|  |
| --- |
| **Chapitre 2**  **Réactions acido-basiques** |

Plan du chapitre :

1. **Couple acide/base en solution aqueuse**
   1. ***Rappels de Terminale et compléments : Définitions et cas de l'eau***
   2. ***Diagramme de distribution et diagramme de prédominance***
2. **Réactions acido-basiques**
   1. ***Calcul de la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique***
   2. ***Force des acides et des bases ; échelle de pKA***
   3. ***Composition finale d'un système siège de réactions acido-basiques***
   4. ***Application à la préparation d’une solution tampon***
3. ***Titrages acido-basiques – TP n°4***
   1. ***Simulation du titrage d'un acide fort par une base forte***
   2. ***Titrage d'un acide faible par une base forte***
   3. ***Titrage d'un polyacide***

Capacités exigibles :

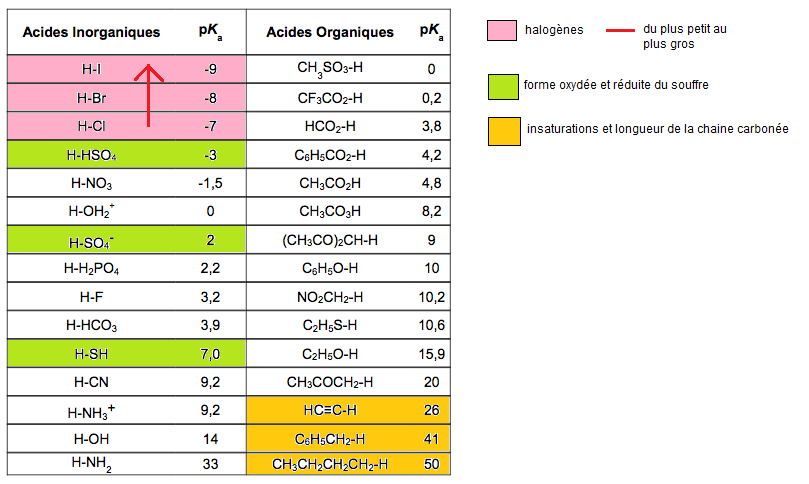
1. Connaître la définition d'un acide et d'une base de Brönstedt ainsi que les définitions des constantes d'acidité et de basicité.
2. Connaître la définition générale du pH et son expression lorsque deux espèces d'un couple acide-base sont en présence.
3. Construire le diagramme de prédominance d'un couple acide-base, connaissant son pKa. Tracer approximativement un diagramme de distribution. Connaître le critère permettant d'affirmer qu'une espèce est prédominante devant une autre. Idem pour une majoritaire.
4. *Utiliser les diagrammes de prédominance pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.*
5. *Retrouver les valeurs de constantes d’équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).*
6. *Déterminer la valeur de la constante d’équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d’équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.*
7. Distinguer acide fort, acide faible, base forte, base faible. Connaître quelques exemples de chaque.
8. Identifier la réaction qui se produit lorsque plusieurs espèces acido-basiques sont en présence.
9. *Identifier la nature des réactions en solutions aqueuses.*
10. *Déterminer la composition chimique du système dans l’état final, en distinguant les cas d’équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.*

|  |
| --- |
| **Documents d'illustration du cours** |

|  |
| --- |
| **Document 1 : Rappels de Terminale S et compléments**   * Définitions :   + Un acide est une espèce susceptible de céder un proton H+   + Un base est une espèce susceptible de capter un proton H+   + Pour un couple (acide/base) : acide(aq) + H2O(l) = base(aq) + H3O+(aq) *ou* acide(aq) = base(aq) + H+(aq) * Exemple : acide éthanoïque CH3COOH (dit acétique) et base conjuguée ion éthanoate (ou acétate) CH3COO-   CH3COOH + H2O(l) = CH3COO- + H3O+   * Constante thermodynamique associée à un couple (AH/A-) : la constante d'acidité KA   C'est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide sur l'eau : AH + H2O(l) = A- + H3O+  De plus, on note pKA = -log(KA)  Exemple : pKA(CH3COOH/CH3COO-) = 4,8 ; KA = 10-4,8 = 1,6.10-5   * Cas de l'eau :   L'eau est un **ampholyte** *(n.m. : espèce qui peut jouer à la fois le rôle d'acide et de base, adj : amphotère)*  Elle participe au couple (H3O+/H2O) en tant que base et au couple (H2O/OH-) en tant qu'acide.   * + en tant que base : H3O+ + H2O = H2O + H3O+ de constante : K = 1 → **pKA(H3O+/H2O) = 0**   + en tant qu'acide : H2O + H2O = OH- + H3O+ de constante Ke(T) = [H3O+][OH-]/C°² avec C° = 1 mol.L-1   Par abus de notation on note : Ke = [H3O+][OH-] = 10-14 (à 25°C) → **pKA(H2O/HO-) = 14** à 25°C  **Conséquence :** pH = -log = 14 + log |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Document 2 : Diagrammes de distribution** | | |
| a) Expressions analytiques pour un couple AH/A- | b) Diagramme de distribution de l'acide éthanoïque  Afficher l'image d'origine | |
| c) Diagramme de distribution de l'acide phosphorique H3PO4 | | 1. Quels sont les couples de l'acide phosphorique ?  2. Identifier les différentes courbes.  3. Déterminer le pKA des différents couples de l'acide phosphorique. |

|  |
| --- |
| **Document 3 : Echelle de pKA**  L’acide est de plus en plus fort  <---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------  Acide HCl(g) H3O+ CH3COOH NH4+ H2O(l) EtOH(l) NH3 CH4  \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_7\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_0\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_4,8\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 9,2\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_14\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_16\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_33\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_40\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_>  Base conjuguée Cl- H2O(l) CH3COO- NH3 OH- EtO- NH2- CH3- pKa  La base est de plus en plus forte  -----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------> |



|  |
| --- |
| **Document 4 : Les acides et bases à connaître**   * acides forts : acide chlorhydrique HCl, acide nitrique HNO3, acide sulfurique H2SO4 (première acidité forte), acide paratoluènesulfonique APTS ou TsOH * acides faibles : acide acétique (ou éthanoïque) CH3COOH (pKA = 4,8) et plus généralement tous les acides carboxyliques RCOOH (pKA ~ 4 - 5) * bases fortes : soude (NaOH(s)), potasse (KOH(s)), les alcoolates RO- (pKA ~ 16 - 18), ion amidure NH2-(pKA=33), hydrure H-, LithiumDiisopropylAmidure LDA * bases faibles : ammoniac NH3 (pKA = 9,2) et plus généralement les amines RNH2 (pKA ~ 9 - 10) * polyacides : acide phosphorique H3PO4 (pKA : 2, 7, 12) ; acide sulfurique H2SO4 (première acidité forte, deuxième acidité faible) * ampholytes : l'ion hydrogénocarbonate HCO3- : couples (CO2,H2O/HCO3-) et (HCO3-/CO32-) ; les acides aminés (présence d'une fonction amine et d'une fonction acide sur la même molécule) |

|  |
| --- |
| **Document 5 : Méthode de la réaction prépondérante (version simplifiée)**   * Lister les espèces acido-basiques présentes à l'état initial (ne pas oublier l'eau) * Les placer sur une échelle de pKA * Identifier la réaction prépondérante (RP) : c'est celle de plus grande constante K qui contient les espèces majoritaires. * Construire le tableau d'avancement correspondant et déterminer la composition du système à l'état final en tenant compte de la valeur de K (voir chapitre 1). * Si K < 1, s'arrêter là. * Si K > 1, considérer le système obtenu à l'état final comme un nouveau système initial et recommencer le traitement jusqu'à obtention d'une RP de constante K < 1. |

**Exercice d'application :** Pour chaque système, déterminer la composition finale et le pH de la solution.

1. Une solution contenant initialement de l'ammoniaque NH3 à 0,2 mol.L-1.
2. Un mélange contenant initialement de l'acide méthanoïque à 0,1 mol.L-1 et de l'ammoniaque à 0,2 mol.L-1.

|  |
| --- |
| **Chapitre 2 : Réactions acido-basiques** |

**Introduction**

Une **réaction acido-basique** (au sens de Brönstedt) est un transfert de proton H+ entre une espèce donneuse de proton, l'**acide**, et une espèce acceptrice de proton, la **base**.

C'est une réaction rapide, quasi instantanée (le proton est une petite particule qui s'échange rapidement).

→ on considérera les équilibres atteints instantanément.

**Définition du pH :** pH = -log

1. **Couple acide/base en solution aqueuse**
2. ***Définitions et cas de l'eau → DOC 1***

|  |
| --- |
| * acide et base :   + acide + H2O = base + H3O+   + acide(aq) = base(aq) + H+(aq)   Exemple : acide éthanoïque CH3COOH (dit acétique) et base conjuguée ion éthanoate (ou acétate) CH3COO-  → CH3COOH + H2O = CH3COO- + H3O+   * Constante thermodynamique associée à un couple (AH/A-) : la constante d'acidité KA   C'est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide sur l'eau : AH + H2O = A- + H3O+  De plus, on note pKa = -log(Ka)  Exemple : pKa(CH3COOH/CH3COO-) = 4,8 ; Ka = 10-4,8 = 1,6.10-5   * Cas de l'eau :   L'eau est un **ampholyte**. Elle participe aux couples (H3O+/H2O) et (H2O/OH-).  *Ampholyte (n.m.) : espèce qui peut jouer à la fois, le rôle d'acide et de base (Adj : amphotère)*   * + en tant que base : H3O+ + H2O = H2O + H3O+ de constante : K = 1   + en tant qu'acide : H2O + H2O = OH- + H3O+ de constante Ke(T) = [H3O+][OH-]/C°² avec C° = 1 mol.L-1   Par abus de notation on note : Ke = [H3O+][OH-] = 10-14 (25°C)  **Conséquence : pH = - log[H3O+] = 14 + log[OH-]** |

1. ***Diagramme de distribution et diagramme de prédominance***

Grâce à l'expression de la constante d'acidité, on peut déterminer quelle espèce du couple (AH/A-) est prédominante à un pH donné :

→

a. diagramme de prédominance :

* [A-]>[AH] → pH > pKa prédominance de la base
* [AH]>[A-] → pH < pKa prédominance de l'acide
* [AH]=[A-] → pH = pKa frontière entre les deux !

Remarque :

* pour pH > pKa + 1, [A-]> 10[AH] → on dit que la base est majoritaire et que l'acide est minoritaire (ou négligeable)
* pour pH < pKa - 1, [AH]> 10[A-] → on dit que l'acide est majoritaire et que la base est minoritaire (ou négligeable)

Exemple :

pKa(HCOOH/HCOO-) = 3,8

pKa((CH3)3NH+/(CH3)3N) = 9,8

* **Deux espèces appartenant à des domaines de prédominance disjoints ne peuvent coexister, elles réagissent entre elles. On dit qu'elles sont *incompatibles*.**
* ATTENTION, quel que soit le pH, on a toujours acide et base en équilibre mais l'un des deux est plus ou moins important.

b. diagramme de distribution :

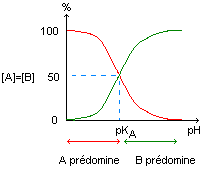
Un diagramme de distribution représente le pourcentage des différentes espèces présentes en fonction du pH.

Ils sont souvent donnés dans les pb ou obtenus par des logiciels de simulation.

Résolution : 2 équations à 2 inconnues pour un couple AH/A- :

et Conservation de la matière (noyau « A »)

Après calcul, on obtient les expressions du DOC 2 a)



Exemple pour le couple (acide éthanoïque/ion éthanoate) : DOC 2 b)

pKa(acide éthanoïque/ion éthanoate) = 4,8

Remarque : un diagramme de distribution, donné dans un problème,

doit être analysé de façon à obtenir les pKas des couples en présence. Voir exemple suivant.

Exemple : Cas d'un polyacide, l'acide phosphorique H3PO4 DOC 2 c)

1. Quels sont les couples de l'acide phosphorique ?
2. Identifier les différentes courbes.
3. Déterminer le pKa des différents couples de l'acide phosphorique.
4. **Réactions acido-basiques**

Une **réaction acido-basique** est un transfert de H+ entre l'acide d'un couple et une base d'un autre couple.

Exemple : HCOOH + NH3 = HCOO- + NH4+

Les deux couples concernés sont : (HCOOH/HCOO- ) de pKA1 égal à 3,8 et (NH4+/NH3) de pKA2 égal à 9,2.

* 1. ***Calcul de la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique***

Expression de la constante d'équilibre de la réaction HCOOH + NH3 = HCOO- + NH4+ : K =

On cherche à faire apparaître des constantes connues, ici les KA des deux couples. Pour cela, on multiplie en haut et en bas par [H3O+]. K =

Autre méthode : On remarque que la réaction étudiée est la somme de deux réactions acido-basiques plus simples :

et que sa constante est égale au produit des deux constantes de ces deux réactions.

Conclusion : pour une réaction acido-basique,

1 est le numéro du couple contenant l'acide qui réagit (ici HCOOH), 2 est le numéro du couple contenant la base qui réagit (ici NH3).

|  |
| --- |
| **Généralisation : pour une réaction R qui s'écrit comme une combinaison linéaire de réactions Ri : où les ai sont des rationnels et chaque Ri à pour constante d'équilibre Ki , alors .** |

Exemple : expression de KB, constante de basicité, en fonction de KA pour un couple (AH/A-)

La réaction de constante KB est (R) : ….................................................................................................................................

Elle peut s'écrire comme une combinaison des réactions suivantes :

* (R1 : …................................................................................ de constante ….........) ................
* (R2) : …................................................................................ de constante …........) ................

On en déduit que : .............................................................................................................................................................

* 1. ***Force des acides et des bases ; échelle de pKA***

Qualitativement, en étudiant la formule de K pour une réaction acido-basique quelconque, on en déduit que :

* plus pKA2 est grand, plus la base est forte
* plus pKA1 est petit, plus l'acide est fort.

Plus précisément : 'fort' signifie que la réaction sur l'eau est quantitative.

* Pour un **acide fort**, le taux de dissociation est supérieur à 90 %.

Ex : HCl est un acide fort HCl(g) + H2O(l) \_\_\_\_\_\_\_\_\_> H3O+ + Cl-(aq) KA = 107

Chlorure d’hydrogène eau ion oxonium ion chlorure

Rq : La **base conjuguée d'un acide fort** n’est pas une base dans l’eau et la réaction inverse ne peut pas avoir lieu

Deux acides forts ont le **même comportement** dans l'eau : ils sont totalement dissociés sous forme H3O+. On dit que le solvant (ici l'eau) a un **effet nivelant.**

* Pour une **base forte**, le taux de protonation est supérieur à 90 % NH2-(aq) + H2O(l) \_\_\_\_\_> NH3(aq)+ HO-(aq)

L'**acide conjugué d'une base forte** n’est pas un acide dans l’eau et la réaction inverse ne peut pas avoir lieu.

De même que pour les acides forts, les bases fortes sont totalement présentes dans l'eau sous forme HO-. La **base la plus forte dans l'eau est donc HO-** (effet nivelant du solvant).

* Si le taux de dissociation d’un acide dans l’eau (ou de protonation d’une base dans l’eau) est inférieur à 10 % on a un acide faible (ou une base faible) dans l’eau. la réaction sur l’eau est TRES limitée.

Étudions le comportement d'un acide faible dans l'eau :

Exemple : On dissout 1 mol d'acide éthanoïque ou d'acide méthanoïque dans 1 L d'eau

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| (mol/L)  pKa = 4,8 ; KA = 10-4,8  .........................................  ….....................................................................  ….....................................................................  → [H3O+] = .........................................…  → pH = .........................................… | CH3COOH + | H2O = | H3O+  + | CH3COO- |
| E.I. | 1 | - | 0 | 0 |
| E.F. | … | - | … | ... |

pKa = 3,8 ; KA = 10-3,8  .........................................

….....................................................................

….....................................................................

→ [H3O+] = .........................................…

→ pH = ............................................

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| (mol/L) | HCOOH + | H2O = | H3O+  + | HCOO- |
| E.I. | 1 | - | 0 | 0 |
| E.F. | … | - | … | ... |

Conclusions :

* Deux acides faibles se comportent différemment dans l'eau, cela dépend de la valeur de leur pKA.
* Plus un acide faible est dissocié, plus sa force est grande.
* Plus le pKa d'un couple (acide faible/base faible) est proche de 0, plus la force de l'acide est grande.
* Réciproquement, plus le pKa d'un couple (acide faible/base faible) est proche de 14, plus la force de la base est grande.

Échelle de pKA : DOC 3

Exemples usuels d'acides et de bases à connaître (avec leur comportement) : DOC 4

* 1. ***Composition finale d'un système siège de réactions acido-basiques***

Au chapitre 2, nous avons vu comment déterminer la composition d'un système siège d'une seule transformation chimique connaissant les conditions initiales et la valeur de K. Nous allons appliquer les méthodes vues à ce moment là pour traiter le cas des réactions acido-basiques, souvent complexe car plusieurs réactions sont parfois possibles.

-> DOC 5 + Exercice d'application

* L'idée, lorsqu'il y a plusieurs réactions, est d'identifier la **réaction prépondérante (RP)**, c'est-à-dire, celle qui modifie le plus les concentrations des différentes espèces.
* La **réaction prépondérante** est la réaction entre l'acide le plus fort (donneur de H+ le plus fort, pKA le plus faible) vers la base la plus forte (accepteur de H+ le plus fort, pKA le plus élevé).
* Si la RP est très peu déplacée (K<<1), on ne considère qu'elle, sinon, on regarde si le système obtenu à l'état final n'est pas siège d'une autre RP qui pourrait modifier les concentrations.

Exemple 1 : Une espèce acido-basique dans l'eau

Considérons une solution contenant initialement de l'ammoniaque NH3 à 0,2 mol.L-1. Déterminer la composition finale et le pH de la solution.

* Espèces présentes + Echelle de pKA
* acide le + fort : …............................ ; base la + forte : …...........................
* **Réaction prépondérante :**
* Calcul de la constante :
* Tableau d'avancement (en mol.L-1) :
* Composition finale et calcul du pH

Exemple 2 : Un mélange d'espèces acido-basiques dans l'eau

Considérons un mélange contenant de l'acide méthanoïque à 0,1 mol.L-1 et de l'ammoniaque à 0,2 mol.L-1.

* Espèces présentes + Diagramme de prédominance avant réaction :
* acide le + fort : …............................ ; base la + forte : …...........................
* **Réaction prépondérante :**
* Calcul de la constante :
* Tableau d'avancement (en mol.L-1) :
* On détermine le nouveau système équivalent et on cherche la nouvelle RP :
* Composition finale :

***4. Application à la préparation d’une solution tampon***

**Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu, soit par dilution, soit par addition d'acide ou de base.**

**Un *mélange de Henderson* – mélange d'un acide faible AH et de sa propre base conjuguée A- en proportions similaires – est une solution tampon.**

On peut en obtenir

* soit en mélangeant les deux espèces d’un couple acide-base Exemple : CH3COOH et CH3COO- (RP de constante 1)
* soit en ajoutant une base forte (respectivement un acide fort) en défaut à l’acide faible (respectivement la base faible) du couple : RP quantitative (voir exercice 6)

Exemple : ajout d’acide chlorhydrique à de l’ammoniac (pKA = 9,2)

Exercice : calculer le volume d’acide à 1M à ajouter à 100 mL d’ammoniac à 0,1 mol.L-1 pour obtenir une solution tampon à pH = 10 (réponse : 1,4 mL)

1. ***Titrages acido-basiques – TP n°4***