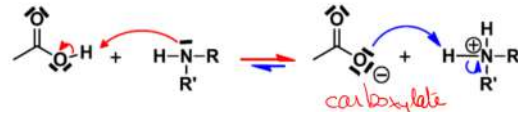




Introduction

On a deux types d'acido-basicité :

→ Selon **Bronsted** : on a un échange de **protons** entre une base et un acide.

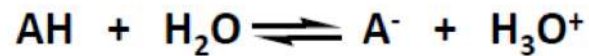


→ Selon **Lewis** : On a un transfert de **DNL** (Base de Lewis) vers une case vacante (Acide de Lewis).

I. Equilibre Acido-Basique selon Bronsted

Un **acide est une espèce capable de céder un proton** à une autre espèce, et on peut écrire la réaction de manière simplifiée $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ (Avec la magnifique écriture du prof).

Dans l'eau, les protons n'existent pas, ils seront captés par la molécule d'eau pour former l'ion oxonium, et on aura la réaction suivante :



Dans les cas des réactions acido-basique, la **constante d'équilibre se nomme la constante d'acidité K_a** . De la, on peut définir le pH de la réaction selon les formules suivantes :

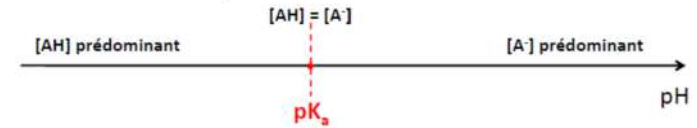
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

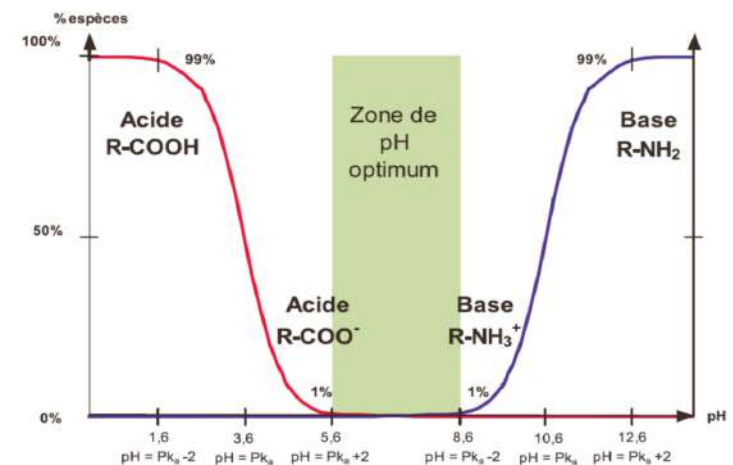
Donc quand $[AH] = [A^-]$, on a $pH = pK_a$, soit à la demie équivalence. +++

Dans l'eau, le **pH varie entre 0 et 14**, la **neutralité étant définie par un pH = 7**. Le pK_a lui a une très grande fourchette de valeur, et permet de définir les frontières d'existence préférentielles entre l'acide et la base :



- $pH = pK_a$: autant d'acide que de base
- $pH < pK_a$: plus d'acide que de base
- $pH > pK_a$: plus de base que d'acide

On considère quasiment qu'une seule espèce est présente **quand $pH = pK_a + /- 2$** : si on a $pH = pK_a - 2$, on a **presque exclusivement l'acide**, et si $pH = pK_a + 2$, on a **presque exclusivement la forme basique**.



Il y a deux valeurs à retenir +++ :

pK_a Acides carboxyliques = 4-5
 pK_a Amines = 9

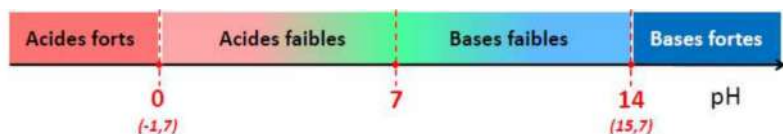


II. Force d'un acide et d'une base

De manière générale, les acides inorganiques sont des acides très forts, et les acides organiques des acides faibles. La partie suivante est très importante, car elle fait rentrer beaucoup de mécanismes en jeu, ce n'est pas la partie la plus simple, mais on va essayer de bien poser les choses pour comprendre.

A) Force d'un acide

Quand le **pKa d'un couple acide-base est supérieur à 0 mais inférieur à 7, on a un acide faible** : plus le pKa tendra vers 0, **plus l'acide sera fort, et donc plus sa base conjuguée sera faible**. Cet **acide faible sera partiellement dissocié** dans l'eau. Quand on a un **acide fort, c'est à dire avec un pKa inférieur à 0**, celui-ci **sera totalement dissocié** dans l'eau.

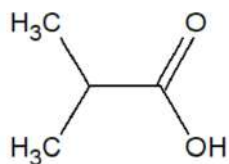


Pour savoir si un acide sera fort, il faut regarder sa base : **plus la base conjuguée d'un acide sera stable, plus l'acide sera fort** : c'est logique, si l'acide peut aboutir à une forme très stable (la base), alors il le fera.

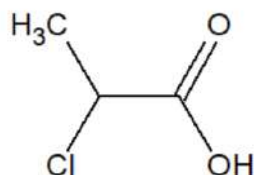
Exercice : qui est l'acide le plus fort ?

N° 1 :

Molécule A

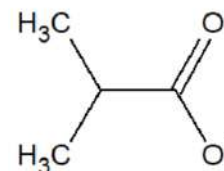


Molécule B

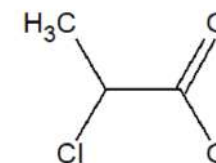


Avant de spoiler la réponse, je vais vous montrer comment raisonner pour ce genre d'exercice. **Premièrement, on dessine la base conjuguée des deux acides.**

Base conjuguée A



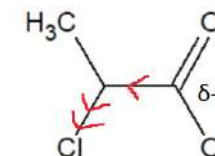
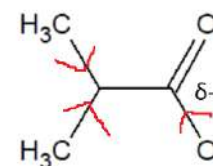
Base conjuguée B



Ici, notre carboxylate (base conjuguée d'un acide carboxylique), est surchargé en électrons, donc on regarde quels sont les effets inductifs / mésomères mis en jeu et ayant un rôle dans la stabilité :

→ **Molécule A** : les deux **carbonnes** de gauches vont avoir tendance à donner leur électrons par un **effet inductif donneur**, ce qui va surcharger le carbone fonctionnel en électrons.

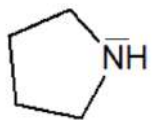
→ **Molécule B** : ici on a un **Chlore, très électronégatif, il va attirer les électrons** du carbone fonctionnel, et donc le décharger en électrons, on va donc avoir une forme un peu plus stabilisée.



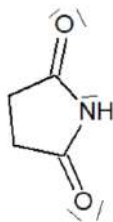
Donc la molécule **la plus stable est la molécule B**.

N° 2 : Même exercice, avec la même logique

Molécule A

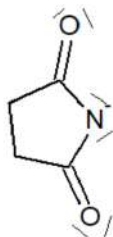


Molécule B



Réponse :

1) On commence par dessiner les bases conjuguées de ces molécules.



2) On analyse les mécanismes entrant en jeu dans la stabilisation de cette molécule. Dans la molécule A, les DNLs n'ont aucun moyen de se délocaliser. Cette base n'a pas de mécanisme majeurs de stabilité. En revanche dans la **molécule B**, on peut observer une **conjugaison $\pi - \sigma - n$** , et donc une délocalisation des DNLs, aussi bien en haut qu'en bas, ce qui fait que la charge négative est partagée sur la molécule, la rendant plus stable.



Donc on peut conclure que la molécule la plus stable est la molécule B.

B) Force d'une base

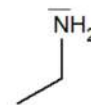
Une base sera dite **faible** quand son pKa sera compris entre 7 et 14. Elle sera **partiellement dissociée** dans l'eau.

Une base sera dite **forte** quand son pKa sera supérieur à 14. Elle sera **totale** dissociée dans l'eau.

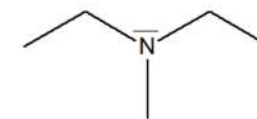
De la même manière, pour déterminer à quel point une base sera forte, on va regarder les effets électroniques. **Une base est en surcharge d'électrons**, et son **acide conjugué sera déficient en électrons** : ainsi, **tout apport en électrons de la base, la rendra d'autant plus forte** car elle va chercher à se stabiliser par la captation d'un proton.

Exercice N° 1 :

Molécule A



Molécule B



Au niveau de la **molécule A**, on a un **seul effet inductif donneur** sur l'amine, il va être peu surchargé en électrons.

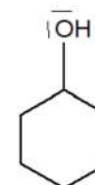
Au niveau de la **molécule B**, on a **3 effets inductifs donneurs** : le DNL est surchargé en électrons.

La molécule B sera donc beaucoup plus basique.

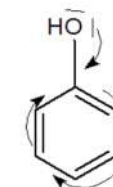
De plus, pour regarder si une base est forte, on regarde la disponibilité du doublet d'électrons.

Exercice N° 2 :

Molécule A



Molécule B



Au niveau de la **molécule A**, le DNL de l'OH est fixé, il ne bouge pas. Il est bien disponible pour capter un proton.

Au niveau de la **molécule B**, on a un effet mésomère, ce qui fait que la base est assez stable, et le DNL est peu disponible, car il se délocalise.

La molécule A sera donc la plus basique.

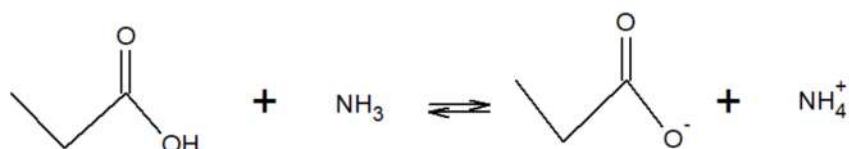
III. Réactions acido-basiques



Dans ces réactions, on va avoir une base qui va arracher un proton à l'acide. Cette réaction ne peut se dérouler que si $pK_{a_{acide}} < pK_{a_{base}}$. De plus, pour avoir un équilibre totalement décalé vers la droite, il faut que $\Delta pK_a > 3$. Les réactions acido-basiques sont **sous contrôle thermodynamique**, et sont donc **toujours renversables**.

Maintenant, on va voir comment déterminer si une réaction acide-base est possible, et si elle est totale.

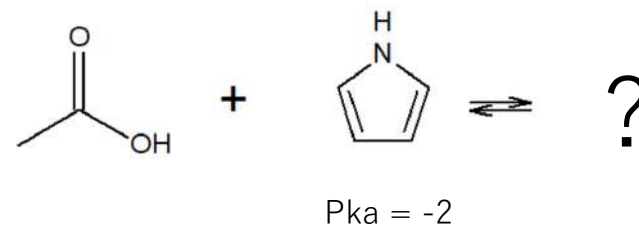
Exemple 1 : cette réaction est-elle possible ? Si oui, est-elle totale ?



M. Nerraxe

Déjà, il faut identifier qui est l'acide, et qui est la base. Ici, c'est évident : on se rappelle des pKa, et on retrouve qui est qui. Ici, $pK_{a_{acide\ carboxylique}} < pK_{a_{amine}}$. Donc cette réaction est possible ! De plus, $\Delta pK_a > 3$. Donc la réaction est totale.

Exemple 2 : même question.



On sait qu'ici, l'acide carboxylique, qui jouera forcément le rôle d'un acide (*logique*), aura un pKa d'environ 4-5. La pyrrole « devrait » jouer le rôle de base, mais son pKa est de -2, donc on a $pK_{a_{acide}} > pK_{a_{base}}$. Ça n'a pas de sens, donc cette réaction ne se produit pas, car elle n'est pas possible.

Et voilà, c'est enfin terminé pour ce cours, assez cool et pas trop compliqué quand on a bien compris. Dédicaces à tout le OTGang, sans qui les séances tutorats du mardi soir aurait été beaucoup trop sérieuses. Dédicace à Thomas, qui m'a hébergé et sans qui la BU Valrose n'aurait pas été la même. Dédicace aussi à Amandine (Dexxter), que j'ai dû supporté tout le S2, mais que j'aime quand même. Et enfin, dédicace aussi à mes marraines, qui liront jamais cette fiche mais qui m'ont apporté de précieux conseils, et soutenu pendant toute ma P1 (faites le parrainage, c'est important).

