

# L'eau

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>2. QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DE L'EAU</b>	<b>1</b>
2.1. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES	1
2.2. STRUCTURE DE L'EAU	1
2.2.1. Structure électronique et géométrie de la molécule	1
2.2.2. Polarité de la liaison O-H : dipôle	2
2.2.3. Les liaisons hydrogène	3
2.3. EAU : MILIEU SOLVANT-DISPERSION	4
2.3.1. Comportements des molécules biologiques dans un milieu aqueux	5
2.4. IONISATION	6
2.4.1. Force ionique	7
2.5. AUTRES ASPECTS DU RÔLE BIOCHIMIQUE DE L'EAU	7
2.5.1. Eau : produit de réactions biochimiques	8
2.5.2. Eau : réactif (ou substrat) de réactions biochimiques	8
<b>3. EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES</b>	<b>8</b>
3.1. DÉFINITION DE BRONSTED	9
3.1.1. Exemples	9
3.1.2. Cas particulier de l'eau	9
3.2. FORCE DES ACIDES OU DES BASES	10
3.3. EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES DANS L'EAU	10
3.3.1. Cas particulier de l'eau	10
3.3.2. Définition du pH	11
3.3.3. Description et contrainte d'un système acido-basique en solution aqueuse	11
3.3.4. Cas particulier des acides forts ou bases fortes	12
3.3.5. Caractérisation d'un couple acido-basique	12
3.3.6. Remarques générales	13
3.4. COURBE DE TITRAGE POUR UN ACIDE OU UNE BASE FAIBLE	14
<b>4. LES SOLUTIONS "TAMPON"</b>	<b>15</b>
4.1. DÉFINITION DE L'EFFET TAMPON	16
4.2. LES TAMPONS BIOLOGIQUES	16
4.2.1. Tampon intracellulaire	16
4.2.2. Tampon extracellulaire	17
4.3. LES TAMPONS UTILISÉS EN BIOCHIMIE	17

<b>5.</b>	<b>LES CALCULS POUR DES SOLUTIONS ACIDO-BASIQUES .....</b>	<b>18</b>
5.1.	SOLUTIONS D'ACIDE OU BASE FORTS.....	18
5.1.1.	<i>Acide fort</i> .....	18
5.1.2.	<i>Base forte</i> .....	19
5.2.	SOLUTIONS D'ACIDE OU BASE FAIBLES.....	20
5.2.1.	<i>Retour sur le degré de dissociation</i> .....	20
5.2.2.	<i>Courbe de neutralisation</i> .....	21
5.2.3.	<i>Exemple 1 : solution à partir d'un acide faible</i> .....	22
5.2.4.	<i>Exemple 2 : solution à partir d'une base faible</i> .....	26
5.2.5.	<i>Exemple 3 : solution d'un polyacide ou polybase faible</i> .....	29

# L'eau

## 1. Introduction

En raison de son ubiquité, l'eau a été longtemps considérée comme un liquide inerte emplissant simplement les espaces intermoléculaires dans les organismes vivants. Elle représente environ 65% de la masse des êtres vivants. Tous les constituants de la cellule "baignent" dans un environnement aqueux. C'est dans ce milieu que se font les échanges entre les cellules, qu'ont lieu les réactions du métabolisme, etc..

Les propriétés de l'eau telles que son pouvoir de solvatation, d'ionisation jouent un rôle primordial dans la détermination de la structure et des propriétés biologiques des molécules des constituants cellulaires (protéines, acides nucléiques, lipides, etc..).

## 2. Quelques propriétés physicochimiques de l'eau

Voici quelques propriétés déterminantes pour les phénomènes biologiques :

### 2.1. Propriétés physiques

L'eau possède un point de fusion, un point d'ébullition, une chaleur de vaporisation, une chaleur spécifique, une chaleur de fusion et une tension superficielle plus élevés que ceux des autres liquides.

- à la pression atmosphérique, la température d'ébullition de l'eau est de 100°C (65°C pour le méthanol).

- à la pression atmosphérique et une température de 40°C, sa chaleur de vaporisation est de 540 cal/g (à comparer avec les 260 pour le méthanol et les 59 pour le chloroforme). L'élimination d'une faible quantité d'eau, par exemple par transpiration, permet d'évacuer une grande quantité de chaleur : propriété essentielle pour les êtres vivants homéothermes,

- l'eau a une grande capacité calorifique (1 cal/g pour élever la température de 1°C) : elle joue donc un rôle très important comme tampon calorifique.

### 2.2. Structure de l'eau

#### 2.2.1. Structure électronique et géométrie de la molécule

Les structures électroniques des atomes entrant dans la composition de l'eau sont :

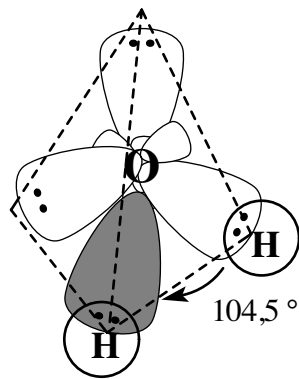
Hydrogène : **H** - 1 électron ; orbitale 1s<sup>1</sup>

Oxygène : **O** - 8 électrons ; orbitales  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$  (ou  $2p^4$ ): 2 électrons sur la première couche saturée (orbitale  $1s^2$ ),

6 électrons de valence sur la deuxième couche dont :

- un doublet sur l'orbitale  $2s^2$ , un autre doublet sur l'orbitale  $2p_x^2$  et
- deux électrons célibataires (électrons pouvant participer à une liaison covalente), l'un sur l'orbitale  $2p_y^1$  et l'autre sur l'orbitale  $2p_z^1$

En fait, dans la molécule d'eau où interviennent les électrons de chacun des atomes d'hydrogène pour former une liaison covalente, nous sommes en présence de quatre doublets électroniques dont les états énergétiques sont très voisins et au lieu d'avoir des orbitales pures, nous avons des **orbitales hybrides de type  $sp^3$**  dont deux servent à réaliser les liaisons avec l'atome d'hydrogène et les deux autres abritent chacune une paire électronique libre.



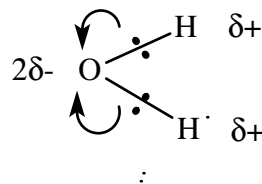
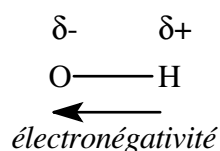
Structure tétraédrique de la molécule d'eau

*orbitales hybrides de type  $sp^3$*

A la différence de l'atome de carbone (tétravalent) avec des orbitales hybrides  $sp^3$  totalement symétriques qui forment un tétraèdre avec un angle de  $109^\circ$ , la molécule d'eau a 2 doublets libres qui sont localisés plus près du noyau de l'atome d'oxygène. Ceci accroît la répulsion de ces doublets libres avec les électrons engagés dans une liaison avec l'hydrogène et diminue l'angle de ces orbitales hybrides, d'où une valeur de l'angle plus faible de  $104,5^\circ$ .

### 2.2.2. Polarité de la liaison O-H : dipôle

L'oxygène a une électronégativité de 3,5 alors que l'hydrogène a une électronégativité de 2,1 (échelle d'électronégativité de Pauling).



Liaison polarisée dans la molécule d'eau : dipôle

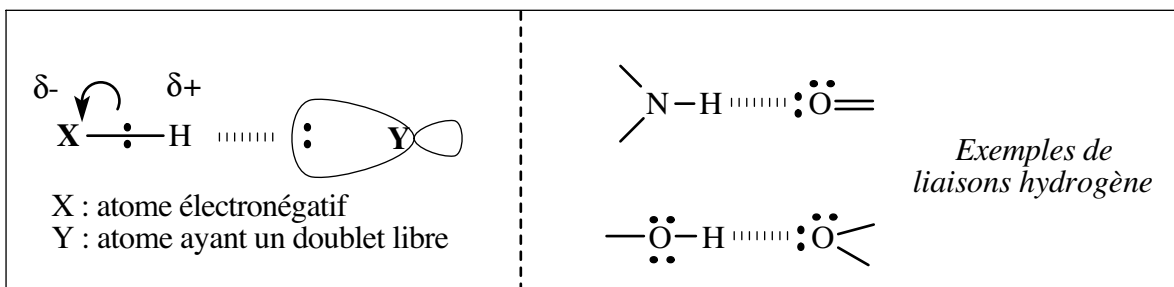
Cette différence d'électronégativité va faire apparaître **une polarisation permanente de la liaison O-H** : charge partielle permanente négative sur l'atome le plus électronégatif O, et une charge partielle positive de valeur absolue identique sur l'atome le moins électronégatif H. Cette distribution des charges électriques constitue un **dipôle**, caractérisé par son moment dipolaire  $\mu = q d$  exprimé en Debye (D), où  $q$  est la charge exprimée en unités électrostatiques (ues) et où  $d$  est la distance entre les 2 charges, exprimée en Angstrom.

- Le moment dipolaire d'une liaison O-H dans l'eau est égal à 1,51 D.
- La molécule d'eau qui comprend deux liaisons O-H a aussi un moment dipolaire égal à 1,85 D.

La présence d'un ion négatif ou positif peut accentuer cette polarisation dans la molécule d'eau (polarisation induite) et aller jusqu'à la coupure de la liaison O-H avec libération d'un ion  $H^+$ , phénomène d'ionisation.

### 2.2.3. Les liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène résultent de l'attraction électrostatique entre un atome électronégatif ayant un doublet électronique libre (en général O ou N) et un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un autre atome électronégatif qui polarise cette liaison.

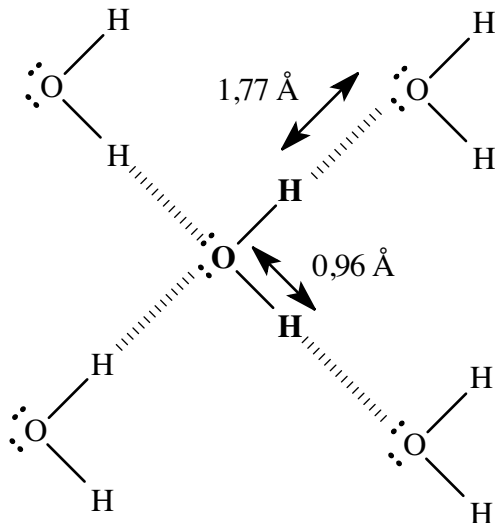


- l'atome d'hydrogène est un **donneur de liaison hydrogène**
- l'atome dont le doublet électronique libre est engagé dans la liaison hydrogène est un **accepteur de liaison hydrogène**

Cette liaison est une liaison dirigée ou directionnelle : elle a une énergie maximale lorsque les trois atomes sont alignés. Son énergie est d'environ 4,5 kcal/mole, à comparer avec celle de la liaison O-H de 110 kcal/mole.

Une molécule d'eau est capable de former quatre liaisons hydrogène :

- 2 par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène (donneur)
- 2 par l'intermédiaire des deux doublets électroniques libres de l'atome d'oxygène (accepteur).



Représentation schématique  
d'une molécule d'eau **engagée**  
**dans 4 liaisons hydrogène**  
avec 4 autres molécules d'eau

2 H : donateurs  
2 doublets électroniques : accepteurs

La distance moyenne entre deux atomes d'oxygène pour ces molécules d'eau engagées dans des liaisons hydrogène est d'environ 2,73 Å.

### Conséquence sur la structure de l'eau pure

- L'état dans lequel chaque molécule d'eau n'a aucune liaison hydrogène est l'état vapeur
- l'état dans lequel chaque molécule d'eau a quatre liaisons hydrogène est la structure des cristaux de glace. Le **degré de coordination** de la glace est de 4.
- la structure liquide est une structure où chaque molécule d'eau a des liaisons hydrogène avec un degré de coordination moyen de 3,4 à une température de 37°C. Celle-ci est un réseau tridimensionnel de molécules fortement associées. Mais ce réseau n'est pas figé, le temps de demi-vie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de  $10^{-10}$  s.

Ces liaisons hydrogène entre les molécules d'eau témoignent des propriétés physiques particulières que nous avons citées dans le paragraphe 2.1 (point de fusion, point d'ébullition, chaleur de vaporisation, chaleur spécifique, chaleur de fusion et tension superficielle plus élevés que celles des autres liquides).

### 2.3. Eau : milieu solvant-dispersion

Un composé est soluble lorsqu'il se disperse dans la phase aqueuse en donnant **une solution vraie**, c'est-à-dire une solution dans laquelle les molécules de soluté n'ont aucune interaction entre elles : c'est le phénomène de **dispersion moléculaire**.

Cette dispersion moléculaire ne peut avoir lieu que si le soluté est capable de s'insérer dans la structure du réseau tridimensionnel de l'eau. Cela ne peut se faire que si le soluté est composé d'atomes ou groupements d'atomes capables de former des liaisons hydrogène avec

des molécules d'eau, qui entreront en compétition avec celles qui sont formées entre molécules d'eau.

Ces atomes ou groupements d'atomes sont appelés **groupes hydrophiles ou polaires**. Par extension, on donne aussi ces qualificatifs à la molécule entière.

$\text{—OH}$	alcool	$\text{—C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$	aldéhyde
$\text{—C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	carboxyle	$\text{R—C}\begin{matrix} \text{=O} \\   \\ \text{R}' \end{matrix}$	cétone
$\text{—N}\begin{matrix} \text{H} \\   \\ \text{H} \end{matrix}$	amine	$\text{—C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OR} \end{matrix}$	ester
$\text{—C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	amide	$\text{R—O—R}'$	éther
-----			
Principaux groupes polaires rencontrés en biochimie			

Une molécule biologique soluble dans un milieu aqueux aura ses groupes polaires (ou hydrophiles) liés à l'eau par des liaisons hydrogène : ces molécules d'eau liées entoureront la molécule biologique formant une couronne appelée eau de solvation ou eau liée.

On dira que la molécule est hydratée ou solvatée.

### 2.3.1. Comportements des molécules biologiques dans un milieu aqueux

#### Molécules polaires ou hydrophiles

Ces molécules sont essentiellement formées de groupes polaires et sont donc complètement solubles dans l'eau.

#### Molécules apolaires ou hydrophobes

Ces molécules ne portent pas de groupes polaires, elles sont souvent formées de chaînes aliphatiques ou cycles carbonés : elles sont insolubles dans l'eau et solubles dans des solvants apolaires (acétone, toluène, benzène).

#### Molécules amphipolaires ou amphiphiles

De nombreuses molécules biologiques sont formées de groupes polaires et de structures apolaires : elles sont appelées molécules amphipolaires ou amphiphiles.

- elles pourront être solubles lorsque leur structure tertiaire leur permettra de présenter à l'extérieur des groupes polaires : des poches hydrophobes internes à la molécule seront inaccessibles à l'eau (structure classique d'une protéine).

- elles pourront former des couches à l'interface eau-air

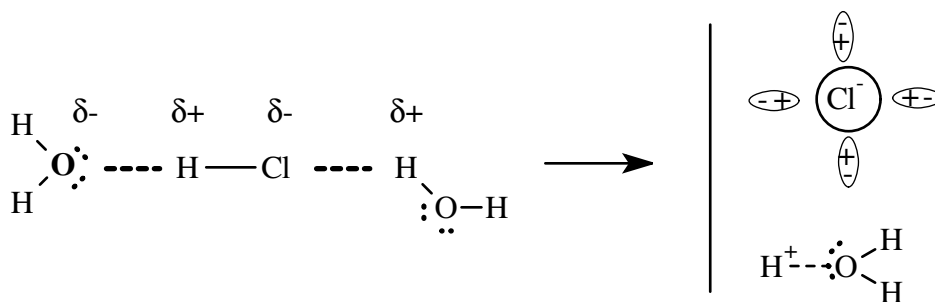
- elles pourront former des agrégats d'une structure particulière : les micelles.
  - elles pourront former aussi des bicouches s'organisant en vésicules appelées liposomes.
- Cette structure de bicouche est trouvée comme structure principale dans les membranes biologiques dont les constituants principaux sont des phospholipides.

## 2.4. Ionisation

L'eau est dite **liquide ionisant** : elle favorise l'ionisation de certaines molécules par rupture de liaison covalente entre des atomes. L'acide chlorhydrique (HCl) est une molécule avec une liaison covalente très polarisée. Si on dissout HCl dans l'eau, les atomes se séparent et chacun se retrouve sous la forme d'un ion :



L'eau a accentué le caractère polarisé de la liaison dans la molécule d'HCl jusqu'au transfert total du doublet électronique de liaison sur l'atome le plus électronégatif. L'ionisation est l'étape limite du phénomène de polarisation.



Les interactions électrostatiques entre les charges des dipôles de chaque molécule augmentent la polarisation de la molécule HCl jusqu'à l'ionisation :

- O( $\delta^-$ ) de l'eau et H( $\delta^+$ ) de HCl
- Cl ( $\delta^-$ ) de HCl et H( $\delta^+$ ) d'une autre molécule d'eau

Cette ionisation aboutit à :

- un ion chlorure solvaté, entouré de molécules d'eau (liaisons hydrogène)
- un ion hydroxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$

Lorsqu'on met en solution l'acide acétique, trois espèces sont présentes dans la solution :

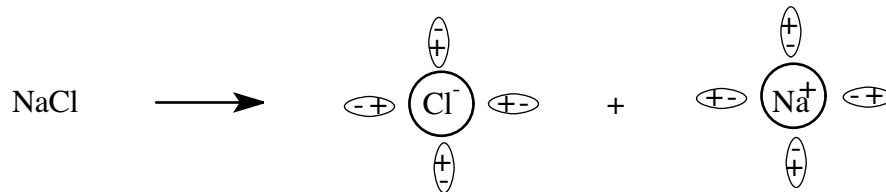


La présence de molécules d'eau renforce la polarisation de la liaison O-H du carboxyle, allant jusqu'à la rupture de celle-ci. Cette rupture n'aura lieu que pour un certain nombre de molécules d'acide acétique et dépend du pH de la solution aqueuse.



La forme acétate est hydratée : des dipôles d'eau entourent l'ion carboxyle (liaisons hydrogène). L'ion  $H^+$  se retrouvera sous forme d'hydroxonium  $H_3O^+$

Lorsqu'on dissout dans l'eau du chlorure de sodium, on trouve uniquement des ions  $Na^+$  et  $Cl^-$ , chacun étant hydraté (entouré de 4 à 5 molécules d'eau dans une conformation similaire à une configuration tétraédrique) :



On pourrait toutefois à s'attendre que des ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  s'attirent par interaction électrostatique et reforment une liaison covalente,

la force d'attraction étant :  $F = \frac{1}{D} \times \frac{qq'}{d^2}$  où D est la constante diélectrique du milieu

(Debye), q et q' valeurs absolues des charges électriques concernées et d leur distance.

Cette force sera d'autant plus faible que la constante diélectrique du milieu sera grande : l'eau a une constante diélectrique élevée, ce qui minimisera cette force et donc les recombinaisons.

Eau : D = 80 Debye, Ethanol : D = 25 Debye, Ether : D = 4 Debye, Benzène : D = 2 Debye

Ce sont les phénomènes de solvation, de liaisons hydrogène et la valeur élevée de la constante diélectrique de l'eau qui rendent compte de son très grand pouvoir de milieu ionisant.

#### 2.4.1. Force ionique

La présence d'ions dans l'eau est caractérisée par la force ionique :

$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$  où  $c_i$  est la concentration de l'ion  $i$  et  $z_i$  le nombre de charges portées par l'ion  $i$ .

Le bon fonctionnement de la cellule est dépendant de la force ionique dont la valeur doit rester voisine de 0,15 M. Lorsque la force ionique extracellulaire est plus faible, l'eau entre dans les cellules qui enflent et peuvent éclater (choc hypotonique). Dans le cas symétrique, la cellule perdra de l'eau.

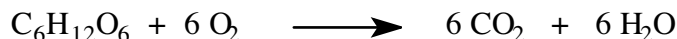
#### 2.5. Autres aspects du rôle biochimique de l'eau

En dehors de ses propriétés physicochimiques particulières qui déterminent nombre de mécanismes biologiques, l'eau intervient aussi dans les réactions biochimiques du vivant.

### 2.5.1. Eau : produit de réactions biochimiques

Par exemple :

- l'eau et le gaz carbonique sont les produits finaux de l'oxydation du glucose dont la réaction globale est écrite ci-dessous :



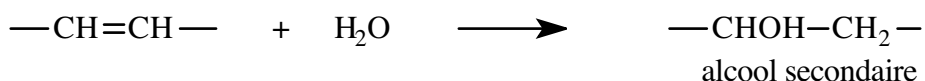
Vous verrez dans les cours de métabolisme que cette réaction globale résulte de nombreuses réactions intermédiaires.

- l'eau est un produit de la condensation de la réaction de production de l'ATP à partir de l'ADP et de l'acide phosphorique.

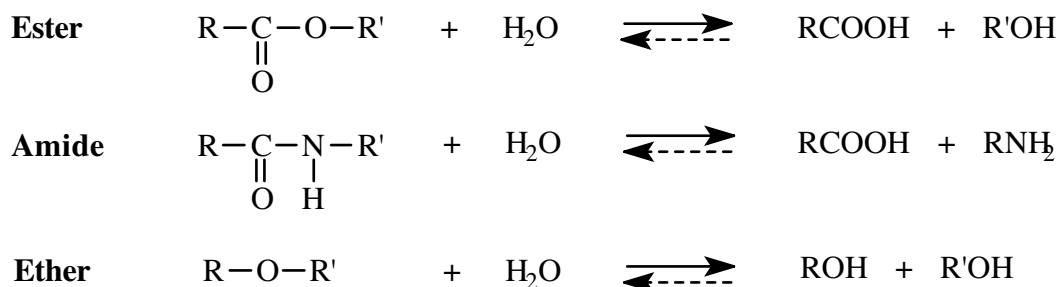
### 2.5.2. Eau : réactif (ou substrat) de réactions biochimiques

Par exemple :

Réactions d'addition sur les doubles liaisons (hydratation)



Réactions de substitution (hydrolyse)



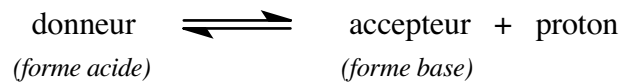
Les réactions inverses sont des réactions de condensation avec libération d'eau.

## 3. Equilibres acido-basiques

Nous allons définir la notion d'acide et de base à partir de la capacité à libérer un proton : c'est la classification de Bronsted. Des définitions plus larges telles que la définition de Lewis ne seront pas utilisées ici.

### 3.1. Définition de Bronsted

L'équilibre acido-basique est toujours écrit par rapport à la potentialité de la molécule de libérer un proton :



- l'une des formes est dite **conjuguée** de l'autre
- le donneur de proton est la forme **acide**
- l'accepteur de proton, par l'intermédiaire d'un doublet libre, est la forme **base**
- la substance sujette à cet équilibre porte le **nom de la forme non chargée**

#### 3.1.1. Exemples



La forme non chargée est la forme acide. C'est un acide : l'acide acétique



La forme non chargée est la forme base. C'est une base : l'ammoniac  $\text{NH}_3$

Note : en solution aqueuse, le proton est toujours sous forme d'hydroxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Ceci signifie que lors d'équilibre acido-basique dans l'eau, il faudra en tenir compte.

#### 3.1.2. Cas particulier de l'eau

La **même forme** de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  peut être soit :

- un donneur de proton en libérant un ion  $\text{OH}^-$  et un proton
- un accepteur de proton pour donner un ion hydroxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$

Une molécule dont une forme présente ces deux propriétés, soit donneur de proton, soit accepteur de proton, est dite **amphotère**. Cette propriété est représentée par l'équilibre suivant :



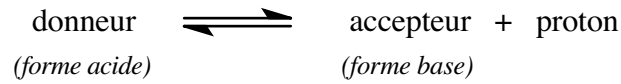
La constante d'équilibre (loi d'action des masses) est :  $K = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$  (1)

La concentration de l'eau sous forme  $\text{H}_2\text{O}$  est égale à 55 M. Pour la plupart des solutions aqueuses rencontrées en biochimie, les solutés sont en concentration faible devant celle de l'eau et on considérera la **concentration de l'eau comme constante**. Cette valeur est intégrée

dans la valeur de la constante d'équilibre de l'équation (1) et on utilisera **le produit ionique de l'eau** défini ainsi :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  (2), dont la valeur dans les conditions de pression et température classiques en biochimie est égale à :  $K_e = 10^{-14} \text{ (M}^2\text{)}$ .

### 3.2. Force des acides ou des bases

Reprenons la définition de Bronsted pour un équilibre acido-basique:



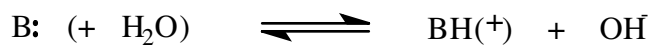
L'équilibre sera caractérisé par la constante acide de dissociation :  $K_a = \frac{[\text{accepteur}][\text{H}^+]}{[\text{donneur}]}$

La potentialité de libérer des protons sera d'autant plus forte que la valeur de  $K_a$  sera élevée :

- un acide sera d'autant plus fort que la valeur de  $K_a$  sera grande
- une base sera d'autant plus forte que la valeur de  $K_a$  sera faible.

La valeur de  $K_a$  dépend de la température, de la pression et de la **nature du solvant** (voir l'accentuation par l'eau d'une liaison polarisée : paragraphe 2.4 Ionisation).

**Note historique** : vous pouvez rencontrer la définition d'une base comme une molécule pouvant libérer des ions  $\text{OH}^-$ . Dans ce cas, on écrit l'équilibre de cette manière,



avec une constante basique de dissociation :  $K_b = \frac{[\text{BH}][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$

Nous verrons plus loin les relations entre  $K_a$  et  $K_b$  dans le cas d'équilibres acido-basiques dans l'eau.

### 3.3. Equilibres acido-basiques dans l'eau

A partir de maintenant nous allons considérer les **équilibres acido-basiques uniquement dans l'eau** (en milieu aqueux). De plus nous considérerons que les solutés sont toujours en concentration faible par rapport à la concentration de l'eau.

#### 3.3.1. Cas particulier de l'eau

L'eau étant amphotère, nous y trouvons en plus des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Pour l'eau pure, l'électroneutralité de la solution implique que chacun des ions est présent à la même concentration de valeur égale  $10^{-7}\text{M}$ , valeur obtenue à partir de celle du produit ionique.

### 3.3.2. Définition du pH

Pour caractériser la concentration en ions  $H^+$  d'une solution, on définit un paramètre : le **pH** qui est par définition égal à :  $pH = \log \frac{1}{[H^+]}$ .

Pour des solutions aqueuses, c'est la concentration de l'ion  $H_3O^+$ .

L'eau pure, substance amphotère, a un pH égal à 7 : on dit que c'est une **solution neutre**.

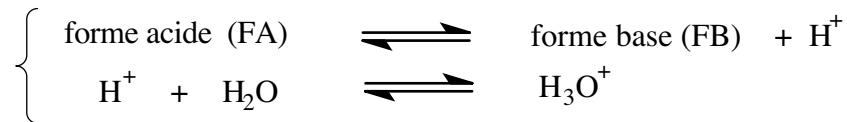
On dira qu'une solution est :

- **acide** si son pH est inférieur à 7
- **basique** si son pH est supérieur à 7

Attention : ceci n'a aucune relation avec la nature (base ou acide) des substances en solution.

### 3.3.3. Description et contrainte d'un système acido-basique en solution aqueuse

Considérons en solution dans l'eau un couple conjugué acido-basique, les équilibres décrivant ce système sont :



Soit K est la constante d'équilibre du système :  $K = \frac{[FB^-][H_3O^+]}{[FA][H_2O]}$

En considérant que l'eau a une concentration constante (faible concentration du soluté), nous intégrons sa valeur dans la valeur de K et on définit une nouvelle constante acide de l'équilibre en milieu aqueux :  $K_a^{\text{eau}} = \frac{[FB^-][H_3O^+]}{[FA]}$  qu'on notera simplement  $K_a$ .

En supposant que la forme base est un ion négatif et en désignant par  $[P_T]$  la concentration totale du soluté dissout, les équations décrivant ce système sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(a) } K_a = \frac{[FB^-][H_3O^+]}{[FA]} \\ \text{(b) } [FA] + [FB^-] = [P_T] \\ \text{(c) } [OH^-] + [FB^-] = [H^+] \\ \text{(d) } [OH^-][H^+] = 10^{-14} \end{array} \right.$$

- l'équation (a) exprime la constante acide de l'équilibre.
- l'équation (b) est l'équation de conservation du soluté
- l'équation (c) exprime l'électroneutralité de la solution
- l'équation (d), produit ionique de l'eau, est la contrainte due à toute solution aqueuse

Note : la contrainte due à l'eau est écrite sous la forme de l'équation (d) car nous nous intéressons uniquement à des solutions assez diluées pour lesquelles la concentration totale de l'eau est constante (voir paragraphe 3.1.2).

Le proton n'existe que sous forme hydratée dans l'eau ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Par la suite nous n'écrirons plus l'hydratation du proton, mais il faudra toujours s'en souvenir.

Comme nous le verrons à travers différents exemples, ce système d'équations nous permettra d'effectuer tous les calculs classiques concernant les phénomènes d'ionisation.

D'une manière générale, le système peut être plus complexe, en particulier par la présence :

- de plusieurs solutés : cela ajoutera des équations de type (a) et (b)
- de plusieurs fonctions ionisables portées par la même substance : cela ajoutera des équations de type (a).

### 3.3.4. Cas particulier des acides forts ou bases fortes

Ces produits ont une **ionisation totale** lorsqu'ils sont mis en solution dans l'eau : dans le système précédent, l'équation (a) disparaît et l'équation (b) est modifiée dans le sens où la forme non chargée est de concentration nulle.

Par exemple pour l'acide chlorhydrique, le système d'équations devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(b)} \quad [\text{Cl}^-] = [\text{HCl}_T] \\ \text{(c)} \quad [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] \\ \text{(d)} \quad [\text{OH}^-] [\text{H}^+] = 10^{-14} \end{array} \right.$$

### 3.3.5. Caractérisation d'un couple acido-basique

Un couple acido-basique dont **l'ionisation n'est pas spontanément totale** dans l'eau pure est un acide ou base faible, caractérisé par la constante d'équilibre. Sa valeur indiquera la force de la substance considérée :

- un acide sera d'autant plus fort que la valeur de  $K_a$  sera grande
- une base sera d'autant plus forte que la valeur de  $K_a$  sera faible.

**Note historique** : nous avons déjà vu qu'on pouvait caractériser les bases par leur potentialité à libérer des ions  $\text{OH}^-$  avec  $K_b = \frac{[\text{BH}] [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$ . Le produit ionique de l'eau nous permet de déduire la relation entre  $K_b$  (constante basique) et  $K_a$  (constante acide) :  $K_a K_b = 10^{-14}$ .

Ces constantes basiques ne sont plus utilisées et ce sont les **constantes acides d'équilibre** que l'on trouve dans les livres ou les compilations. Désormais, quand nous parlerons de constante d'équilibre, ce sera toujours constante acide d'équilibre.

Lorsque les formes acide et base conjugués sont en concentrations égales, la valeur du pH de la solution est telle que la valeur de la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est égale à la valeur de la constante acide du soluté en solution. Cette valeur particulière est appelé le **pK** de la fonction ionisable :

$\text{pK}_a = \log \frac{1}{K_a}$ , c'est cette valeur que l'on trouve la plupart du temps tabulée dans les livres.

Avec cette définition, nous pouvons donc dire :

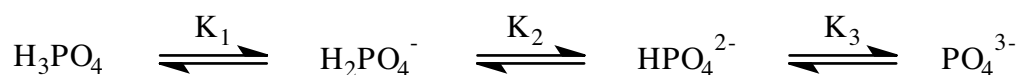
- un acide sera d'autant plus fort que la valeur de  $\text{pK}_a$  sera faible
- une base sera d'autant plus forte que la valeur de  $\text{pK}_a$  sera grande.

La relation de la constante d'équilibre (a) peut être réécrite à l'aide de ces paramètres et on obtient :

$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{FB}]}{[\text{FA}]}$  ou encore  $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{FA}]}{[\text{FB}]}$ , où [FA] est la concentration de la forme acide (donneur de proton) et [FB] la concentration de la forme base conjuguée (accepteur de proton) : c'est la **relation d'Henderson-Hasselbach**.

### 3.3.6. Remarques générales

Certaines molécules possèdent plusieurs groupements ionisables : prenons l'exemple de l'acide phosphorique. En ne considérant que le nombre total de protons disponibles sur les différentes formes (on ne s'intéresse pas à une fonction particulière en les numérotant), nous aurons trois équilibres successifs de dissociation que nous pouvons résumer ainsi :



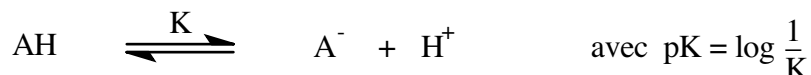
La forme  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  est une forme portant deux fonctions donneurs de protons. Si on numérote chacune des fonctions ionisables, cette forme est alors représentée par trois espèces moléculaires. On pourrait attribuer à chacune de ces fonctions numérotées, une constante acide d'équilibre spécifique (appelées constantes individuelles et notées respectivement  $k_1, k_2, k_3$ ).

Il est préférable de considérer les équilibres de manière globale, tels qu'ils ont été écrits précédemment : dans ce cas, les **constantes sont appelées successives ou apparentes** et ce sont elles qui sont tabulées dans les livres.

Pour une seule fonction ionisable, la constante individuelle est identique à la constante apparente. Vous verrez plus tard, lors de l'étude des équilibres multiples, les relations entre constantes individuelles et successives.

### 3.4. Courbe de titrage pour un acide ou une base faible

Considérons l'équilibre acido-basique suivant (ici un acide faible) :

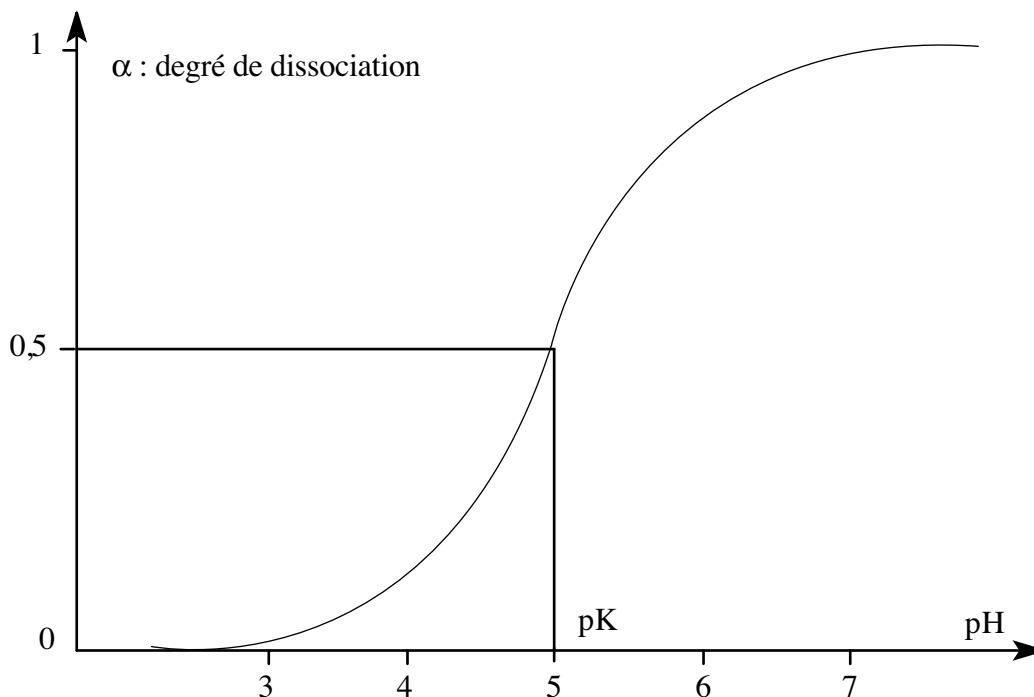


Le degré de dissociation est :  $\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]}$ , explicitons à l'aide de la constante

d'équilibre  $K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}$  et de la définition du pH, la fonction  $\alpha = f(\text{pH})$ , nous obtenons :

$$\alpha = \frac{K}{K + 10^{-\text{pH}}} : \text{c'est la définition de la courbe de titrage}$$

Cette fonction est une tangente hyperbolique (ou sigmoïde) dont l'allure est la suivante pour une valeur de pK égale à 5, et qui possède un centre de symétrie ( $\text{pH}=\text{pK}$ ,  $\alpha=0,5$ ) :



Ce graphe décrit les variations relatives concomitantes de la concentration de l'ion  $\text{A}^-$  et de l'ion  $\text{H}^+$  dans l'équation d'électroneutralité.



### Propriétés remarquables de la courbe de titrage

Citons deux propriétés importantes en réécrivant la relation  $\alpha = f(\text{pH})$  sous une forme plus simple à manipuler. A l'aide de la relation d'Henderson-Hasselbach, nous obtenons :

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

1) la variation du degré de dissociation est significative dans une zone entourant la valeur du pK : 0,1 à 0,9 pour un intervalle  $[\text{pK}-1 \dots \text{pK}+1]$  et ceci quelle que soit la valeur du pK

2) calculons la pente de la courbe  $\alpha = f(\text{pH})$  :

$$2,3 \text{ dpH} = \left( \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{1 - \alpha} \right) d\alpha \quad \text{d'où :} \quad \frac{d\alpha}{\text{dpH}} = 2,3 \alpha (1 - \alpha)$$

la pente de la sigmoïde est maximale pour  $\alpha = 1/2$ , c'est-à-dire  $\text{pH}=\text{pK}$  et sa valeur est indépendante du pK et égale à 0,575.

## 4. Les solutions "tampon"

Considérons un système simple : un acide faible portant une seule fonction en solution aqueuse. Celui-ci est décrit par le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(a)} \quad K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]} \\ \text{(b)} \quad [\text{AH}] + [\text{A}^-] = [\text{A}_T] \quad (\text{concentration totale de l'acide}) \\ \text{(c)} \quad [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = [\text{H}^+] \\ \text{(d)} \quad [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14} \end{array} \right.$$

Nous allons perturber le système en ajoutant un autre soluté ionisable. Celui-ci peut être de deux natures différentes :

1) le **soluté ajouté n'est ni un donneur, ni un accepteur de proton** (par exemple NaCl). Seule l'équation d'électroneutralité (c) sera modifiée par ajout d'un terme de chaque côté de concentration égale. La résolution du système donnera les mêmes résultats, seule variera la force ionique de la solution.

2) le **soluté ajouté est un donneur ou un accepteur de proton** (par exemple NaOH ou HCl, ou encore un acide ou une base faible). L'équation d'électroneutralité (c) sera modifiée par ajout d'un terme d'un seul côté (par exemple, la concentration de  $[\text{Na}^+]$  dans le cas de NaOH) (et éventuellement nous aurons une équation supplémentaire de type (a) dans le cas d'un acide ou base faible). La résolution du système aboutira à des valeurs différentes pour le degré de dissociation du soluté original et du pH de la solution totale aqueuse.

#### 4.1. Définition de l'effet tampon

L'effet tampon est la résistance à la variation du pH d'une solution d'un acide ou base faible en solution aqueuse, perturbée par l'ajout d'un donneur ou accepteur de proton.

Nous avons vu que cet ajout va modifier les termes entrant dans l'équation d'électroneutralité, c'est-à-dire le degré de dissociation de l'acide ou de la base originale et en conséquence la valeur du pH de la solution.

L'effet tampon sera effectif lorsque la quantité  $\frac{d\alpha}{dpH}$  sera grande. En revenant à la courbe de titrage, nous voyons que cette zone est délimitée par des valeurs de  $\alpha$  allant de 0,1 à 0,9 pour des valeurs de pH allant de  $pK-1$  à  $pK+1$ . **L'effet tampon est maximum pour une solution originale dont le pH est égal à la valeur du pK de l'acide ou de la base.**

Bien évidemment, l'équation d'électroneutralité nous indique que la concentration du soluté perturbateur ne peut excéder celle de l'acide ou de la base originale sans obérer complètement l'effet tampon.

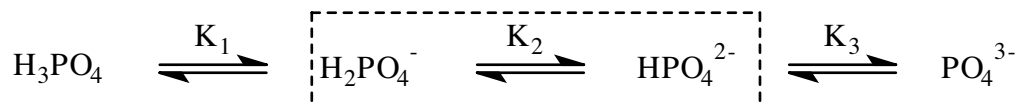
#### 4.2. Les tampons biologiques

La valeur du pH chez l'homme est principalement régulée par :

- du phosphate, pour le tampon intracellulaire
- du bicarbonate, pour le tampon extracellulaire

##### 4.2.1. Tampon intracellulaire

L'acide phosphorique porte trois fonctions acides :



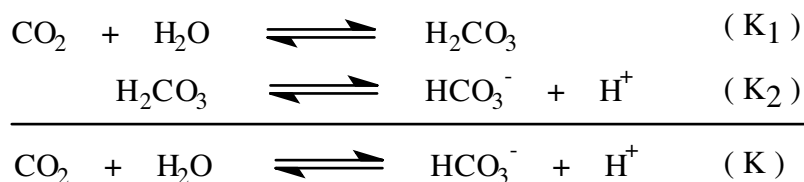
Les valeurs respectives des pK sont :

- $pK_1 = 2,1$  pour le premier équilibre
- $pK_2 = 7,2$  pour le deuxième équilibre
- $pK_3 = 12,3$  pour le troisième équilibre

Dans la cellule les formes principales, en concentrations égales (0,075 M), sont celles encadrant le deuxième équilibre dihydrogénophosphate / hydrogénophosphate. En appliquant la relation d'Henderson-Hasselbach à l'équilibre encadré, nous obtenons une valeur **de pH intracellulaire égale à 7,2.**

#### 4.2.2. Tampon extracellulaire

Le bicarbonate que l'on trouve dans le plasma résulte de la solubilisation du  $\text{CO}_2$ . Ce phénomène est la somme de deux équilibres :



La valeur du pK pour le phénomène global est égale à 6,1 :  $\text{pK} = 6,1$ . Elle est différente de la valeur de la constante acide de dissociation de l'acide carbonique ( $\text{pK}_2 = 3,8$ ). Dans le sang, la concentration de  $\text{CO}_2$  est égale à 0,00125 M et la concentration de  $\text{HCO}_3^-$  égale à 0,025 M. En appliquant la relation d'Henderson-Hasselbach pour l'équilibre global, nous obtenons une valeur **de pH extracellulaire égale à 7,4**.

#### 4.3. Les tampons utilisés en biochimie

Voici un tableau de différents tampons utilisés en biochimie :

Molécule	Nom	K	pK
<b>Acides</b>			
$\text{CH}_3\text{COOH}$	acide acétique	$1,77 \cdot 10^{-5}$	4,75
$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	acide chloracétique	$1,41 \cdot 10^{-3}$	2,85
$\text{H}_3\text{PO}_4$	acide phosphorique	$7,24 \cdot 10^{-3} - 6,31 \cdot 10^{-8} - 3,98 \cdot 10^{-13}$	2,14 – 7,2 – 12,4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	acide propionique	$1,35 \cdot 10^{-5}$	4,87
$\text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	acide succinique	$6,16 \cdot 10^{-5} - 2,34 \cdot 10^{-6}$	4,21 – 5,63
<b>Bases</b>			
$\text{NH}_4\text{OH}$	hydroxyde d'ammonium	$5,62 \cdot 10^{-10}$	9,25
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	éthylamine	$1,77 \cdot 10^{-11}$	10,75
$(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$	tris-hydroxyméthyl aminométhane (Tris)	$8,31 \cdot 10^{-9}$	8,08
$\text{CH}_3\text{CONH}_2$	acétamide	$3,98 \cdot 10^{-2}$	1,40

**Note** : les K sont des constantes acides d'équilibres écrits suivant la définition de Bronsted.

## 5. Les calculs pour des solutions acido-basiques

Nous allons voir les calculs classiques sur les phénomènes d'ionisation :

- calcul de pH pour les solutions d'acide ou base forts ou faibles
- calcul de concentration de solutés pour obtenir un tampon de pH donné

Parenthèse : le pH d'une solution aqueuse peut être mesuré de manière précise par le montage d'une pile dont on mesure la force électromotrice. Le fonctionnement et le montage d'une telle pile vous seront décrits précisément dans vos cours de chimie. Les pH-mètres les plus utilisés sont un montage électrode de verre / électrode au calomel (HgCl).

### 5.1. Solutions d'acide ou base forts

Ces produits ont la particularité de n'exister que sous une seule forme en solution :

- la forme accepteur de proton pour les acides
- la forme donneur de proton pour les bases

Nous avons donc une simplification du système d'équations décrivant le phénomène : l'équation exprimant l'équilibre n'existe plus et l'équation de conservation est simplifiée.

#### 5.1.1. Acide fort

$$\text{Acide chlorhydrique : } \begin{cases} \text{(b) } [\text{Cl}^-] = [\text{HCl}_T] \text{ (concentration totale de l'acide)} \\ \text{(c) } [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{H}^+] \\ \text{(d) } [\text{OH}^-] [\text{H}^+] = 10^{-14} \end{cases}$$

L'équation (c), avec la contrainte de l'équation (d), nous indique que la concentration en  $[\text{H}^+]$  sera plus grande que celle de  $[\text{OH}^-]$ , la solution aqueuse sera acide :  $\text{pH} < 7$ .

Connaissant la concentration totale d'HCl ( $[\text{HCl}_T]$ ), nous pouvons calculer la concentration  $[\text{H}^+]$  et donc le pH de la solution obtenue : le système précédent est équivalent à l'équation :

$$\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} + [\text{HCl}_T] = [\text{H}^+] \quad (\text{I})$$

Cette équation est souvent approximée en considérant que le terme  $\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$  est négligeable

devant le terme  $[\text{HCl}_T]$  et on obtient  $\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{HCl}_T]}$  et c'est souvent cette formule qui est retenue !

**Exemples numériques :**

1)  $[\text{HCl}_T] = 10^{-2} \text{ M}$        $\text{pH} = 2$

2)  $[\text{HCl}_T] = 2 \text{ M}$                        $\text{pH} = -0,3$

3)  $[\text{HCl}_T] = 10^{-8} \text{ M}$     **pH = 8** si on applique directement la formule  $\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{HCl}_T]}$

**Etrange !** puisque l'équation (c), avec la contrainte de l'équation (d), nous indique que la solution aqueuse sera nécessairement acide :  $\text{pH} < 7$ .

Nous avons appliqué la formule simplifiée sans nous souvenir de l'approximation et dans ce cas, dans l'équation (I), le terme  $\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$  **n'est pas négligeable** devant le terme  $[\text{HCl}_T]$  et on

doit résoudre cette équation sans approximation !

$$(I) \Leftrightarrow [\text{H}^+]^2 - [\text{HCl}_T] [\text{H}^+] - 10^{-14} = 0$$

Equation du second degré avec une seule racine positive égale à  $1,05 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  d'où  $\text{pH} = 6,98$

### 5.1.2. Base forte

$$\text{Soude : } \begin{cases} (b) [\text{Na}^+] = [\text{NaOH}_T] \text{ (concentration totale de la base)} \\ (c) [\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] \\ (d) [\text{OH}^-] [\text{H}^+] = 10^{-14} \end{cases}$$

L'équation (c), avec la contrainte de l'équation (d), nous indique que la concentration en  $[\text{H}^+]$  sera plus faible que celle de  $[\text{OH}^-]$ , la solution aqueuse sera basique :  $\text{pH} > 7$ .

Connaissant la concentration totale de NaOH ( $[\text{NaOH}_T]$ ), nous pouvons calculer la concentration  $[\text{H}^+]$  et donc le pH de la solution obtenue : le système précédent est équivalent à l'équation :

$$\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = [\text{H}^+] + [\text{NaOH}_T] \text{ (II)}$$

Cette équation est souvent approximée en considérant que le terme  $[\text{H}^+]$  est négligeable devant le terme  $[\text{NaOH}_T]$  et on obtient  $\text{pH} = 14 + \log[\text{NaOH}_T]$  et c'est souvent cette formule qui est retenue.

#### Exemples numériques :

1)  $[\text{NaOH}_T] = 10^{-2} \text{ M}$                        $\text{pH} = 14 - 2 = 12$

2)  $[\text{NaOH}_T] = 2 \text{ M}$                                $\text{pH} = 14 + 0,3 = 14,3$

3)  $[\text{NaOH}_T] = 10^{-8} \text{ M}$     **pH = 6** si on applique directement la formule  $\text{pH} = 14 + \log[\text{NaOH}_T]$

Comme dans le cas précédent, nous avons appliqué la formule simplifiée sans nous souvenir de l'approximation et dans ce cas, dans l'équation (II), le terme  $[H^+]$  n'est pas négligeable devant le terme  $[NaOH_T]$  et on doit résoudre cette équation sans approximation :

$$(II) \Leftrightarrow [H^+]^2 + [NaOH_T] [H^+] - 10^{-14} = 0$$

Equation du second degré avec une seule racine positive égale à  $9 \cdot 10^{-8} M$  d'où  $pH = 7,46$

## 5.2. Solutions d'acide ou base faibles

Nous allons voir quelques calculs classiques sur les tampons : détermination du pH à partir de la concentration totale du soluté, à partir d'un mélange de sels d'acide ou base faible, détermination de concentration de soluté pour obtenir un pH donné, etc.

Avant de passer à ces différents calculs, nous allons regarder l'influence de la concentration totale d'un acide faible en solution aqueuse sur le pH obtenu et sur le degré de dissociation.

### 5.2.1. Retour sur le degré de dissociation

Considérons l'exemple d'un acide mis en solution et étudions le pH de la solution aqueuse obtenue en fonction de la concentration totale de celui-ci et calculons pour ce pH le degré de dissociation de l'acide. Nous avons à résoudre le système d'équations suivant qui nous permet de calculer la concentration d'ions  $[H^+]$  en fonction de  $[A_T]$ :

$$(S) \quad \left\{ \begin{array}{l} (a) \quad K = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \\ (b) \quad [AH] + [A^-] = [A_T] \text{ (concentration totale de l'acide)} \\ (c) \quad [OH^-] + [A^-] = [H^+] \\ (d) \quad [OH^-][H^+] = 10^{-14} \end{array} \right.$$

$$(S) \Rightarrow [H^+]^3 + K[H^+]^2 - K[A_T][H^+] - 10^{-14}[H^+] - K10^{-14} = 0 \quad (S\odot)$$

Après avoir calculé  $[H^+]$  à l'aide de S', on peut calculer le degré de dissociation à l'aide de la relation  $\alpha = \frac{K}{K + [H^+]}$

Nous obtenons pour une valeur de **pK égale à 5** :

$[A_T]$ (M)	pH	$\alpha$
0,1	3	0,0099
0,01	3,5	0,0306
0,001	4	0,0909
0,0001	4,5	0,2402
0,00001	5	0,5

D'où les deux remarques suivantes :

- le **degré de dissociation d'un acide faible** en solution aqueuse est d'autant plus faible (forme acide prépondérante) que sa **concentration totale est élevée**.
- le **pH** d'une solution d'acide faible est **d'autant plus élevé que sa concentration totale est faible**.

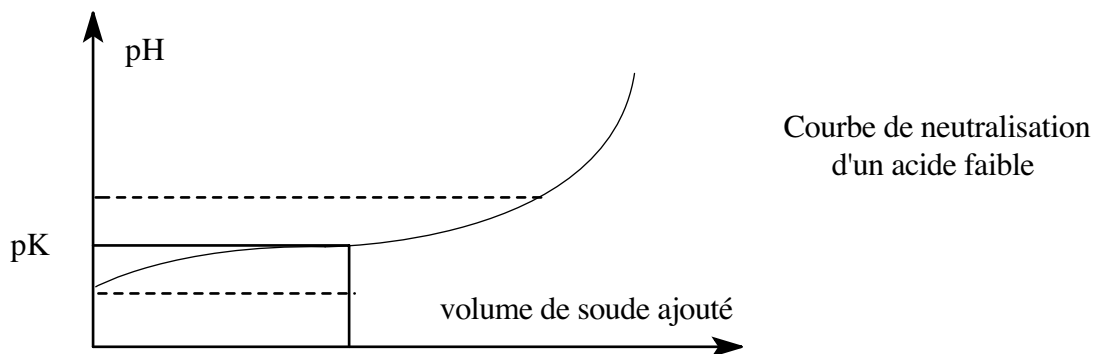
### 5.2.2. Courbe de neutralisation

La courbe de neutralisation d'un acide faible est la courbe du pH de la solution en fonction de la quantité de base forte ajoutée (et réciproquement). Celle-ci est obtenue par résolution du système suivant :

$$(NA) \left\{ \begin{array}{l} (a) \quad K = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \\ (b) \quad [AH] + [A^-] = [A_T] \text{ (concentration totale de l'acide)} \\ (c) \quad [OH^-] + [A^-] = [H^+] + [B^+] \\ (d) \quad [OH^-][H^+] = 10^{-14} \end{array} \right.$$

L'équation d'électroneutralité est modifiée par la présence de la base forte ajoutée. Cet ajout déplace l'équilibre de dissociation de l'acide faible vers la forme base conjuguée qui compense l'ajout des ions  $[B^+]$  dans l'équation d'électroneutralité. Lorsque l'acide faible est complètement sous forme  $[A^-]$ , on dit que l'acide a été neutralisé.

La courbe de neutralisation a l'allure suivante :



C'est une tangente hyperbolique comme la courbe de titrage avec les propriétés remarquables suivantes :

- la variation de pH de la solution est faible dans une zone de pH entourant la valeur du pK (intervalle  $[pK-1 .. pK+1]$ ). Elle correspond au passage du pourcentage de la forme  $[A^-]$  d'une valeur d'environ 10% à 90%.
- la variation la plus faible correspond à une valeur de pH égale à la valeur du pK.
- la quantité de soude à ajouter pour neutraliser l'acide dépend évidemment du pH de départ et surtout de la concentration totale de l'acide.

Lorsque la solution a un pH égal à la valeur du pK (point de demi-équivalence), cette courbe de neutralisation nous indique :

- la variation de pH due à l'addition de soude (ou un accepteur de proton) sera minimale
- la variation de pH due au retrait de soude (ou un donneur de proton) sera minimale

Cette solution de **pH égal à la valeur du pK** (ici l'acide faible) a un **pouvoir tampon maximal** et la capacité du tampon (ici l'acide faible) sera fonction de sa concentration totale.

### 5.2.3. Exemple 1 : solution à partir d'un acide faible

Nous allons traiter les trois cas suivants :

- forme acide mise en solution
- forme base conjuguée mise en solution (sel)
- mélange forme acide et forme base mises en solution

L'acide acétique sera utilisé pour les applications numériques : pK = 4,75

#### 1) Forme acide mise en solution

Le système d'équations à résoudre est :

$$(A1) \quad \left\{ \begin{array}{l} (a) \quad K = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \\ (b) \quad [AH] + [A^-] = [C_T] \text{ (concentration totale de l'acide)} \\ (c) \quad [OH^-] + [A^-] = [H^+] \\ (d) \quad [OH^-][H^+] = 10^{-14} \end{array} \right.$$

En exprimant [AH] et [A<sup>-</sup>] en fonction de [C<sub>T</sub>], K et [H<sup>+</sup>] (équations a et b) et en les remplaçant dans l'équation (c), nous réduisons le système à :

$$(A1) \Rightarrow (A2) \quad \left\{ \begin{array}{l} (a21) \quad K[C_T] + K[OH^-] - K[H^+] = [H^+]^2 - [H^+][OH^-] \\ (a22) \quad [H^+][OH^-] = 10^{-14} \end{array} \right.$$

En remplaçant [OH<sup>-</sup>] exprimé à partir de l'équation (a22) dans l'équation (a21) et en réordonnant les termes l'équation à résoudre est :

$$(A3) \quad \boxed{[H^+]^3 + K[H^+]^2 - K[C_T][H^+] - 10^{-14}[H^+] - K10^{-14} = 0}$$

C'est une équation du troisième degré en [H<sup>+</sup>] : nous allons la simplifier sous certaines conditions.

**Conditions d'approximation** : (>> : grand devant) [C<sub>T</sub>] >> K et [C<sub>T</sub>] >> [H<sup>+</sup>]



Dans les termes négatifs, nous pouvons négliger les termes  $10^{-14}[\text{H}^+]$  et  $K10^{-14}$  devant le terme  $K[\text{C}_\text{T}][\text{H}^+]$ , et l'équation (A3) devient :

$$(A3) \approx (A4) \quad [\text{H}^+]^2 + K[\text{H}^+] - K[\text{C}_\text{T}] = 0$$

C'est une équation du second degré avec une seule racine positive :

$[\text{H}^+] = \frac{1}{2} \left( -K + \sqrt{K^2 + 4K[\text{C}_\text{T}]} \right)$ , sachant que  $[\text{C}_\text{T}] \gg K$ , en approximant, on obtient finalement :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K[\text{C}_\text{T}]} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK} - \frac{1}{2} \log[\text{C}_\text{T}]}$$

### Notes importantes :

1) dans les approximations, on néglige des **termes positifs entre eux et idem pour les termes négatifs**. On ne peut négliger un terme positif devant des termes négatifs uniquement lorsque celui-ci est le **seul de l'ensemble des termes positifs** et réciproquement.

2) on aurait pu simplifier le système d'équations avant d'effectuer les calculs : l'équation d'électroneutralité (c) nous indique que  $[\text{H}^+]$  doit être plus grand que  $[\text{OH}^-]$  et que  $[\text{A}^-]$  est comparable à  $[\text{H}^+]$ . Nous pouvons simplifier cette équation en négligeant  $[\text{OH}^-]$  devant  $[\text{A}^-]$ . Après des calculs similaires aux précédents, on obtient directement l'équation (A4) :

$$[\text{H}^+]^2 + K[\text{H}^+] - K[\text{C}_\text{T}] = 0$$

Calculs pour des solutions d'acide acétique ( $\text{pK} = 4,75$ ) :

- $[\text{C}_\text{T}] = 0,1 \text{ M}$	$\text{pH} = 2,375 + 0,5$	$= 2,875$
- $[\text{C}_\text{T}] = 0,01 \text{ M}$	$\text{pH} = 2,375 + 1$	$= 3,375$
- $[\text{C}_\text{T}] = 0,001 \text{ M}$	$\text{pH} = 2,375 + 1,5$	$= 3,875$
- $[\text{C}_\text{T}] = 0,0001 \text{ M}$	$\text{pH} = 2,375 + 2$	$= 4,375$

Ces valeurs nous indiquent que la solution pourra être un tampon pour une concentration inférieure à 0,001 M, toutefois cette concentration totale faible en fera un tampon de très faible capacité.

Remarquons que pour le dernier cas, nous sommes à la limite des conditions d'approximation et pour obtenir une valeur plus correcte, il faudrait reprendre l'équation (A3) et la simplifier en tenant compte que  $[\text{C}_\text{T}]$  est de l'ordre de K et de  $[\text{H}^+]$ .

## 2) Forme base conjuguée mise en solution (sel)

Nous prenons par exemple l'acétate de sodium que nous mettons en solution.

Le système d'équations à résoudre est :

$$(S1) \quad \left\{ \begin{array}{l} (a) \quad K = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \\ (b) \quad [AH] + [A^-] = [C_T] \text{ (concentration totale du sel)} \\ (c) \quad [OH^-] + [A^-] = [H^+] + [B^+] \\ (d) \quad [OH^-][H^+] = 10^{-14} \end{array} \right.$$

Ce sel de base forte nous indique que la concentration de l'ion  $[B^+]$  (forme acide conjuguée) est égale à la concentration totale de l'acide  $[C_T]$ . En remplaçant  $[B^+]$  par  $[C_T]$  dans l'équation d'électroneutralité (c) et en appliquant la même méthode que dans le paragraphe précédent, le système d'équation (S1) se réduit à :

$$(S2) \quad \boxed{[H^+]^3 + K[H^+]^2 + [C_T][H^+]^2 - 10^{-14}[H^+] - K10^{-14} = 0}$$

C'est une équation du troisième degré en  $[H^+]$  : nous allons la simplifier sous certaines conditions.

**Conditions d'approximation :**  $[C_T] \gg K$  et  $K \gg [H^+]$

(dans l'équation (c), le fait que  $[A^-] < [B^+]$  entraîne que  $[H^+] < [OH^-]$  : la solution obtenue sera basique).

Dans ces conditions, le seul terme positif à retenir  $[C_T][H^+]^2$  et pour les termes négatifs  $K10^{-14}$  :

$$(S2) \approx (S3) \quad [C_T][H^+]^2 - K10^{-14} = 0, \text{ d'où } \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK} + \frac{1}{2}\log[C_T]$$

Calculs pour des solutions d'acétate de sodium ( $\text{pK} = 4,75$ ) :

- $[C_T] = 0,1 \text{ M}$	$\text{pH} = 9,375 - 1/2$	$= 8,875$
- $[C_T] = 0,01 \text{ M}$	$\text{pH} = 9,375 - 1$	$= 8,375$
- $[C_T] = 0,001 \text{ M}$	$\text{pH} = 9,375 - 3/2$	$= 7,875$
- $[C_T] = 0,0001 \text{ M}$	$\text{pH} = 9,375 - 2$	$= 7,375$

Ces valeurs nous indiquent que la solution préparée directement à partir d'un sel n'est pas du tout un tampon dans ces conditions.

### 3) Mélange forme acide et forme base mises en solution

Notons  $[C_{1T}]$ , la concentration totale de la forme acide mise en solution,  $[C_{2T}]$  la concentration totale de la forme base conjuguée. Pour l'exemple, c'est un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [C_{1T}]$  et  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = [C_{2T}]$ .

Le système d'équations s'écrit :

$$(M1) \begin{cases} (a) K = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \\ (b) [AH] + [A^-] = [C_{1T}] + [C_{2T}] \text{ (concentration totale de l'acide)} \\ (c) [OH^-] + [A^-] = [H^+] + [B^+] \\ (d) [OH^-][H^+] = 10^{-14} \end{cases}$$

La concentration de l'ion  $[B^+]$  (base forte) est égale à la concentration totale du sel  $[C_{2T}]$ . En remplaçant  $[B^+]$  par  $[C_{2T}]$  et en appliquant la même méthode de remplacement, ce système se réduit à l'équation :

$$(M2) \quad [H^+]^3 + K[H^+]^2 + [C_{2T}][H^+]^2 - K[C_{1T}][H^+] - 10^{-14}[H^+] - K10^{-14} = 0$$

C'est une équation du troisième degré en  $[H^+]$  : nous allons la simplifier sous certaines conditions.

#### Conditions d'approximation :

$$[C_{2T}] \gg K \text{ et } [C_{2T}] \gg [H^+], [C_{1T}] \gg K \text{ et } K[C_{1T}] \gg 10^{-14}$$

Dans ces conditions, l'équation (M2) est approximée par l'équation suivante :

$$(M2) \approx (M3) \quad [C_{2T}][H^+] - K[C_{1T}] = 0, \text{ d'où } \boxed{\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[C_{2T}]}{[C_{1T}]}}$$

Nous remarquons que le pH ne dépend que du **rapport de concentration** (r) entre les 2 formes mises en solution : acide acétique et acétate de sodium

Calculs pour des solutions mélange acide acétique /acétate de sodium (pK = 4,75) :

- r = 0,01	pH = 4,75 - 2	pH = 2,75
- r = 0,1	pH = 4,75 - 1	pH = 3,75
- r = 0,5	pH = 4,75 - 0,3	pH = 4,45
- r = 1	pH = 4,75	pH = 4,75
- r = 5	pH = 4,75 + 0,69	pH = 5,44
- r = 10	pH = 4,75 + 1	pH = 5,75
- r = 100	pH = 4,75 + 2	pH = 6,75

Pour des rapports de r allant de 0,1 à 10, la solution obtenue est un tampon. Le meilleur tampon est bien évidemment celui où le rapport acide acétique/acétate de sodium est égal à 1. Celui-ci aura une capacité d'autant plus grande que la concentration totale ( $[C_T] = [C_{2T}] + [C_{1T}]$ ) sera élevée.

L'effet tampon n'agira que dans la zone de pH encadrant la valeur du pK de la fonction de l'acide faible :  $[\text{pK}-1 \text{ .. pK}+1]$ .

Nous avons donc une méthode pour fabriquer des tampons efficaces.

Remarquons qu'en partant d'une solution d'acide acétique et en ajoutant un volume de soude pour obtenir une concentration finale de celle-ci correspondant à la demi-neutralisation ( $\text{pH} = \text{pK}$ ), nous avons une **méthode absolument équivalente** à celle qui consiste à mettre en solution un mélange équimolaire d'acide acétique et d'acétate de sodium.

Si nous partions du sel (acétate de sodium) et ajoutions un acide fort (HCl) pour ajuster le pH de la solution à une valeur égale au pK, nous obtiendrions un tampon qui différencierait des deux précédents par la **force ionique** :  $[\text{Na}^+] = [\text{C}_T]$  et  $[\text{Cl}^-] = \frac{1}{2} [\text{C}_T]$ , alors que pour les deux cas précédents on a simplement  $[\text{Na}^+] = \frac{1}{2} [\text{C}_T]$  (pour les trois cas nous avons  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{1}{2} [\text{C}_T]$ )

#### 5.2.4. Exemple 2 : solution à partir d'une base faible

Nous allons traiter rapidement les trois cas suivants :

- forme base mise en solution
- forme acide conjuguée mise en solution (sel)
- mélange forme acide et forme base mises en solution

L'ion ammonium sera utilisé pour les applications numériques :  $\text{pK} = 9,25$

La méthode de résolution du système d'équations est identique à celle du paragraphe précédent.

##### 1) Forme base mise en solution

Le système d'équations à résoudre est :

$$(B1) \quad \begin{cases} (a) \quad K = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} \\ (b) \quad [BH^+] + [B] = [C_T] \text{ (concentration totale de la base)} \\ (c) \quad [OH^-] = [H^+] + [BH^+] \\ (d) \quad [OH^-][H^+] = 10^{-14} \end{cases}$$

$$(B1) \Rightarrow (B2) \quad \boxed{[H^+]^3 + K[H^+]^2 + [C_T][H^+]^2 - 10^{-14}[H^+] - K10^{-14} = 0}$$

**Conditions d'approximation** :  $[C_T] \gg [H^+]$  et  $[C_T] \gg K$

$$(B2) \approx (B3) \quad [C_T][H^+]^2 - 10^{-14}[H^+] - 10^{-14}K = 0,$$

une seule solution positive :  $[H^+] = \sqrt{\frac{K10^{-14}}{[C_T]}}$ , d'où  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK} + \frac{1}{2}\log[C_T]$

**Note** : on aurait pu simplifier tout de suite le système d'équations comme pour le cas de l'acide faible : dans l'équation d'électroneutralité on considère que  $[H^+]$  est négligeable devant  $[BH^+]$  et ensuite on reprend la même méthode.

Calculs pour des solutions d'hydroxyde d'ammonium ( $pK = 9,25$ ) :

- $[C_T] = 0,1 \text{ M}$        $pH = 11,625 - 0,5 = 11,125$
- $[C_T] = 0,01 \text{ M}$        $pH = 11,625 - 1 = 10,625$
- $[C_T] = 0,001 \text{ M}$        $pH = 11,625 - 1,5 = 10,125$
- $[C_T] = 0,0001 \text{ M}$        $pH = 11,625 - 2 = 9,625$

Ces valeurs nous indiquent que la solution pourra être un tampon pour une concentration inférieure à  $0,001 \text{ M}$ , toutefois cette concentration totale faible en fera un tampon de très faible capacité.

## 2) Forme acide conjugué mise en solution (sel)

Nous prenons par exemple le chlorure d'ammonium que nous mettons en solution.

Le système d'équations à résoudre est :

$$(BS1) \left\{ \begin{array}{l} (a) \quad K = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} \\ (b) \quad [BH^+] + [B] = [C_T] \text{ (concentration totale du sel)} \\ (c) \quad [OH^-] + [A^-] = [H^+] + [BH^+] \\ (d) \quad [OH^-][H^+] = 10^{-14} \end{array} \right.$$

La concentration de la base conjuguée de l'acide fort  $[A^-]$  est égale à  $[C_T]$ . En appliquant toujours la même méthode, le système d'équations se réduit à :

$$(BS1) \Rightarrow (BS2) \quad [H^+]^3 + K[H^+]^2 - K[C_T][H^+] - 10^{-14}[H^+] - K10^{-14} = 0$$

**Conditions d'approximation** :  $K[C_T] \gg 10^{-14}$  et  $[H^+] \gg K$

(dans l'équation (c), le fait que  $[BH^+] < [A^-]$  entraîne que  $[H^+] > [OH^-]$  : la solution obtenue sera acide).

$$(BS2) \approx (BS3) \quad [H^+]^2 - K[C_T] = 0, \text{ d'où } pH = \frac{1}{2}pK - \frac{1}{2}\log[C_T]$$

Calculs pour des solutions d'hydroxyde d'ammonium ( $pK = 9,25$ ) :

- $[C_T] = 0,1 \text{ M}$        $pH = 4,625 + 0,5 = 5,125$
- $[C_T] = 0,01 \text{ M}$        $pH = 4,625 + 1 = 5,625$
- $[C_T] = 0,001 \text{ M}$        $pH = 4,625 + 1,5 = 6,125$
- $[C_T] = 0,0001 \text{ M}$        $pH = 4,625 + 2 = 6,625$

Ces valeurs nous indiquent que la solution préparée directement à partir d'un sel n'est pas du tout un tampon dans ces conditions.

### 3) Mélange forme acide et forme base mises en solution

Notons  $[C_{1T}]$ , la concentration totale de la forme base mise en solution,  $[C_{2T}]$  la concentration totale de la forme acide conjuguée.

Pour l'exemple, c'est un mélange d'hydroxyde et de chlorure d'ammonium



Le système d'équations s'écrit :

$$(\text{BM1}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{(a) } K = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} \\ \text{(b) } [\text{BH}^+] + [\text{B}] = [C_{1T}] + [C_{2T}] \text{ (concentration totale de la base)} \\ \text{(c) } [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = [\text{H}^+] + [\text{BH}^+] \\ \text{(d) } [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14} \end{array} \right.$$

La concentration de l'ion  $[\text{A}^-]$  (acide fort) est égale à la concentration totale du sel  $[C_{2T}]$ . En remplaçant  $[\text{A}^-]$  par  $[C_{2T}]$  et en appliquant la même méthode de remplacement, ce système se réduit à l'équation :

$$(\text{BM2}) \quad \boxed{[\text{H}^+]^3 + K[\text{H}^+]^2 + [C_{1T}][\text{H}^+]^2 - K[C_{2T}][\text{H}^+] - 10^{-14}[\text{H}^+] - K10^{-14} = 0}$$

#### Conditions d'approximation :

$$K[C_{2T}] \gg 10^{-14} \text{ et } [C_{2T}] \gg [\text{H}^+], [C_{1T}] \gg K \text{ et } [C_{1T}] \gg [\text{H}^+]$$

$$(\text{BM2}) \approx (\text{BM3}) \quad [C_{1T}][\text{H}^+] - K[C_{2T}] = 0, \text{ d'où } \text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[C_{1T}]}{[C_{2T}]}$$

Nous remarquons que le pH ne dépend que du **rapport de concentration** (r) entre les 2 formes mises en solution : hydroxyde d'ammonium / chlorure d'ammonium

Calculs pour des solutions mélange hydroxyde / chlorure d'ammonium (pK = 9,25) :

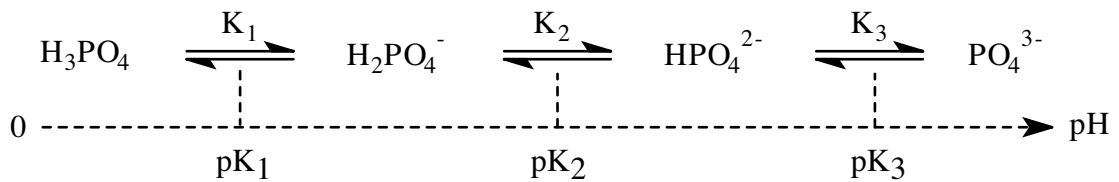
- r = 0,01	pH = 9,25 - 2	pH = 7,25
- r = 0,1	pH = 9,25 - 1	pH = 8,25
- r = 0,5	pH = 9,25 - 0,3	pH = 8,95
- r = 1	pH = 9,25	pH = 9,25
- r = 5	pH = 9,25 + 0,69	pH = 9,94
- r = 10	pH = 9,25 + 1	pH = 10,25
- r = 100	pH = 9,25 + 2	pH = 11,25

Le meilleur tampon est bien évidemment celui où le rapport hydroxyde / chlorure d'ammonium est égal à 1. Celui-ci aura une capacité d'autant plus grande que la concentration totale ( $[C_T] = [C_{2T}] + [C_{1T}]$ ) sera élevée.

Nous pouvons faire l'ensemble des remarques que nous avons déjà écrites pour un mélange d'acide faible et de son sel de base forte.

### 5.2.5. Exemple 3 : solution d'un polyacide ou polybase faible

Considérons le cas d'un polyacide, molécule portant plusieurs fonctions ionisables acide : par exemple, l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ . Nous pouvons écrire les trois équilibres successifs de dissociation où  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont les constantes apparentes ou successives.



Nous aurons à résoudre le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \text{(a1) } K_1 = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} \\
 \text{(a2) } K_2 = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} \\
 \text{(a3) } K_3 = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} \\
 \text{(b) } [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = [C_T] \text{ (concentration totale de l'acide)} \\
 \text{(c) } [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] = [H^+] + (...) \\
 \text{(d) } [OH^-][H^+] = 10^{-14}
 \end{array} \right.$$

Dans l'équation d'électroneutralité (c), (...) représente les ions pouvant venir de la base forte lorsque des sels sont mis en solution.

Pour les problèmes précédents, le système d'équations revenait à résoudre une équation du troisième degré en  $[H^+]$  et pour la simplifier, nous définissions les conditions d'approximation. Ici nous allons procéder en **deux étapes** :

1) les contraintes de l'équation d'électroneutralité nous indiqueront les différentes formes à considérer et donc les équations de type (a) à conserver.

2) après la simplification précédente, nous définirons les conditions d'approximation pour simplifier l'équation obtenue.

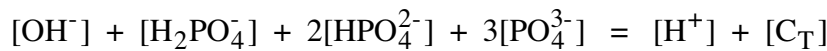
Les cas les plus classiques sont : soit la mise en solution d'une forme encadrant 2 équilibres successifs, soit un mélange de deux formes appartenant à un des équilibres.

### Mise en solution d'une forme

Prenons, par exemple, la mise en solution du dihydrogénophosphate de sodium ( $\text{H}_2\text{PO}_4\text{Na}$ ) de concentration  $[\text{C}_T]$ .

- Simplification par la contrainte de l'équation d'électroneutralité

L'équation d'électroneutralité s'écrit :



Si la forme  $[\text{PO}_4^{3-}]$  est la forme prépondérante, l'équation ne pourra être satisfaite que si  $[\text{H}^+]$  a une valeur très forte : or à un pH faible, c'est la forme  $[\text{H}_3\text{PO}_4]$  qui est prépondérante.

Cette équation ne pourra être satisfaite que dans une zone de pH où seules les contributions de  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  et  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  sont significatives. Le système d'équations se simplifie en :

$$(\text{DF1}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{(a1)} \quad K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \\ \text{(a2)} \quad K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \\ \text{(b)} \quad [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{C}_T] \\ \text{(c)} \quad [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}^+] + [\text{C}_T] \\ \text{(d)} \quad [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14} \end{array} \right.$$

En calculant  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  et  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  en fonction de  $[\text{C}_T]$ ,  $K_1$  et  $K_2$  à l'aide des équations (a1), (a2) et (b) et en les remplaçant dans l'équation (c) et en utilisant (d) pour remplacer  $[\text{OH}^-]$  en fonction de  $[\text{H}^+]$ , nous obtenons une équation du quatrième degré en  $[\text{H}^+]$  :

$$(\text{DF2}) \quad \boxed{[\text{H}^+]^4 + K_1[\text{H}^+]^3 + [\text{C}_T][\text{H}^+]^3 + K_1K_2[\text{H}^+]^2 - 10^{-14}[\text{H}^+]^2 - K_1K_2[\text{C}_T][\text{H}^+] - 10^{-14}K_1[\text{H}^+] - 10^{-14}K_1K_2 = 0}$$

Nous allons maintenant simplifier cette équation du quatrième degré en considérant les conditions expérimentales

- Conditions d'approximation :  $[\text{C}_T][\text{H}^+] \gg K_1K_2$  et  $[\text{C}_T] \gg K_1$

$$(\text{DF2}) \approx (\text{DF3}) \quad [\text{H}^+]^2 - K_1K_2 = 0, \text{ d'où } \text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$$



Calculs pour une solution de  $\text{H}_2\text{PO}_4\text{Na}$  ( $\text{pK}_1 = 2,14$  ,  $\text{pK}_2 = 7,2$ ) :

$\text{pH} = 4,67$

La solution obtenue n'est pas un tampon, le  $\text{pH}$  a un écart supérieur à l'unité par rapport aux deux  $\text{pK}$ .

### Mise en solution d'un mélange de deux formes

Prenons, par exemple, la mise en solution du monohydrogénophosphate de sodium ( $\text{HPO}_4\text{Na}_2$ ) de concentration  $[\text{C}_{1\text{T}}]$  et du phosphate de sodium ( $\text{PO}_4\text{Na}_3$ ) de concentration  $[\text{C}_{2\text{T}}]$ .

- Simplification par la contrainte de l'équation d'électroneutralité

L'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$[\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{H}^+] + 2[\text{C}_{1\text{T}}] + 3[\text{C}_{2\text{T}}]$$

Cette équation ne pourra être satisfaite que dans une zone de  $\text{pH}$  où seules les contributions de  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  et  $[\text{PO}_4^{3-}]$  sont significatives. Le système d'équations se simplifie en :

$$(\text{DM1}) \begin{cases} \text{(a3)} & K_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \\ \text{(b)} & [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = [\text{C}_{1\text{T}}] + [\text{C}_{2\text{T}}] \\ \text{(c)} & [\text{OH}^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{H}^+] + 2[\text{C}_{1\text{T}}] + 3[\text{C}_{2\text{T}}] \\ \text{(d)} & [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14} \end{cases}$$

En appliquant la même méthode que précédemment, nous obtenons :

$$(\text{DM2}) \quad \boxed{[\text{H}^+]^3 + K_3[\text{H}^+]^2 + [\text{C}_{2\text{T}}][\text{H}^+]^2 - K_3[\text{C}_{1\text{T}}][\text{H}^+] - 10^{-14}[\text{H}^+] - 10^{-14}K_3 = 0}$$

- Conditions d'approximation :  $[\text{C}_{2\text{T}}] \gg K_3$  et  $K_3[\text{C}_{1\text{T}}] \gg 10^{-14}$

$$(\text{DM2}) \approx (\text{DM3}) \quad [\text{C}_{2\text{T}}][\text{H}^+]^2 - K_3[\text{C}_{1\text{T}}][\text{H}^+] = 0, \text{ d'où } \text{pH} = \text{pK}_3 + \log \frac{[\text{C}_{2\text{T}}]}{[\text{C}_{1\text{T}}]}$$

Nous remarquons que le  $\text{pH}$  ne dépend que du **rapport de concentration** ( $r$ ) entre les 2 formes mises en solution : monohydrogénophosphate de sodium / phosphate de sodium :

Calculs pour des solutions mélange monohydrogénophosphate de sodium / phosphate de sodium ( $\text{pK}_3 = 12,4$ ) :

- r = 0,01	pH = 12,4 - 2	pH = 10,4
- r = 0,1	pH = 12,4 - 1	pH = 11,4
- r = 0,5	pH = 12,4 - 0,3	pH = 12,1
- r = 1	pH = 12,4	pH = 12,4
- r = 5	pH = 12,4 + 0,69	pH = 13,09
- r = 10	pH = 12,4 + 1	pH = 13,4
- r = 100	pH = 12,4 + 2	pH = 14,4

Le meilleur tampon est bien évidemment celui où le rapport monohydrogénophosphate de sodium / phosphate de sodium est égal à 1. Celui-ci aura une capacité d'autant plus grande que la concentration totale ( $[C_T] = [C_{2T}] + [C_{1T}]$ ) sera élevée.

L'effet tampon n'agira que dans la zone de pH encadrant la valeur du pK de la fonction de l'acide faible :  $[pK-1 .. pK+1]$ .

Remarquons que les conditions d'approximation ne sont plus valables pour  $r = 100$ .