

# Chimie Orga Cours 3 : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES



## I- Intro et définitions

On distingue 2 types d'acidité :

- ✚ L'acidité au sens de **Lewis** (peu utilisée en orga sauf pour les dérivés aromatiques)
  - La réaction acido-basique est un **échange d'électrons**
  - Un **acide** est une espèce comportant une **case vacante**
  - Une **base** est une espèce comportant un **DNL** (doublet non liant)
  - La réaction aboutie à une **liaison de coordinance** (voir vos cours de chimie G)

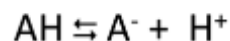


- ✚ L'acidité au sens de **Brønsted** (celle qu'on va utiliser le plus, la vision classique de l'acido-basique)

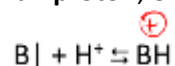
- La réaction acido-basique est un **échange de protons**



- Un **acide** est une espèce capable de **libérer un proton**, il peut être neutre ou chargé +



- Une **base** est une espèce capable de **capter un proton**, elle peut être neutre ou chargée -



## II- pH et pKa

- ✚ **Ka** (la constante d'acidité) caractérise l'**équilibre de la réaction**
  - $Ka = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$  et  $pKa = -\log(Ka)$
- ✚ **pH** (le potentiel hydrogène) caractérise l'**acidité** de la solution
  - $pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$

Après quelques manipulations mathématiques, on trouve

$$\text{pH} = pKa + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$$

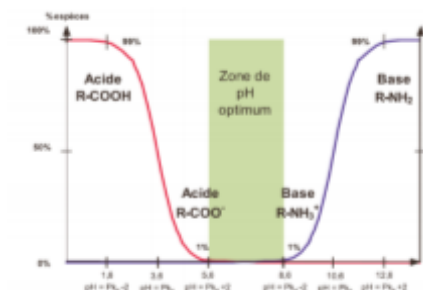
Ainsi, on voit que le **pKa est égal au pH à la demie équivalence** (quand  $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$ )

Conséquences :

- ✚ Quand  $\text{pH} = \text{pKa}$ ,  $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$
- ✚ Quand  $\text{pH} < \text{pKa}$ ,  $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$
- ✚ Quand  $\text{pH} > \text{pKa}$ ,  $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$

On considère que la **réaction acido-basique** est **totale** quand on a  **$\text{pH} = \text{pKa} \pm 2$**

- ✚ **A  $\text{pH} = \text{pKa} - 2$** , on retrouve l'acide presque exclusivement sous sa forme protonnée
- ✚ **A  $\text{pH} = \text{pKa} + 2$** , on retrouve l'acide presque exclusivement sous la forme de sa base conjuguée

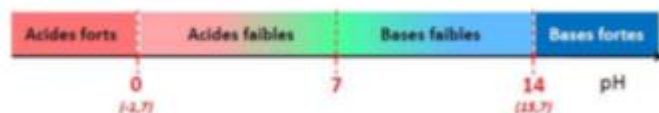


### III- Force d'un acide et d'une base

Dans l'eau, le pH est compris entre 0 et 14 (après, l'eau est saturée en H<sup>+</sup> ou en OH<sup>-</sup> et ne peut donc pas devenir plus acide ou plus basique). Dans d'autres solvants, l'échelle du pH est moins étroite (il peut être négatif/supérieur à 14).

Selon son pKa, une espèce acido-basique est dite forte ou faible

- ✚ Une espèce faible se dissocie partiellement en milieu aqueux
  - Une base faible a un pKa > 14
  - Un acide faible a un pKa > 0
- ✚ Une espèce forte se dissocie complètement en milieu aqueux
  - Une base forte a un pKa > 14
  - Un acide fort a un pKa < 0



Acide fort, totalement dissocié dans l'eau	pKa < 0	1 < Ka
Acide faible, partiellement dissocié dans l'eau	0 < pKa < 7	10 <sup>-7</sup> < Ka < 1
Base faible, partiellement dissociée dans l'eau	7 < pKa < 14	10 <sup>-14</sup> < Ka < 10 <sup>-7</sup>
Base forte, totalement dissociée dans l'eau	pKa > 14	Ka < 10 <sup>-14</sup>

#### A- Force d'un acide

On l'apprécie grâce au pKa :

- ✚ Plus le pKa est élevé, plus l'acide est faible et sa base conjuguée est forte
- ✚ Plus le pKa est bas, plus l'acide est fort et sa base conjuguée est faible

Pour caractériser la force d'un acide, on regarde sa base conjuguée++. Plus celle-ci est stabilisée (par des effets électroniques comme une mésomérie receveuse ou des effets inductifs attracteurs d'électrons), plus l'acide est fort ++. En effet, une base associée stabilisée favorise le relâchement du proton par l'acide car lorsque celui-ci le fait, il passe dans une forme stable et donc favorisée thermodynamiquement.

On distingue 2 types d'acides :

- ✚ Les acides organiques (à base de carbone) très rarement des acides forts
- ✚ Les acides inorganiques, généralement plus forts

Table de pKa des espèces organiques

Acides inorga	pKa	Acides Orga	pKa
H-I	-9	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	0
H-Br	-8	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	0,2
H-Cl	-7	HCO <sub>2</sub> H	3,8
H-HSO <sub>4</sub>	-3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	4,2
H-NO <sub>3</sub>	-1,5	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	4,8
H-SO <sub>2</sub>	2	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> H	9
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2,2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	10
H-F	3,2	NO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -H	10,2
H-HCO <sub>3</sub>	3,9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH	10,6
H-HS	7,0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	15,9
H-CN	9,2	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> -H	20
H-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	9,2	HCCl-H	26
H-OH	15,7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -H	41
H-NH <sub>2</sub>	33	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -H	50

Les différents acides et leurs pKa ne sont pas à apprendre par cœur (sauf les acides carboxyliques pKa (R-COOH/R-COO<sup>-</sup>) = 4-5)

#### B- Force d'une base

On l'apprécie grâce au pKa :

- ✚ Plus le pKa est élevé, plus la base est forte et son acide conjugué est faible
- ✚ Plus le pKa est bas, plus la base est faible et son acide conjugué est fort
- ✚ (Inverse des acide)

Pour caractériser la force des bases, on regarde son enrichissement en électrons++. Plus base est enrichie en électrons, plus elle est forte++. Elle peut être enrichie ou appauvrie par des effets électroniques tels que des effets inductifs ou des mésoméries.

VALEURS A RETENIR ++ (les seules que le prof demande pour ce cours 😊) :

Acides carboxyliques : pKa (R-COOH / R-COO<sup>-</sup>) = 4-5  
 Amines : pKa (R-N / R-NH<sup>+</sup>) = 9

## IV- Réactions acido-basiques



Pour se dérouler, les réactions acido-basiques doivent :

- ✚ Comporter un acide et une base (*pas con*)
- ✚ Le pKa de l'acide doit obligatoirement être inférieur à celui de la base.  
 $\text{pKa}_{\text{acide}} < \text{pKa}_{\text{base}}$
- ✚ Pour que la réaction soit très déplacée vers la droite (elle est quasi-totale), il faut que la différence entre les pKa de l'acide et de la base soit au moins égale à 3 :  $\Delta\text{pKa} \geq 3$
- ✚ Les réactions acido-basiques sont toutes réversibles, elles sont sous contrôle thermodynamique++ (pas de contrôle cinétique) : l'équilibre de la réaction varie en fonction du pH et de la quantité de chaque espèce présente.
- ✚ Valeurs à connaître :  $\text{pKa}_{\text{amines}} \approx 9$  ;  $\text{pKa}_{\text{acides carboniques}} \approx 4-5$

## V- Ambivalence base/nucléophile

Les **espèces riches en électrons** peuvent jouer le rôle de bases et de nucléophiles : il y a compétition entre ces 2 rôles.

✚ La basicité	✚ La nucléophilie
Dépend de la <b>stabilité des espèces</b> (pKa et <u>équilibre acido-basique</u> )	Correspond à la <b>disponibilité des doublets électroniques</b> et ne dépend que de la <u>structure électronique</u>
Paramètres <u>thermodynamiques</u> ++	Paramètres <u>cinétiques</u> ++

Pour déterminer le caractère dominant (basicité ou nucléophilie), il faut faire une étude des paramètres stériques et électroniques.

- ✚ Encombrement stérique : caractérise l'**espace occupé par la molécule**. Une molécule avec **beaucoup d'encombrement** stérique (longue chaîne carbonée, nombreux substituants type méthyles, carbones tertiaires/quaternaires etc) aura du mal à se faufiler pour attaquer le centre électrophile d'une autre molécule. Sa **nucléophilie diminue** alors, et ainsi une molécule très encombrée stériquement sera **plutôt basique**.
- ✚ Electronégativité de l'atome : l'électronégativité augmente vers le haut et la droite du TPE. Elle permet, lorsqu'élevée, de produire un effet inductif attracteur qui **augmente la densité électronique** (favorable à la base et à l'acide). Cependant, elle **limite aussi la disponibilité des électrons** en les gardant auprès de l'atome, les rendant moins disponible pour faire des liaisons, baissant ainsi la nucléophilie. Une molécule contenant un atome **très électronégatif** sera plus **basique** qu'une molécule avec un atome moins électronégatif.
- ✚ Taille de l'atome : la taille de l'atome augmente vers le bas et la gauche du TPE, à l'inverse de l'électronégativité. Quand la taille de l'atome **augmente**, les **électrons sont d'avantage disponibles** et la **nucléophilie augmente** alors, aux dépens de la basicité. (*Notez aussi que quand la taille de l'atome augmente, l'électronégativité diminue donc la molécule devient moins basique et plus nucléophile, on est cohérent, tout va bien*)
- ❖ Attention : certaines espèces chimiques **sont à la fois très nucléophiles et très basiques** : pièges ++. Ex : alcoolates peu encombrés (ex : MeONa, EtONa...)
- ❖ D'autres espèces sont **uniquement basiques** (éliminations ++). Ex : bases très encombrées (ex : LDA, tBuOK...)
- ❖ D'autres sont **quasi exclusivement nucléophiles**. Ex  $\text{N}\equiv\text{C}$  (base faible pKa = 9 ; très bon nucléophile) ...