a}{d\text{pH}}$** avec

C_a concentration de l'acide fort après mélange et, pour $v_a \ll V$,

$$C_a \approx \frac{c_a v_a}{V} = \frac{n(a)}{V} \quad (n(a) = \text{quantité d'acide fort ajouté}) ;$$

– **au cours de l'addition d'un volume v_b de solution de base forte de concentration c_b à un volume V de solution tampon, $\beta = + \frac{dC_b}{d\text{pH}}$**

avec C_b concentration de base forte après mélange et, pour $v_b \ll V$,

$$C_b \approx \frac{c_b v_b}{V} = \frac{n(b)}{V} \quad (n(b) = \text{quantité de base forte ajoutée}).$$

Le calcul de l'expression théorique du pouvoir tampon est rappelé en annexe.

2 - Détermination expérimentale

La valeur expérimentale du pouvoir tampon, β_{exp} , sera obtenue en calculant les rapports $-\frac{\Delta C_a}{\Delta \text{pH}}$ et $+\frac{\Delta C_b}{\Delta \text{pH}}$ pour des faibles apports $\Delta n(a) = c_a \Delta v_a$ et $\Delta n(b) = c_b \Delta v_b$ d'acide fort ou de base forte : avec Δv_a et $\Delta v_b \ll V$ (volume du tampon), $\Delta C_a = \frac{c_a \Delta v_a}{V}$ et $\Delta C_b = \frac{c_b \Delta v_b}{V}$.

Pour avoir une bonne qualité de ces approximations, on prend Δv_a et Δv_b les plus faibles possible mais en général on ne peut pas descendre en dessous de 2,0 mL : la variation ΔpH , obtenue à partir des courbes $\text{pH} = f(v_a)$ ou $\text{pH} = f(v_b)$, devient alors du même ordre que l'incertitude sur le pH. La précision de β_{exp} dépend donc de la précision :

- de ΔpH où intervient la qualité du pH-mètre et de l'agitation ainsi que le pas du pointeur de l'ordinateur (variable suivant l'échelle choisie pour l'axe des pH),
- de c_a et c_b ,
- de Δv_a et Δv_b , c'est-à-dire de la constance du débit du réservoir.

2.3.2. Influence de la valeur du rapport $\frac{[B]}{[A]}$ et par suite du pH de la solution tampon

2.3.2.1. Cas d'une solution $[A] = [B]$ et $\text{pH} = \text{p}K_A$

On reprend dans la figure 9 les courbes 1 et 3 de la figure 7 limitées à $t = 4$ s et $v_a = v_b = 4,0$ mL.

L'allure de ces courbes, presque rectilignes et de faibles pentes, met en évidence la propriété étudiée.

Nous relevons au pointeur :

pour $v_a = v_b = 0$

$\text{pH}_0 = 4,75$

pour $v_a = v_b = 2,0$ mL

$\text{pH}_1 = 4,60$ et $\text{pH}_3 = 4,91$

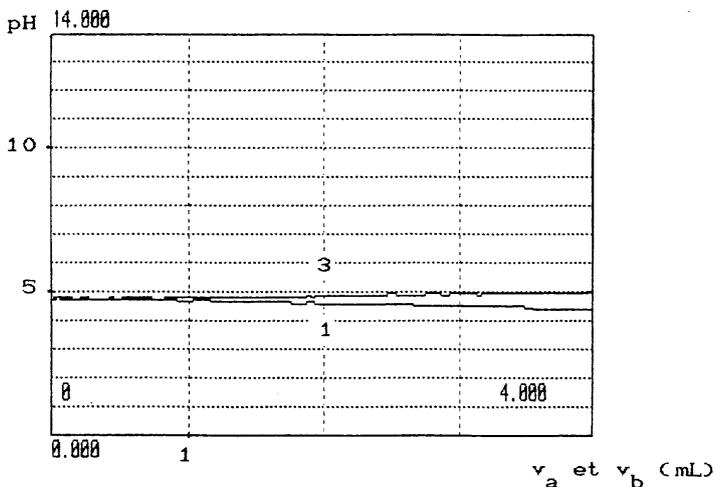


Figure 9

Nous en tirons :

pour $\Delta v_a = \Delta v_b = 2,0 \text{ mL}$,

$\Delta \text{pH}_1 = -0,15$ et $\Delta \text{pH}_3 = +0,16$.

$$\text{Ici } \Delta C_a = \frac{c_a \Delta v_a}{V} = \Delta C_b = \frac{c_b \Delta v_b}{V} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

ce qui donne deux valeurs voisines pour β_{exp} : $\beta_1 = 6,7 \times 10^{-2}$ et $\beta_3 = 6,3 \times 10^{-2}$ à comparer avec :

$$\beta_{\text{th}} = \beta_{\text{max}} = 0,575c = 0,575 \approx 5,8 \times 10^{-2}$$

L'écart relatif acceptable ($\approx 10\%$) entre ces valeurs provient des sources d'erreur déjà mentionnées avec particulièrement ici, pour des faibles variations de pH, le bruit de fond du pH-mètre et la difficulté d'homogénéiser correctement le mélange pendant l'acquisition.

La détermination de ΔpH peut être facilitée par l'utilisation, pour ces portions de courbes pratiquement linéaires, du lissage degré 1 des courbes dans le menu calcul du logiciel.

2.3.2.2. Cas de solutions $[A] \neq [B]$ et $pH \neq pK_A$

On recommence les mêmes enregistrements qu'au paragraphe 2.2.1. avec la même configuration de l'ordinateur : solution HCl puis solution NaOH ($c_a = c_b = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) versées à débit constant 1 mL.s^{-1} pendant 25 s successivement sur 20 mL :

- d'une solution (I) $[A] = 5[B] = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
de $pH = pK_A - 0,7 \approx 4,1$ (courbes 1 et 3),
- d'une solution (II) $[B] = 5[A] = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
de $pH = pK_A + 0,7 \approx 5,5$ (courbes 2 et 4).

Pour ces deux solutions $c = [A] + [B] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Ces courbes $pH(v_a \text{ ou } v_b)$ sont représentées, pour des volumes versés d'espèce forte v_a et v_b limités à 8 mL, sur la figure 10 à partir de laquelle on détermine les quatre valeurs du pouvoir tampon.

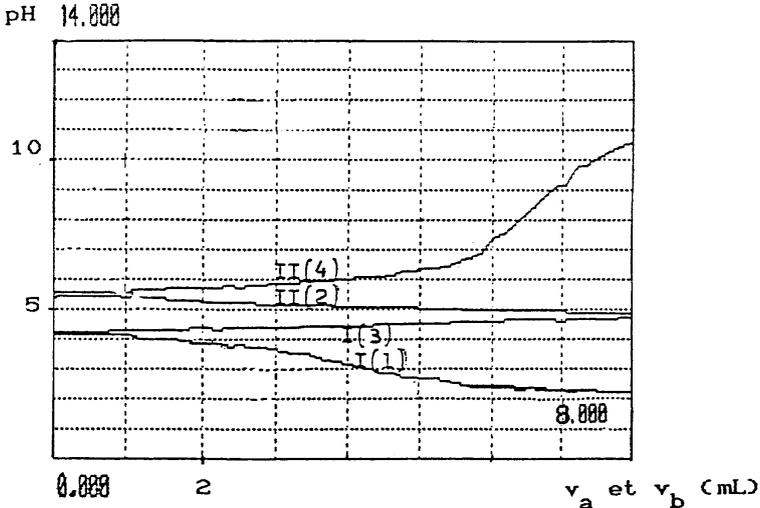


Figure 10

Les relevés de pH, effectués au pointeur, donnent entre 0 et 2 mL versés : $\Delta pH_1 \approx -0,29$; $\Delta pH_2 \approx -0,28$; $\Delta pH_3 \approx 0,28$; $\Delta pH_4 \approx 0,28$.

On a encore $\Delta C_a = \Delta C_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et on en tire les valeurs de β_{exp} : $\beta_1 = 3,4 \times 10^{-2}$; $\beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = 3,6 \times 10^{-2}$.

Le calcul de $\beta_{\text{th}} = 2,3 \frac{[A][B]}{c}$ donne :

– avec la solution (I), pour $[A] = 5 [B]$, $\beta_{\text{th}} = 2,3 \frac{[A]}{6} = 3,2 \times 10^{-2}$,

– avec la solution (II), pour $[B] = 5 [A]$, $\beta_{\text{th}} = 2,3 \frac{[B]}{6} = 3,2 \times 10^{-2}$.

Compte tenu des causes d'incertitudes mentionnées plus haut, les résultats expérimentaux et théoriques présentent un écart relatif acceptable ($\approx 10\%$). Le pouvoir tampon a diminué et il a la même valeur pour les solutions (I) et (II) comme le prévoyait la courbe théorique $\beta(\alpha)$, pour c constant et $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$, figure 12 de l'annexe.

2.3.2.3. Conclusions

Cette étude expérimentale de l'influence de $\frac{[B]}{[A]}$ et par suite du pH de la solution sur la qualité de l'effet tampon donne des résultats qui dans l'ensemble sont en accord acceptable avec les prévisions théoriques. On peut en dégager les enseignements suivants pour des solutions ayant une même valeur de $c = [A] + [B]$.

• **La meilleure solution tampon est obtenue pour $[A] = [B]$ et $\text{pH} = \text{pK}_A$** avec un pouvoir tampon maximal. Dans ce cas l'effet tampon se produit pour des apports de quantités d'espèce forte ayant la même limite supérieure $n(a)_{\text{lim}} = n(b)_{\text{lim}}$ avec $n(a)_{\text{lim}} < n(B)$, $n(b)_{\text{lim}} < n(A)$ et $n(A) = n(B)$ (conclusion § 2.2.1.2.).

On appelle **capacité d'une solution tampon** la quantité d'espèce forte qu'elle peut absorber par litre en modérant la variation du pH : **la capacité en acide fort et la capacité en base forte sont donc ici égales** ; on peut estimer approximativement leur valeur par excès :

$$\text{capacité}(a) = [B] = [A] = \text{capacité}(b) = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- L'effet tampon existe aussi pour des solutions tampon avec $\frac{[B]}{[A]} \neq 1$ et $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$ (limites approchées du domaine d'Henderson où A et B restent majoritaires). Il est de moins bonne qualité puisque le pouvoir tampon diminue quand le pH de la solution s'éloigne de pK_A .

Dans ce cas $[A] \neq [B]$ entraîne **une capacité en acide fort différente de la capacité en base forte** ce que montrent les courbes de la figure 10 où le saut de PH se produit pour I(1) avant I(3) et pour II(4) avant II(2) :

- avec $pH < pK_A$ et $[A] > [B]$ on a $\text{capacité}(b) > \text{capacité}(a)$,
- avec $pH > pK_A$ et $[B] > [A]$ on a $\text{capacité}(a) > \text{capacité}(b)$.

2.3.3. Influence de $c = [A] + [B]$ dans le cas $[A] = [B]$

On fait maintenant varier c dans le meilleur cas de solution tampon.

2.3.3.1. Étude de la variation du pH

On verse 50 mL d'une solution HCl (courbes 1 et 2) puis d'une solution NaOH (courbes 3 et 4) de même concentration $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un débit constant 1 mL.s^{-1} dans $V = 20 \text{ mL}$:

- d'une solution (I) :

$$[A] = [B] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (courbes 1 et 4)}$$

- d'une solution (II) :

$$[A] = [B] = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}, c = 1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (courbes 2 et 3)}.$$

Ces courbes, $pH(t_s) = pH(v_a \text{ ou } v_b \text{ mL})$, sont réunies dans la figure 11.

Dans le cas de la solution (I), l'effet tampon disparaît pour des volumes d'espèce forte versés $v_a = v_b \approx 8 \text{ mL}$; avec la solution (II) cet effet est encore très net pour $v_a = v_b = 50 \text{ mL}$. Cette observation montre que la capacité de la solution tampon (II) est nettement plus grande que celle de la solution (I) ce qui était prévisible avec $[A]_{II} = [B]_{II} = 10[A]_I = 10[B]_I$.

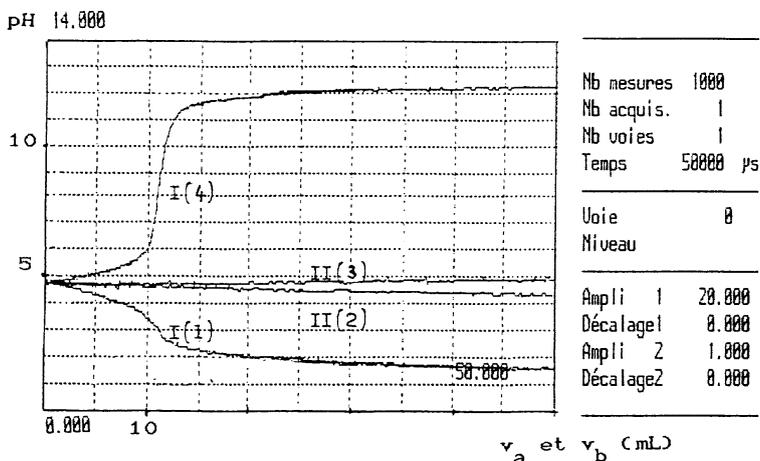


Figure 11

La comparaison des pentes des débuts linéarisables des courbes I(1) et I(4) avec les pentes des courbes linéaires II(2) et II(3) indique **un pouvoir tampon beaucoup plus grand pour la solution (II), variant donc comme c.**

Toutefois la détermination de β_{exp} pour la solution (II) présente une difficulté car ΔpH ne devient appréciable qu'à partir de $v_a = v_b \geq 20$ mL (au-dessous de cette valeur l'incertitude sur la détermination de ΔpH est aussi importante que ΔpH lui-même ; on a alors $v_a = v_b = V$ et l'effet de dilution ne peut plus être négligé).

On peut cependant calculer β_{exp} en utilisant le fait que les courbes II(2) et II(3) sont très sensiblement des droites dans ce domaine de v_a et v_b ; on obtient les ΔpH , pour v_a ou v_b variant entre 0 et 2 mL, en divisant par 25 les ΔpH pour v_a ou v_b variant entre 0 et 50 mL.

On relève au pointeur :

pour $v_a = v_b = 0$, $\text{pH} = 4,73$ et, pour $v_a = v_b = 50$ mL, $\text{pH}_2 = 4,34$ et $\text{pH}_3 = 5,10$ (avec une petite échelle pour l'axe des pH, le relevé est plus facile après un lissage degré 1 des courbes).

On en tire pour Δv_a et Δv_b entre 0 et 2 mL :

$$\Delta \text{pH}_2 = \frac{4,34 - 4,73}{25} = -0,016 \quad \text{et} \quad \Delta \text{pH}_3 = \frac{5,10 - 4,73}{25} = +0,015 ;$$

et par suite, avec toujours :

$$\Delta C_a = \Delta C_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, \quad \beta_2 = 6,3 \times 10^{-1} \approx \beta_3 = 6,7 \times 10^{-1}$$

Ces valeurs présentent avec $\beta_{\text{th}} = 0,575c = 5,8 \times 10^{-1}$ un écart relatif acceptable de l'ordre de 10 %.

2.3.3.2. Conclusion

Cette étude expérimentale donne les résultats suivants cohérents avec l'expression théorique du pouvoir tampon [1] :

- la capacité d'une solution tampon varie comme $c = [A] + [B]$,
- le pouvoir tampon augmente avec $c = [A] + [B]$.

2.4. Conclusion générale

L'ensemble de ces manipulations nous paraît constituer une illustration intéressante de l'effet tampon. La détermination expérimentale du pouvoir tampon se fait avec une précision acceptable dans les conditions dont nous disposons puisque les ordres de grandeur sont corrects à chaque fois.

Cette précision pourrait être améliorée en utilisant des solutions de concentrations connues avec plus de précision et du matériel de meilleure qualité (pH-mètre et réservoir à débit constant).

Cependant l'utilisation de β_{exp} permet une étude expérimentale plus précise de la qualité des solutions en fonction des valeurs de [A] et [B], dans $\frac{[B]}{[A]}$ et $c = [A] + [B]$, qui donne une bonne vérification des prévisions théoriques.

Au niveau d'une classe de terminale cette étude peut être conduite plus simplement en comparant les ΔpH produits par un même volume d'espèce forte versé dans des volumes égaux de solutions tampons différentes.

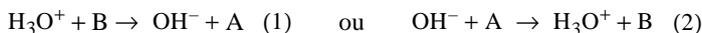
Annexe

Calcul de l'expression théorique du pouvoir tampon

- Dans le domaine d'Henderson, avec A et B majoritaires, on peut calculer ce coefficient à partir de la relation vérifiée au 1 :

$$\text{de } \text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} \quad \text{on tire } \text{dpH} = \frac{1}{2,3} \left(\frac{d[\text{B}]}{[\text{B}]} - \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} \right) \quad (\text{I})$$

Cette variation du pH est due aux réactions quasi-totales,



qui entraînent :

$$\text{dn}[\text{B}] = -\text{dn}[\text{A}] = -\text{dn}[\text{a}] \quad \text{ou} \quad \text{dn}[\text{A}] = -\text{dn}[\text{B}] = -\text{dn}[\text{b}]$$

Pour v_a et $v_b \ll V$ (effet de dilution négligeable), ces relations donnent $d[\text{B}] = -d[\text{A}] = -dC_a$ ou $d[\text{A}] = -d[\text{B}] = -dC_b$.

Dans (I) $\text{dpH} = -\frac{dC_a}{2,3} \left(\frac{1}{[\text{B}]} + \frac{1}{[\text{A}]} \right) = \frac{dC_b}{2,3} \left(\frac{1}{[\text{B}]} + \frac{1}{[\text{A}]} \right)$, et on peut écrire finalement :

$$\beta = -\frac{dC_a}{\text{dpH}} = \frac{dC_b}{\text{dpH}} = 2,3 \frac{[\text{A}][\text{B}]}{[\text{A}] + [\text{B}]} \quad (1)$$

Dans ce domaine d'Henderson, correspondant approximativement à $0,1 < \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} < 10$ et $\text{pK}_A - 1 \leq \text{pH} \leq \text{pK}_A + 1$, cette relation permet d'obtenir la valeur théorique β_{th} du pouvoir tampon avec une précision qui dépendra de celles des concentrations initiales en A et B. Elle montre que β est indépendant de la nature du couple A/B pour une concentration donnée en A et B mais varie avec ces concentrations, [A] et [B].

- Pour étudier cette variation on pose $c = [A] + [B]$ et $\alpha = \frac{[B]}{c}$, ce qui permet une nouvelle expression :

$$\beta = 2,3 \frac{(c - [B]) \cdot [B]}{c} = 2,3 c (\alpha - \alpha^2) = 2,3 c \alpha (1 - \alpha)$$

La **courbe $\beta(\alpha)$** , représentée ci-dessous pour $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, est une parabole qui présente un maximum $\beta_{\text{max}} = 0,575 c$ quand $\frac{d\beta}{d\alpha} = 2,3 c (1 - 2\alpha) = 0$ soit pour $\alpha = 0,5$ et $[A] = [B] = \frac{c}{2}$.

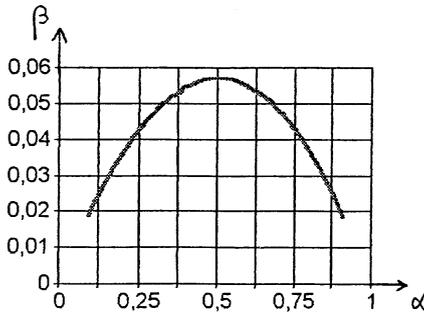


Figure 12 : courbe $\beta(\alpha)$.

Domaine de validité de la courbe : $\frac{1}{11} = 0,091 < \alpha < \frac{10}{11} = 0,91$

correspondant à $\frac{1}{10} < \frac{[B]}{[A]} < 10$.

On remarque que β est le même pour deux valeurs α_1 et α_2 de $\alpha = \frac{[B]}{c}$ telles que $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$ ce qui correspond à des solutions contenant A et B avec des concentrations dans un rapport inverse $\frac{[B]_1}{[A]_1} = \frac{[A]_2}{[B]_2}$ pour une même valeur de $c = [A] + [B]$.

Remarques :

– Un calcul plus complet permet d'obtenir l'expression générale de β valable dans tous les domaines de pH et pour plusieurs couples A/B :

$$\beta = 2,3 \left([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] + \sum_i \frac{[\text{A}]_i [\text{B}]_i}{[\text{A}]_i + [\text{B}]_i} \right) \quad (2)$$

la somme étant faite sur tous les couples A_i/B_i présents dans la solutions.

– Pour une solution contenant un couple A/B, avec A et B majoritaires devant H_3O^+ et OH^- et éventuellement devant des acides et des bases faibles d'autres couples, on retrouve bien l'expression précédente (1) à partir de (2).

– Cette relation montre que β est élevé pour des fortes concentrations en H_3O^+ et OH^- dans des solutions d'acide fort ou de base forte ce qui explique la modération de la variation du pH au début ou à la fin des courbes de dosage entre ces espèces fortes dans les deux cas, base sur acide et acide sur base : pH lentement croissant ou décroissant avant et après le saut de pH autour de l'équivalence.

– **Ce coefficient β (expression (1) et (2)) ne prend en compte que l'addition d'acide fort ou de base forte et pas la dilution.** Malgré un β élevé (0,23), des solutions décimolaires en HCl ou en NaOH ne donnent pas d'effet tampon au cours d'une dilution (courbes 2 et 3, figure 8).

– Les solutions d'acide fort ou de base forte modèrent les variations de pH dans l'addition d'espèces fortes mais pas dans une dilution : ce ne sont pas des solutions tampon. Elles sont appelées **solutions pseudo-tampons**.

Nos lecteurs demandent...

Avec des élèves de première S, dans le cadre de l'option Sciences Expérimentales, nous avons étudié diverses encres de feutres. Parmi celles-ci je suis à la recherche de la nature des encres de feutres effaçables à sec pour tableaux blancs : nature du solvant et des colorants utilisés pour les encres noire, rouge, bleue et verte.

Un collègue de l'U.d.P. serait-il en mesure de me fournir ces renseignements ou de m'indiquer un document qui les mentionnerait ?

Écrire à : Pierre MAGAT
Lycée Saint-Grégoire - 3, quai Paul-Bert - 37023 TOURS Cedex