

# Chapitre 1

## Acides et bases

*Note : Activités des solutés* : l'activité d'un soluté A est le rapport :  $a_A = [A] / C^0$ , avec  $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et est donc un nombre sans dimension. C'est la grandeur qui intervient en réalité dans l'écriture des constantes d'équilibre (cf. § 1.3) qui sont donc bien sans dimension, et des pH (cf. § 1.1.1) et  $pK_a$  dans lesquels l'argument du log est bien sans dimension aussi. En pratique on omet  $C^0$  dans l'écriture.

### 1.1 pH de solutions aqueuses

#### 1.1.1 Définition du pH et exemples

Le pH ("potentiel hydrogène") d'une solution, défini par Søren Sørensen en 1909, s'écrit :

$$pH = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+])$$

où  $\text{H}_3\text{O}^+$  est l'ion hydronium, ou oxonium, aussi appelé "proton hydraté" puisqu'il s'agit d'un proton ( $\text{H}^+$ ) attaché à une molécule d'eau.

La concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est donnée en  $\text{mol.L}^{-1}$ , et comme indiqué dans la note préliminaire la concentration unitaire  $C^0$  est omise.

Une solution aqueuse est dite :

- neutre si son pH vaut 7, i.e.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  (à  $25^\circ\text{C}$ ) ;
- acide si son pH est inférieur à 7, i.e.  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  (à  $25^\circ\text{C}$ ) ;
- basique si son pH est supérieur à 7, i.e.  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  (à  $25^\circ\text{C}$ ).

Quelques exemples :

| Acide                        | Neutre                                | Basique           |
|------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| jus de citron ( $\sim 2$ )   | eau pure (pH 7 à $25^\circ\text{C}$ ) | eau minérale      |
| vinaigre ( $\sim 4$ )        | sang (7,4)                            | savon             |
| sucs gastriques ( $\sim 2$ ) |                                       | Javel             |
| acide chlorhydrique          |                                       | lait de magnésium |

#### 1.1.2 Mesure du pH

Les indicateurs colorés de pH sont des composés organiques prenant une teinte différente selon le pH du milieu. Quelques gouttes d'indicateur ajoutées dans une solution indiquent si son pH est supérieur ou inférieur à la "zone de virage" correspondant au

changement de teinte (dans cette zone la couleur est la somme des deux teintes). Voici quelques exemples :

| Nom                 | Teinte acide | Zone de virage    | Teinte basique |
|---------------------|--------------|-------------------|----------------|
| Hélianthine         | rouge        | $3,1 < pH < 4,4$  | jaune          |
| Rouge de méthyle    | rouge        | $4,2 < pH < 6,3$  | jaune          |
| Vert de bromocrésol | jaune        | $3,8 < pH < 5,4$  | bleu           |
| Bleu de bromothymol | jaune        | $6,0 < pH < 7,6$  | bleu           |
| Phénolphtaléine     | incoloré     | $8,0 < pH < 10,0$ | rose           |

On peut aussi citer des indicateurs naturels comme le jus de chou rouge et ses multiples changements de teinte :

| pH     | 0 – 2 | 3 – 4 | 4 – 6  | 7 – 8 | 9 – 12 | 13 – 14 |
|--------|-------|-------|--------|-------|--------|---------|
| Teinte | rouge | rose  | violet | bleu  | vert   | jaune   |

Le papier pH est un buvard fin imbibé de plusieurs indicateurs colorés, fournissant ainsi une échelle de teintes (cf. Fig. 1.1.a). Ceci permet une mesure approximative de pH :  $\Delta pH = 1$ .

Enfin, un pH-mètre fournit une mesure précise de pH :  $\Delta pH = 0,005$ . Il s'agit d'une mesure indirecte : on mesure une différence de potentiel entre les deux électrodes représentées en Fig. 1.1.b. Dans ce cas les deux électrodes sont couplées. L'électrode de référence est une ECS (pour "électrode au calomel saturé", où "calomel" est l'abréviation de chlorure mercureux  $Hg_2Cl_2$ ), dans un bain de KCl saturé (à  $3 mol.L^{-1}$ ) (ce qui permet au potentiel de cette électrode de rester constant). L'électrode indicatrice est une électrode Ag/AgCl, dans le même bain de KCl saturé contenu dans une électrode de verre (bulle de verre très fin au contact de la solution étudiée). Un échange entre les ions  $HO^-$  de la solution à tester et les ions  $Na^+$  de l'électrode de verre crée une différence de potentiel entre la face interne de la membrane de verre et la solution à tester, proportionnelle à la différence de pH. La tension entre le potentiel de l'électrode au calomel saturé et l'électrode de référence interne est alors une fonction linéaire du pH de la solution. Il est nécessaire d'étalonner l'ensemble pH-mètre-électrode avant une série de mesures, pour s'assurer que la conversion entre tension et pH est correcte.

## 1.2 Couples acide/base

### 1.2.1 Acides et bases de Brønsted

La théorie de Johannes Brønsted (1923) définit les acides et les bases :

- un acide est une espèce chimique capable de libérer un proton ;
- une base est une espèce chimique capable de capter un proton.

Deux espèces chimiques AH et  $A^-$  forment un couple acide/base si et seulement si elles vérifient la demi-équation :



Quelques exemples :

- eau/ion hydroxyde :  $H_2O = HO^- + H^+$
- ion hydronium/eau :  $H_3O^+ = H_2O + H^+$
- acide acétique/ion acétate :  $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$

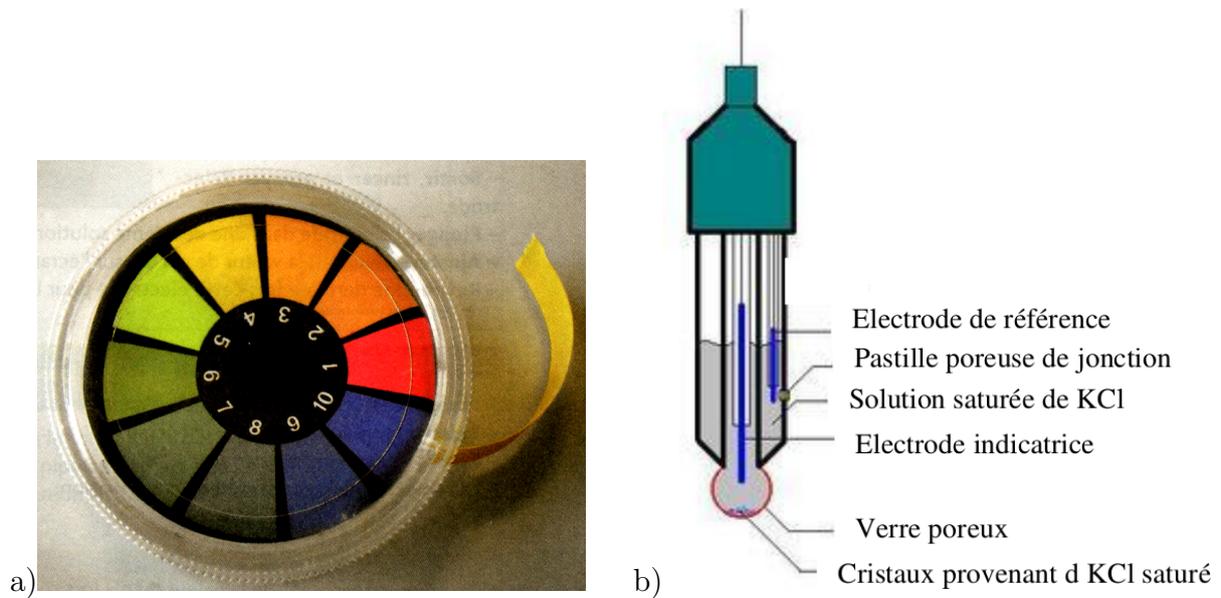


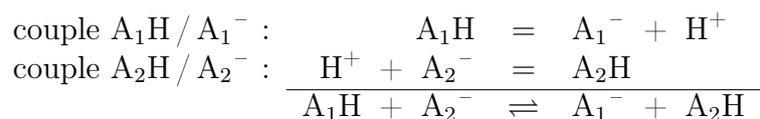
FIGURE 1.1 – **Gauche** : papier pH et échelle de teinte. Crédits : *Foucher 2de pro.* **Droite** : électrode au Calomel pour pH-métrie. Crédits : *Fascicule de TP CM11*

L'eau peut être aussi bien acide que base, on dit que c'est un ampholyte, ou encore une espèce amphotère.

*Remarque "hors-programme"* : il existe d'autres définitions des acides et bases, notamment la théorie d'Arrhénius, dans laquelle une base est une espèce capable de céder un ion hydroxyde, ou la théorie de Lewis basée sur les doublets d'électrons libres. Une même espèce chimique peut être classée différemment dans ces différentes théories.

## 1.2.2 Réaction acidobasique

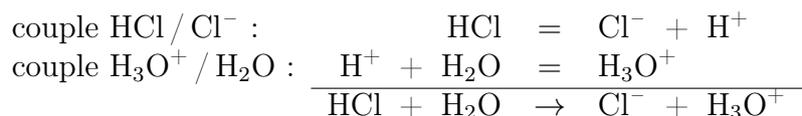
Une réaction acidobasique a lieu entre l'acide d'un couple et la base d'un autre :



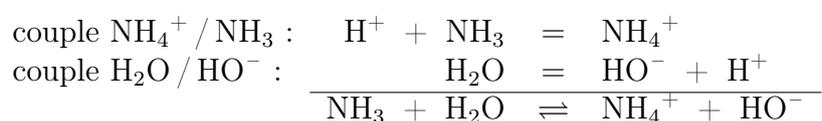
On utilise une flèche simple  $\rightarrow$  pour une réaction totale, et une flèche double  $\rightleftharpoons$  pour une réaction équilibrée.

Exemples :

1) la dissociation du chlorure d'hydrogène (HCl, un acide gazeux soluble dans l'eau) dans l'eau est une réaction totale :

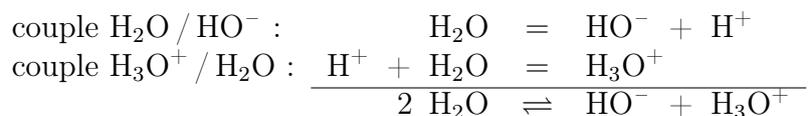


2) la dissociation de l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>, une base gazeuse soluble dans l'eau, son acide conjugué est l'ion ammonium) dans l'eau est une réaction équilibrée :



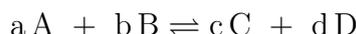
### 1.2.3 Autoprotolyse de l'eau

Dans l'eau (qui est à la fois acide et base) a constamment lieu la réaction équilibrée :



## 1.3 Constantes d'équilibre

Soit une réaction chimique quelconque :



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit :

$$K = \frac{[C]_f^c [D]_f^d}{[A]_f^a [B]_f^b}$$

qui est une grandeur sans dimension. La concentration unitaire  $C^0$  est omise pour alléger l'écriture. Les concentrations (activités) qui interviennent dans l'écriture de  $K$  sont prises à l'état final.

Dans le cas d'une réaction totale,  $K \gg 1$ . Pour une réaction inerte,  $K \simeq 0$ . Autrement on a une réaction équilibrée.

### 1.3.1 Produit ionique de l'eau et pOH

La réaction d'autoprotolyse de l'eau :



a pour constante d'équilibre, appelée produit ionique de l'eau :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]$$

où l'activité du solvant vaut 1. Cette relation est valable à tout instant. La valeur de  $K_e$  dépend de la température :  $K_e = 10^{-14}$  à 25°C.

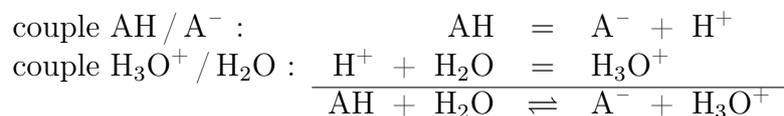
On définit le pOH de manière équivalente au pH et les deux sont liées au  $K_e$  :

$$pOH = -\log([\text{HO}^-])$$

$$pH + pOH = -\log(K_e)$$

### 1.3.2 Constante d'acidité et force d'un acide

Considérons d'abord la réaction de dissociation d'un acide dans l'eau :



La constante d'équilibre de cette réaction est appelée constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{eq}}[H_3O^+]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$$

C'est une caractéristique d'un couple acide/base et sa valeur dépend de la température du milieu. On définit le  $pK_a$  du couple acide/base :

$$pK_a = -\log(K_a)$$

Un acide est dit :

- fort dans l'eau ssi il est totalement dissocié dans l'eau ssi  $K_a > 1$  ssi  $pK_a < 0$  ;
- faible ssi la dissociation est une réaction équilibrée ssi  $pK_a > 0$ .

Dans le cas d'un acide fort, totalement dissocié dans l'eau, la concentration finale en ion hydronium est égale à la concentration apportée en acide. On a donc la relation suivante entre concentration apportée en acide  $c$  et pH :

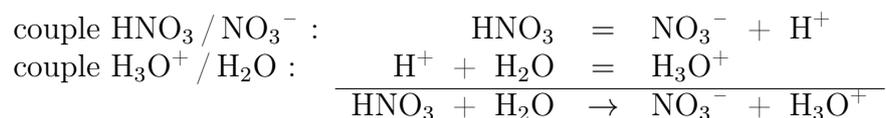
$$pH = -\log(c)$$

La base conjuguée d'un acide fort est dite "indifférente dans l'eau", i.e. cette espèce ne réagit pas avec l'eau.

Exemples :

1) Le chlorure d'hydrogène, ou acide chlorhydrique, est un acide fort (cf. plus haut), de même que les autres halogénures d'hydrogène.

2) L'acide nitrique ( $HNO_3$ , qui a pour base conjuguée l'ion nitrate  $NO_3^-$ ) est aussi un acide fort, la réaction suivante est totale :



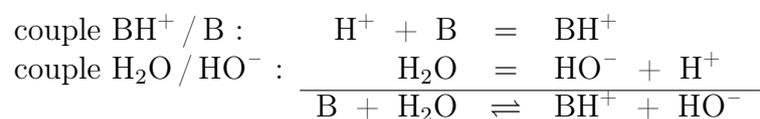
3) L'acide éthanoïque ( $CH_3COOH$  aussi appelé acide acétique) est un acide faible, de même que les autres acides carboxyliques. La réaction suivante est équilibrée :



Le  $pK_a$  du couple  $CH_3COOH / CH_3COO^-$  vaut 4,8 à 25°C.

### 1.3.3 Constante de basicité et force d'une base

Considérons maintenant la réaction de dissociation d'une base dans l'eau :



La constante d'équilibre de cette réaction est appelée constante de basicité :

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{B}]_{\text{eq}}}$$

C'est une autre caractéristique d'un couple acide/base et sa valeur dépend de la température du milieu. On définit le  $pK_b$  du couple acide/base :

$$pK_b = -\log(K_b)$$

La constante de basicité est liée à la constante d'acidité du couple :

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{B}]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}$$

$$\text{ssi } K_b = \frac{[\text{BH}^+]_{\text{eq}}}{[\text{B}]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$\text{ssi } K_b = \frac{K_e}{K_a}$$

$$\text{ssi } pK_b + pK_a = pK_e$$

Une base est dite :

- forte dans l'eau ssi elle est totalement dissociée dans l'eau ssi  $K_b > 1$  ssi  $pK_b < 0$  ssi  $pK_a > pK_e$  ;
- faible ssi la dissociation est une réaction équilibrée ssi  $pK_b > 0$  ssi  $pK_a < pK_e$ .

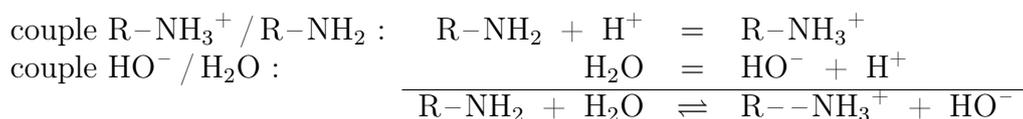
Dans le cas d'une base forte, totalement dissociée dans l'eau, la concentration finale en ion hydroxyde est égale à la concentration apportée en base. On a donc la relation suivante entre concentration apportée en base  $c$  et pH (ou pOH) :

$$pH = pK_e + \log(c) \quad \text{ssi } pOH = -\log(c)$$

L'acide conjugué d'une base forte est dit "indifférent dans l'eau", i.e. cette espèce ne réagit pas avec l'eau. L'acide conjugué d'une base faible est un acide faible.

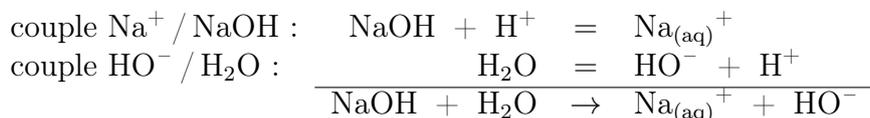
Exemples :

1) L'ammoniaque est une base faible dans l'eau (cf. plus haut), le  $pK_a$  du couple ammonium/ammoniaque vaut 9,2, comme toutes les molécules organiques contenant une fonction amino. Un autre exemple est le couple éthylammonium/éthylamine  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ , ici noté  $\text{R-NH}_3^+ / \text{R-NH}_2$  :



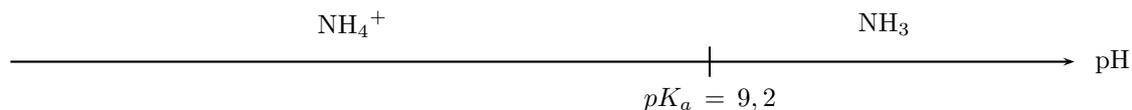
Le  $pK_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  vaut 10,7 à 25°C.

2) L'hydroxyde de sodium (NaOH, solide ionique soluble dans l'eau) est une base forte, de même que les autres hydroxydes d'alcalins. La réaction suivante est totale :

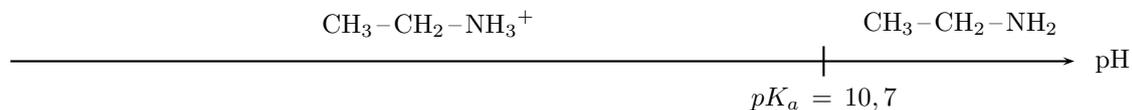




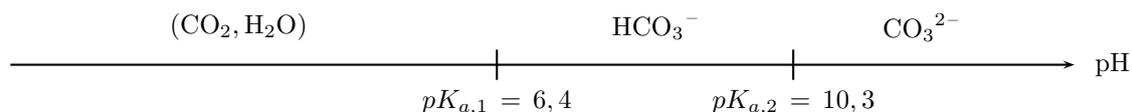
2) Ammonium / ammoniacque :



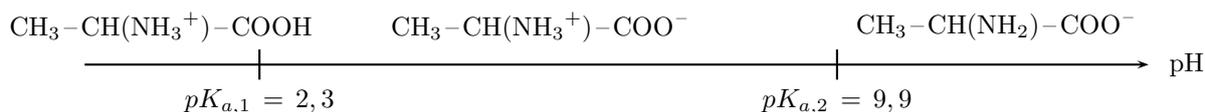
3) Éthylammonium / éthylamine :



4) Acide carbonique / hydrogénocarbonate / carbonate :

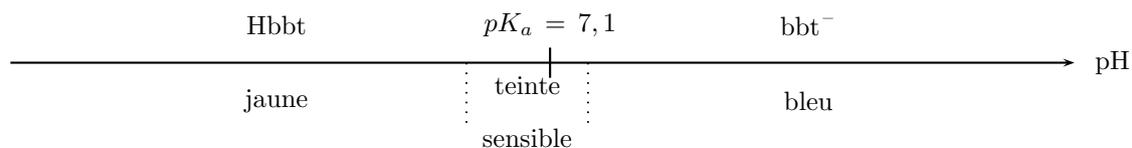


5) Les acides  $\alpha$ -aminés sont des molécules organiques qui composent les protéines, l'ADN, etc. Ces espèces chimiques portent à la fois une fonction carboxyle (acide carboxylique  $\text{R-COOH}$ ) et une fonction amino (atome d'azote lié à trois groupes " $\text{C}_x\text{H}_y$ "). Voici par exemple l'alanine, de formule générale  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$  :



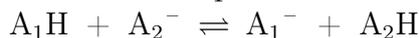
Comme c'est généralement le cas avec les acides aminés, le plus petit  $pK_a$  marque le changement de forme du groupe carboxyle, et le plus haut  $pK_a$  marque le changement de forme du groupe amino. Comme vous pouvez le remarquer, la forme neutre écrite plus haut n'existe pas en solution aqueuse, elle existe cependant dans le composé pur.

6) Un indicateur coloré de pH est un acide faible dont les formes acide et basique n'absorbent pas la même partie du spectre visible. Par exemple pour le bleu de bromothymol (noté ici  $\text{Hbbt} / \text{bbt}^-$ ) :



### 1.3.5 Échelle de $pK_a$ et sens d'une réaction

Considérons la réaction entre un acide  $\text{A}_1\text{H}$  et une base  $\text{A}_2^-$  :



La constante de cette réaction s'écrit :

$$K = \frac{[\text{A}_1^-]_f [\text{A}_2\text{H}]_f}{[\text{A}_1\text{H}]_f [\text{A}_2^-]_f} = \frac{[\text{A}_1^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{A}_1\text{H}]_f} \times \frac{[\text{A}_2\text{H}]_f}{[\text{A}_2^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}$$

$$\text{ssi } K = \frac{K_{a,1}}{K_{a,2}} = 10^{pK_{a,2} - pK_{a,1}}$$

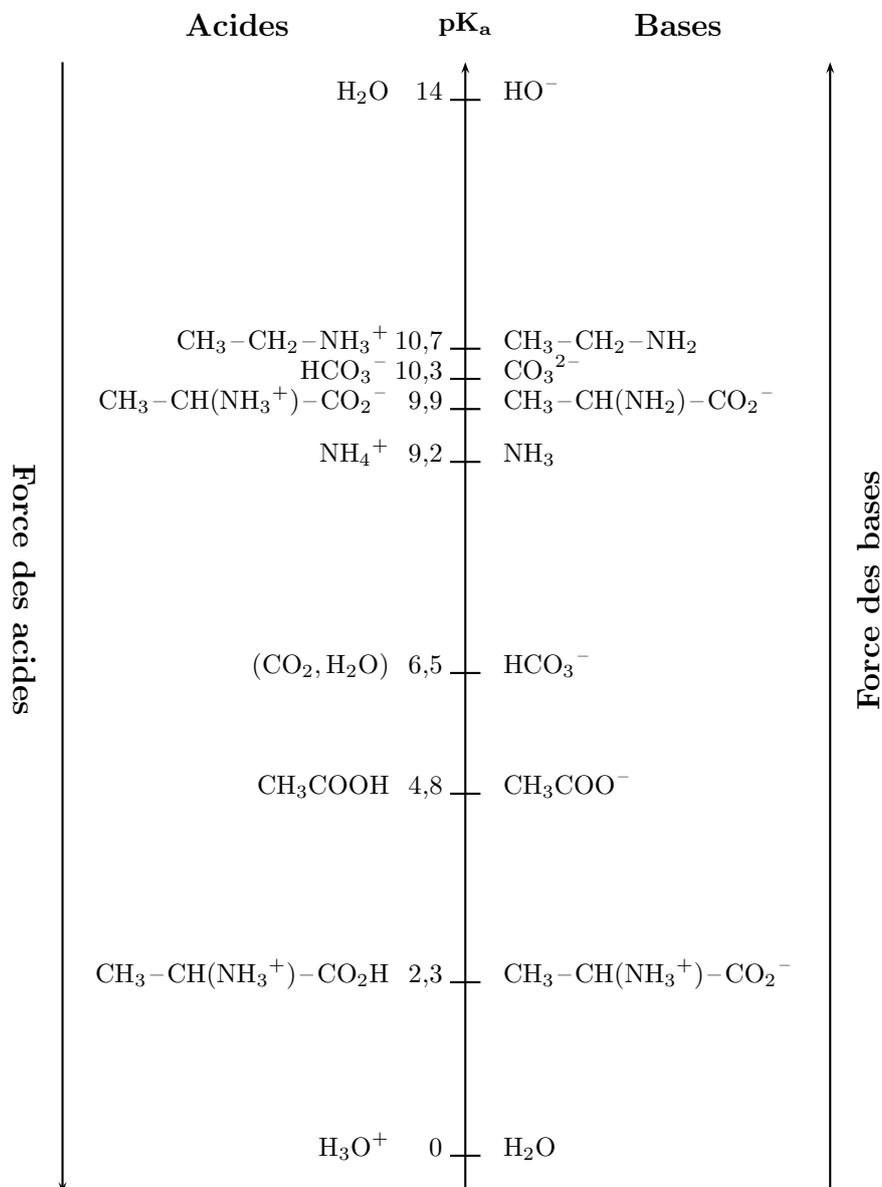
où  $K_{a,1}$  et  $K_{a,2}$  sont les constantes d'acidité des deux couples ( $\text{A}_1\text{H} / \text{A}_1^-$ ) et ( $\text{A}_2\text{H} / \text{A}_2^-$ ), respectivement.

Cette réaction est :

- totale ssi  $K \gg 1$  ssi  $K_{a,1} \gg K_{a,2}$  ssi  $pK_{a,2} - pK_{a,1} > 3$  ;
- inversée ssi  $K \ll 1$  ssi  $K_{a,1} \ll K_{a,2}$  ssi  $pK_{a,1} - pK_{a,2} > 3$  ;
- équilibrée ssi  $\Delta pK_a < 3$ .

On peut retenir comme règle générale que l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte, où l'acide le plus fort est celui du couple qui a le plus petit  $pK_a$ . Si la différence de  $pK_a$  est supérieure à 3 cette réaction sera (quasi-)totale, sinon elle sera équilibrée.

On peut classer les différents couples acide/base sur une échelle de  $pK_a$  allant de 0 au  $K_e$  du solvant (ici l'eau à 25°C). La règle énoncée ci-dessus se traduit en "règle du gamma" sur cette échelle.  $H_3O^+$  est l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau, et  $HO^-$  est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau. L'échelle suivante regroupe les différents couples acide/base vus dans ce chapitre :



## 1.4 Caractéristiques des réactions

### 1.4.1 Acide fort + base forte

Une réaction entre un acide fort et une base forte est totale et exothermique. L'élévation de température est d'autant plus importante que les solutions sont concentrées. Dans le cas de solutions concentrées on peut donc avoir des projections lors de la réaction, veillez à porter gants et lunettes de protection.

### 1.4.2 Évolution du pH, dosages et équivalence

La concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , donc le pH, varie entre l'état initial et l'état final d'une réaction acido-basique. En ajoutant progressivement au mélange un des réactifs on peut suivre cette évolution.

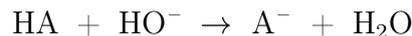
Une application de ce fait est le dosage pH-métrique, c'est-à-dire l'utilisation d'une réaction acido-basique (avec mesure du pH en continu) pour déterminer la concentration d'une solution d'acide (ou de base). Sur la Fig. 1.2.a la solution de concentration inconnue, appelée solution à doser ou à titrer est dans le bécher et agitée en permanence, et une solution de concentration connue, appelée solution titrante, est ajoutée progressivement à l'aide de la burette.

Pour être utilisée dans un dosage une réaction doit être :

- unique : la seule réaction ayant lieu quand les solutions sont mélangées est celle qu'on cherche à provoquer et suivre ;
- rapide : chaque goutte de solution titrante versée doit réagir (quasi-)immédiatement avec la solution à titrer ;
- totale.

Par exemple, si on ajoute progressivement une solution de base forte à une solution de monoacide faible HA on obtient une courbe comme celle de la Fig. 1.3.a.

La réaction de dosage s'écrit :



puisque la base forte est totalement dissociée dans la solution titrante. Le point équivalent est atteint lorsque la quantité de base versée est égale à la quantité d'acide initialement présente :

$$c_A v_{A,0} = c_B v_{B,E}$$

$$\text{ssi } c_A = \frac{c_B v_{B,E}}{v_{A,0}}$$

où  $c_A$  et  $c_B$  sont les concentrations respectives de l'acide à titrer et de la base titrante,  $v_{A,0}$  est le volume initial d'acide dans le bécher, et  $v_{B,E}$  est le volume à l'équivalence.

L'équivalence est le point de la courbe où l'augmentation du pH par unité de volume de base apportée est maximale. On peut donc le trouver par la méthode des tangentes, illustrée en Fig. 1.2.b :

- tracer une tangente à la courbe  $pH(v_B)$  avant l'équivalence ;
- tracer une tangente à la courbe en un point situé après l'équivalence, parallèle à la première ;
- tracer la droite médiane de ces deux tangentes ;
- le point équivalent de coordonnées  $(v_{B,E}, pH_E)$  est l'intersection de cette 3e droite avec la courbe de pH.

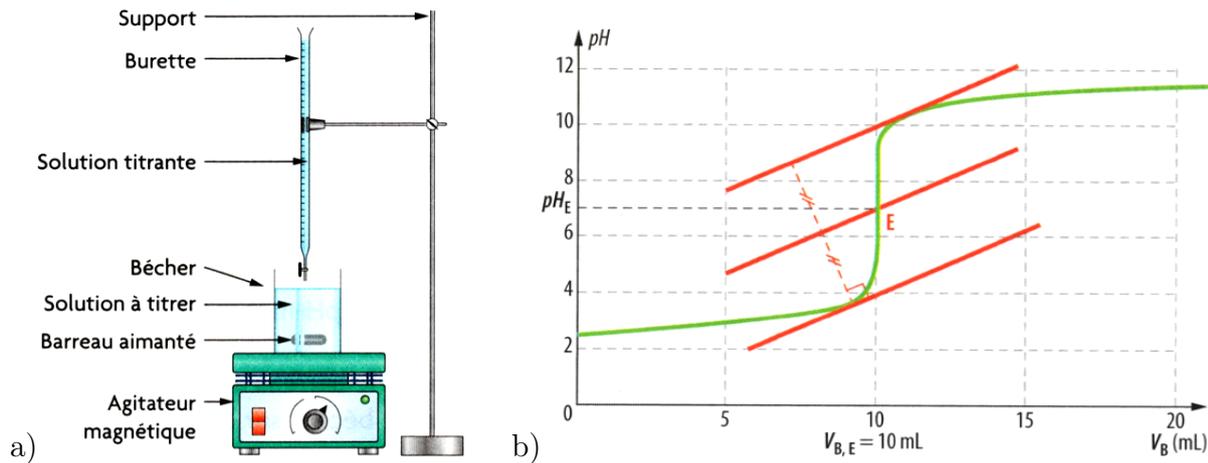


FIGURE 1.2 – **Gauche** : Schéma de montage d'un dosage. Crédits : *Foucher 2de pro.* **Droite** : Courbe de pH : méthode des tangentes. Crédits : *ABC BAC*

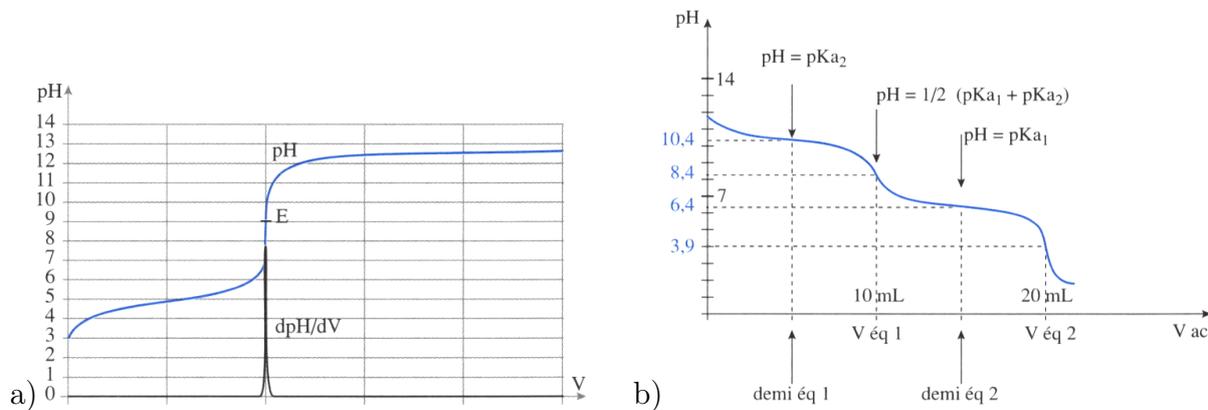
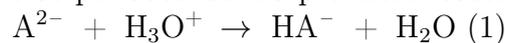


FIGURE 1.3 – **Gauche** : Courbe de pH : dosage d'un monoacide faible (acide acétique) par une base forte (soude). Le point équivalent E est indiqué, la courbe dérivée est aussi représentée. **Droite** : Courbe de pH : dosage d'une dibase faible (ion carbonate) par un acide fort (acide chlorhydrique). Crédits : *Objectif PCEM*

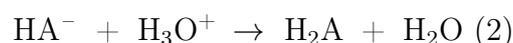
Si la précision des mesures le permet et avec un ordinateur, on peut aussi tracer la courbe  $\frac{dpH}{dv_B}$  ( $v_B$ ). Le maximum de cette courbe est atteint en  $v_B = v_{B,E}$  (voir Fig. 1.3.a).

À la demi-équivalence,  $v_B = 0.5 v_{B,E}$ , l'acide faible et sa base conjuguée sont présents en quantités égales, donc  $pH = pK_a$ .

Prenons maintenant le cas du dosage d'une dibase faible  $A^{2-}$  par un acide fort. La Fig. 1.3.b montre la courbe de pH obtenue. La première réaction de dosage s'écrit :



Et la seconde s'écrit :



On constate deux équivalences, la première lorsque la dibase  $A^{2-}$  a été entièrement consommée à la fin de la réaction (1), la seconde quand l'ampholyte  $HA^-$  est entièrement consommé à la fin de la réaction (2) :

— à la première équivalence, on a  $c_B v_{B,0} = c_A v_{A,E1}$  ;

— à la seconde équivalence, on a  $2 c_B v_{B,0} = c_A v_{A,E2}$  ssi  $v_{A,E2} = 2 v_{A,E1}$ .

Le pH à la première équivalence prend une valeur particulière. La première réaction de dosage est terminée et la seconde commence à peine, donc les concentrations en dibase et en diacide sont également faibles :  $[A^{2-}]_{E1} = [H_2A]_{E1}$ . On a également les deux relations entre le pH et les  $pK_a$  :

$$pH = pK_{a,1} + \log \left( \frac{[HA^-]}{[H_2A]} \right) \quad (1)$$

$$pH = pK_{a,2} + \log \left( \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \right) \quad (2)$$

Avec l'égalité des concentrations, et en sommant les relations (1) et (2) ci-dessus, on obtient le pH à la première équivalence :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a,1} + pK_{a,2})$$

On remarque aussi deux demi-équivalences :

- à  $v_A = v_{A,E1} / 2$ , on a égalité des concentrations  $[A^{2-}] = [HA^-]$ , donc  $pH = pK_{a,2}$ , le  $pK_a$  du couple  $HA^- / A^{2-}$  ;
- à  $v_A = (v_{A,E1} + v_{A,E2}) / 2$ , on a égalité des concentrations de l'ampholyte et du diacide  $[HA^-] = [H_2A]$ , donc  $pH = pK_{a,1}$ , le  $pK_a$  du couple  $H_2A / HA^-$ .

Si la première équivalence suffit techniquement à déterminer la concentration de la solution titrée, on peut avoir une autre raison de déterminer toutes les équivalences. On peut par exemple identifier un composé dans une solution de concentration connue, en mesurant le ou des  $pK_a$  au cours d'un dosage acido-basique.

Une autre technique de dosage utilisant une réaction acido-basique est le dosage colorimétrique. On ajoute à la solution titrante quelques gouttes d'un indicateur coloré, choisi pour que le virage de teinte ait lieu au moment de l'équivalence : la zone de virage de l'indicateur choisi doit donc se situer entre les deux "paliers" de la courbe de pH :

- si la solution à doser est un acide ou une base faible, le premier palier se situe au  $pK_a$  du couple ;
- si la solution à doser est un acide ou une base fort(e), le pH initial peut être déterminé approximativement avec du papier pH ;
- le pH final est déterminé par la concentration de solution titrante (prendre en compte un facteur de dilution entre 1,5 et 3 pour le calcul du pH final).

Par exemple, la phénolphthaléine pourrait être utilisée pour marquer l'équivalence dans le dosage de l'acide acétique par la soude. Pour le dosage des ions carbonates par l'acide chlorhydrique, on pourrait ajouter à la fois de la phénolphthaléine et de l'hélianthine. Le premier virage orange  $\rightarrow$  jaune marquerait la première équivalence, et le second virage jaune  $\rightarrow$  rouge marquerait la seconde.

### 1.4.3 Demi-équivalence et solution tampon

Comme on l'a constaté dans le paragraphe précédent, le pH de la solution évolue peu au voisinage de points de "demi-équivalence", où l'acide et la base du couple en solution sont présents en quantités égales. Cette caractéristique particulière est mise en application dans les solutions tampons.

Le pH d'une solution tampon varie très peu :

- par dilution modérée ;

- par ajout d'une petite quantité d'acide fort ou de base forte.

Certaines solutions tampons sont plus efficaces que d'autres (voir exemples en TD).

Les solutions tampons sont utiles entre autres pour étalonner les pH-mètres, et pour fournir un milieu de pH constant dans les expériences qui le nécessitent (en biologie par exemple). Le plasma sanguin se comporte aussi comme un tampon : plusieurs mécanismes s'équilibrent de façon à maintenir le pH dans un petit intervalle autour de 7,4 (entre 7,38 et 7,43) où les réactions chimiques essentielles au bon fonctionnement de notre corps peuvent avoir lieu (voir exemples en TD).

Pour fabriquer une solution tampon, on peut :

- préparer une solution équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée en apportant des quantités égales des produits purs dans la même solution aqueuse :  
 $pH = pK_a$  ;
- ou dissoudre une espèce amphotère :  $pH = (pK_{a,1} + pK_{a,2}) / 2$  ;
- ou réaliser un mélange équimolaire d'un acide et d'une base faibles :  
 $pH = (pK_{a,1} + pK_{a,2}) / 2$ .

## Conclusion

À retenir :

- définition des acides et bases de Brønsted ;
- définition du pH, du  $pK_a$  ;
- définition de  $K_e$  et sa valeur à 25°C ;
- définition d'un acide fort/faible, d'une base forte/faible ;
- propriétés d'une réaction de dosage ;
- définition d'une solution tampon.

À connaître et à savoir retrouver rapidement :

- définition du pOH, du  $pK_b$  ;
- relation entre pH et  $pK_a$  / domaine de prédominance ;
- relation entre concentration apportée d'acide fort ou de base forte et pH de la solution.

À savoir faire :

- reconnaître acides et bases selon Brønsted ;
- prévoir le sens d'une réaction acide-base d'après les valeurs de  $pK_a$  ;
- calculer le pH d'une solution d'acide fort ou de base forte (d'après la concentration apportée) ;
- calculer un volume équivalent de dosage pH-métrique ;
- choisir le bon indicateur coloré pour un dosage colorimétrique.

## Bibliographie

- *DéfiBAC, Physique-Chimie, Tle S*, Ed. Bordas (2012)
- *ABC du BAC, Physique-Chimie spécifique et spécialité*, Ed. Nathan (2013)
- *Physique-chimie, Tle S*, Ed. Nathan (2012)
- *Objectif PCEM, Physique et Chimie générale*, Ed. Hachette supérieur (2006)
- *Sciences Physiques et Chimiques, 2de professionnelle*, Ed. Foucher (2012)