

## 1 L'effet tampon

### 1.1 Définition

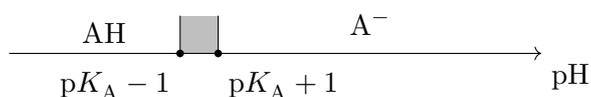
Une solution tampon est une solution dont le pH varie très peu lorsque l'on ajoute des quantités modérées d'acide et de base, ou par dilution modérée.

Une solution tampon contient un acide faible et sa base conjuguée en concentrations du même ordre de grandeur. Autrement dit, les deux espèces conjuguées sont dans leur domaine de coexistence : Le pH est proche du  $pK_A$  du couple acide/base présent dans la solution.



$pH < pK_A - 1 \Rightarrow$  la forme **acide** AH prédomine ;

$pH > pK_A + 1 \Rightarrow$  la forme **basique**  $A^-$  prédomine.



$pK_A - 1 < pH < pK_A + 1 \Rightarrow$  **coexistence** des deux espèces AH et  $A^-$  en concentrations proches.

### 1.2 Importance dans les milieux biologiques

Les processus biochimiques des organismes vivants sont extrêmement sensibles aux variations de pH : l'activité enzymatique dépend du pH et les cellules peuvent subir des dommages irréversibles lorsqu'il sort de certaines limites.

Le pH des milieux biologiques comme le sang est régulé par un ensemble de solutions tampons qui minimisent la variation de pH. On dit que le sang est un milieu tamponné.

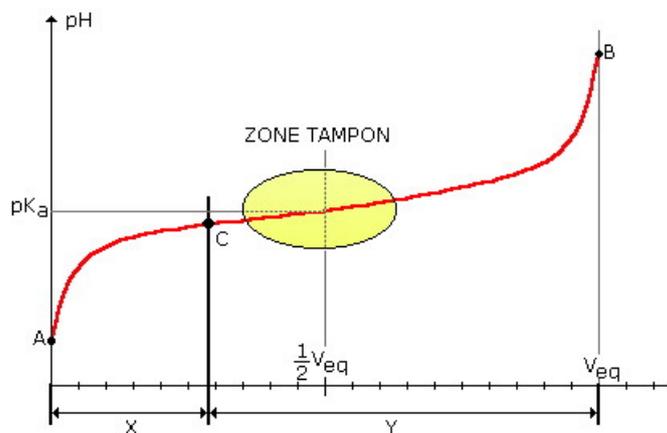
### 1.3 La zone tampon est utile en travaux pratiques

On a déjà utilisé des solutions tampons lors des travaux pratiques de chimie, pour étalonner les pH-mètres. Nos solutions tampons résistent à une année entière d'électrodes mal rincées !



### 1.4 La zone tampon, déjà explorée

Dans ce fameux domaine de coexistence, le pH de la solution va peu varier si on ajoute un acide, une base ou si on dilue (ajout d'eau). Ce « phénomène tampon » a déjà été rencontré lors d'un dosage d'un acide faible par une base, avec une partie de courbe où le pH varie peu malgré l'ajout de la base, millilitres après millilitres :



On parle à propos de cette zone de « demi-équivalence » car on se situe juste à la moitié du volume  $V_E$  à l'équivalence du dosage (où le pH varie beaucoup).

Mathématiquement parlant cette zone tampon correspond à un point d'inflexion (changement de signe de la dérivée seconde).

## 1.5 Où l'on retrouve les positions des limites des domaines de prédominance

$$[\text{AH}] \gg [\text{A}^-]$$

Signifie que  $[\text{AH}] \geq 10 \cdot [\text{A}^-]$  : la forme acide est en concentration plus que dix fois plus forte, donc elle prédomine sur la forme basique.

À la limite (inférieure) entre domaine de prédominance de l'acide et coexistence des deux formes acide/base, on a l'égalité :

$$[\text{AH}] = 10 \cdot [\text{A}^-] \Leftrightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{1}{10}$$

Or  $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$  donc :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left( \frac{1}{10} \right) = \text{p}K_A - 1 \quad \boxed{\text{c.q.f.d.}}$$

$$[\text{AH}] \ll [\text{A}^-]$$

Signifie que  $10 \cdot [\text{AH}] \leq [\text{A}^-]$  : la forme basique est en concentration plus que dix fois plus forte, donc elle prédomine sur la forme acide.

À la limite (supérieure) du domaine de prédominance de la base et de coexistence des deux formes acide/base, on a l'égalité :

$$10 \cdot [\text{AH}] = [\text{A}^-] \Leftrightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10$$

Or  $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$  donc :

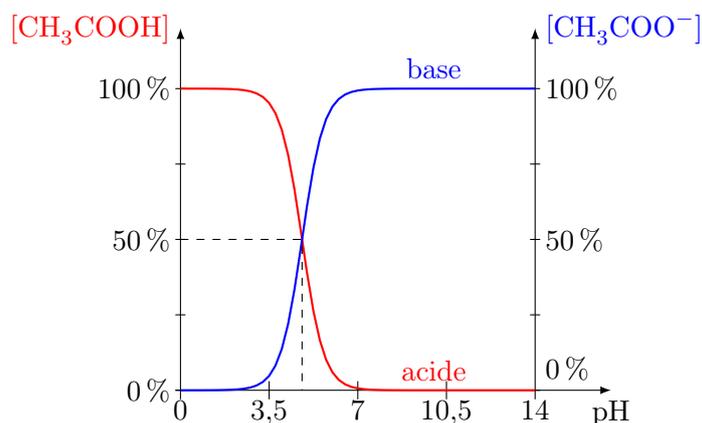
$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log(10) = \text{p}K_A + 1 \quad \boxed{\text{c.q.f.d.}}$$

## 2 Les diagrammes de distribution

Un diagramme de distribution permet de représenter les pourcentages relatifs d'espèce acide ou basique d'un couple, en fonction du pH. Il ne faut pas confondre diagramme de distribution et diagramme de prédominance (au Bac on demande rarement à tracer un diagramme de distribution, mais très couramment le diagramme de prédominance est demandé!).

Par exemple, voici le diagramme de distribution pour le couple A/B acide éthanoïque/ion éthanoate ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). À 50 %, à l'intersection des courbes, on effectue la lecture graphique de :

$$\text{p}K_A = \text{pH}(50\%) = 4,8$$



## 3 Les indicateurs colorés acido-basiques

### 3.1 Définition

Les indicateurs colorés acido-basiques sont constitués par des couples acide/base dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes.

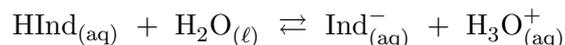
Exemple : le jus de framboise, rouge en milieu acide et vert en milieu basique, peut être utilisé comme indicateur coloré. Ce changement de teinte est dû à la présence de cyanidine.



Un indicateur coloré acido-basique doit être ajouté en quantité minimale (une ou deux gouttes!) afin de ne pas perturber le milieu réactionnel.

### 3.2 Réaction sur l'eau

Un indicateur coloré, constitué du couple acide/base ( $\text{HInd}/\text{Ind}^-$ ), est caractérisé par sa constante d'acidité  $K_i$  correspondant à son équation de dissociation sur l'eau :



$$K_i = \frac{[\text{Ind}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HInd}]_f}$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_i + \log \frac{[\text{Ind}^-]_f}{[\text{HInd}]_f}$$

La teinte de l'indicateur dépend de l'espèce qui prédomine et donc du pH de la solution.

### 3.3 Quelques indicateurs courants

Voici quelques exemples d'indicateurs colorés acido-basiques courants :

Indicateurs	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	jaune	3,1 → 4,4	rouge
Rouge de méthyle	jaune	4,2 → 6,2	rouge
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 → 7,6	bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,2 → 10,0	rose

## 4 Étude expérimentale

On considère le bleu de bromothymol (BBT), un indicateur coloré acido-basique.

### 4.1 Mode opératoire

On va préparer 16 solutions de même volume, mais de pH différents. Dans chaque, on va mettre la même quantité de bleu de bromothymol. On va alors mesurer le pH et l'absorbance  $A$  de chaque solution.

- Dans des béchers de taille normale (garder ceux de forme haute pour la suite), numérotés de 1 à 16, verser à la pipette jaugée 25,0 mL d'une solution S constituée d'un mélange de plusieurs acides (12,5 mL d'acide phosphorique à 1,0 mol/L + 12,5 mL d'acide éthanoïque à 1,0 mol/L + 12,5 mL d'acide borique à 1,0 mol/L, complété à 1,0 L d'eau distillée).

Se répartir le travail sur les 8 groupes !

- Ajouter à la burette le volume  $V$  de solution de soude à 0,10 mol/L tel qu'indiqué dans le tableau et agiter.

N°	1	2	3	4	5	6
$V$ (mL)	12,5	11,9	11,3	10,6	10,0	9,4
N°	7	8	9	10	11	12
$V$ (mL)	8,8	8,1	7,5	6,9	6,3	5,6
N°	13	14	15	16		
$V$ (mL)	5,0	4,4	3,8	3,1		

- Prélever à la pipette jaugée 25,0 mL de chaque mélange obtenu. Bien sécher la pipette préalablement rincée à l'eau distillée, entre chaque prélèvement.

Verser chaque prélèvement dans un bécher de forme haute portant le même numéro. Rincer les autres béchers.

- Ajouter 5 gouttes de solution de bleu de bromothymol, puis agiter le mélange (barreau aimanté dans chaque prélèvement + agitateur magnétique).

- Étalonner le pH-mètre.
- Mesurer le pH des solutions.
- Effectuer le réglage du zéro de l'absorbance du spectrophotomètre, pour la radiation  $\lambda_B = 620$  nm.
- Transvaser quelques millilitres de chaque solution dans une cuve à spectrophotométrie. Mesurer leurs absorbances  $A$ , pour la radiation  $\lambda_B = 620$  nm. Regrouper les résultats dans un tableau sur le modèle suivant :

N°	1	2	3	...	...	...	15	16
pH								
$A$								
% Ind <sup>-</sup>								
% HInd								

### 4.2 Spectres d'absorption

- Tracer les spectres d'absorption des solutions n° 1 et n° 16, ainsi que d'un autre échantillon à choisir librement, dont on notera le numéro.

### 4.3 Exploitation

Pour la plus grande valeur du pH, l'indicateur coloré (Hind/Ind<sup>-</sup>) est uniquement sous sa forme basique, que l'on note Ind<sup>-</sup>. On note la concentration de cette forme [Ind<sup>-</sup>].

a. Expliquer à l'aide des spectres la couleur des solutions n° 1 et n° 16.

b. Pourquoi avoir fait le choix de  $\lambda_B = 620$  nm pour les mesures d'absorbance des solutions ?

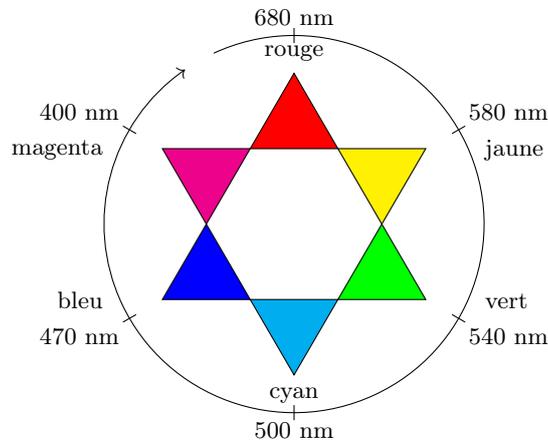
c. À cette longueur d'onde, donner l'expression de l'absorbance  $A$  en fonction de la concentration de la forme basique [Ind<sup>-</sup>].

d. En déduire les pourcentages d'espèces Ind<sup>-</sup> et HInd dans les différentes solutions. Compléter le tableau.

e. Tracer les *diagrammes de distribution* des espèces  $\text{Ind}^-$  et  $\text{HInd}$  en fonction du pH.

f. Déterminer alors les domaines de prédominance des formes basiques et acides, ainsi que le pH exact de coexistence des deux formes à égalité (50% de chaque), que l'on notera  $\text{pK}_{\text{A}_1}$ .

Donnée : Étoile chromatique :



## 5 Évaluation par compétences

Voici les compétences qui vont être évaluées au cours de cette séance, dans l'ordre d'évaluation :

- Réaliser, manipuler, appliquer des consignes.

Auto-évaluation	Évaluation professeur
😊 😊 😊 😞	😊 😊 😊 😞

- Rechercher, extraire et organiser de l'information utile.

Auto-évaluation	Évaluation professeur
😊 😊 😊 😞	😊 😊 😊 😞

- Savoir s'évaluer.

Auto-évaluation	Évaluation professeur
😊 😊 😊 😞	😊 😊 😊 😞

- Manifester curiosité, motivation à travers des activités conduites ou reconnues par l'établissement.

Auto-évaluation	Évaluation professeur
😊 😊 😊 😞	😊 😊 😊 😞

Voici le mode d'évaluation retenu pour ces compétences :

- 😊 J'ai réussi tout seul ;
- 😊 J'ai compris mais j'ai fait quelques erreurs ;
- 😊 J'ai encore besoin de m'entraîner ;
- 😊 Je n'ai pas compris, il faut que je recommence.

### Grille TPC 5

- Tableau  $A_{633}$ ,  $A_{470}$  et pH
- $A$  maximum // précision + nécessité absorber seul
- Autoévaluation
- Compétences

Note

.../4