

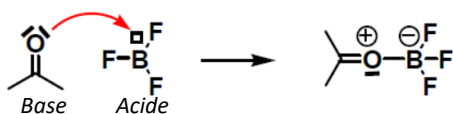
Chimie Orga Cours 3 : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES



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 **Brönsted** (celle qu'on va utiliser le plus, la vision classique de l'acido-basique)

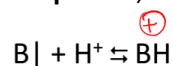
- La réaction acido-basique est un **échange de protons**



- 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**

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \text{ et } \text{p}K_a = -\log(K_a)$$

- ✚ **pH** (le potentiel hydrogène) caractérise **l'acidité** de la solution

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

Après quelques manipulations mathématiques, on trouve

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

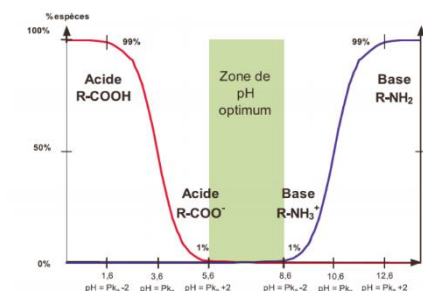
Ainsi, on voit que le **pKa est égal au pH à la demie équivalence** (quand $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$)

Conséquences :

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

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

- ✚ **A $\text{pH} = \text{p}K_a - 2$** , on retrouve l'acide presque exclusivement sous sa forme protonnée
- ✚ **A $\text{pH} = \text{p}K_a + 2$** , 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⁺ ou en OH⁻ 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	pK _a < 0	1 < K _a
Acide faible, partiellement dissocié dans l'eau	0 < pK _a < 7	10 ⁻⁷ < K _a < 1
Base faible, partiellement dissociée dans l'eau	7 < pK _a < 14	10 ⁻¹⁴ < K _a < 10 ⁻⁷
Base forte, totalement dissociée dans l'eau	pK _a > 14	K _a < 10 ⁻¹⁴

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 ₃ SO ₃ H	0
H-Br	-8	CF ₃ CO ₂ H	0,2
H-Cl	-7	HCO ₂ H	3,8
H-HSO ₄	-3	C ₆ H ₅ CO ₂ H	4,2
H-NO ₃	-1,5	CH ₃ CO ₂ H	4,8
H-SO ₃ ⁻	2	(CH ₃ CO) ₂ CH ₂ -H	9
H-H ₂ PO ₄	2,2	C ₆ H ₅ OH	10
H-F	3,2	NO ₂ CH ₂ -H	10,2
H-HCO ₃	3,9	C ₂ H ₅ SH	10,6
H-HS	7,0	C ₆ H ₅ OH	15,9
H-CN	9,2	CH ₃ COCH ₂ -H	20
H-NH ₃ ⁺	9,2	HCEC-H	26
H-OH	15,7	C ₆ H ₅ CH ₂ -H	41
H-NH ₂	33	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -H	50

R-COOH
(4-5)

Les différents acides et leurs pKa ne sont pas à apprendre par cœur (sauf les acides carboxyliques pKa (R-COOH/R-COO⁻) = 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⁻) = 4-5
 Amines : pKa (R-N / R-NH⁺) = 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 stabilité des espèces (pKa et <u>équilibre acido-basique</u>)	Correspond à la disponibilité des doublets électroniques et ne dépend que de la <u>structure électronique</u>
Paramètres thermodynamiques ++	Paramètres cinétiques ++

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 N≡C⁻ (base faible pKa = 9 ; très bon nucléophile) ...