

La réactivité en chimie

I – LES RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

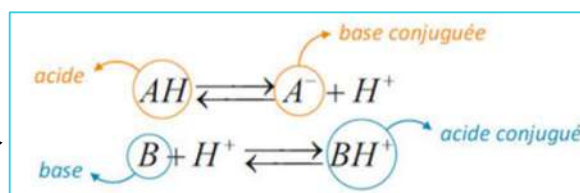
A) DÉFINITIONS

<p>Théorie de Brönsted et Lowry (surtout connue sous le nom de Brönsted)</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <div style="background-color: #f44336; color: white; padding: 2px 5px; border-radius: 3px;">ACIDE</div> <p>Donneur de proton H^+ noté AH</p> <div style="border: 1px dashed black; padding: 5px; margin-top: 5px;"> <p><u>Exemple</u> : acide nitrique HNO_3</p> $HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H^+$ </div> </div> <div style="text-align: center;"> <div style="background-color: #8bc34a; color: white; padding: 2px 5px; border-radius: 3px;">BASE</div> <p>Accepteur de proton H^+ noté B</p> <div style="border: 1px dashed black; padding: 5px; margin-top: 5px;"> <p><u>Exemple</u> : ammoniac NH_3</p> $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ </div> </div> </div> <p>○ Ici : 2 exemples d'acides forts</p> <p>L'acide nitrique HNO_3 va libérer un proton H^+ qui sera par la suite récupéré par NH_3 pour donner NH_4^+</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Ils vont alors former le couple : AH donne H^+ et une base B accepteur de ce proton H^+. ■ La notion d'acidité au sens de Brönsted et Lowry est donc un échange de proton.
<p>Théorie de Lewis Elle inclut la théorie de Brönsted mais va un peu plus loin.</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <div style="background-color: #00bcd4; color: white; padding: 2px 5px; border-radius: 3px;">ACIDE</div> <p>Accepteur de doublet</p> <div style="border: 1px dashed black; padding: 5px; margin-top: 5px;"> <p><u>Exemple</u> : chlorure d'aluminium</p> $AlCl_3$ Orbitale vacante susceptible d'accepter un doublet </div> </div> <div style="text-align: center;"> <div style="background-color: #ff9800; color: white; padding: 2px 5px; border-radius: 3px;">BASE</div> <p>Donneur de doublet</p> <div style="border: 1px dashed black; padding: 5px; margin-top: 5px;"> <p><u>Exemple</u> : l'ion hydroxyle</p> OH^- Doublet susceptible de réagir avec une orbitale vacante </div> </div> </div> <p>○ Exemple : $AlCl_3$ a une case vacante, il va pouvoir accepter un doublet</p> <p>Tandis que HO^- va pouvoir donner un doublet et réagir avec une orbitale vacante ou piéger un proton.</p>

Cette notion d'acidité et de basicité fait intervenir des couples : **acide/base conjugué**

On a alors systématiquement le couple : **AH/A⁻** et **BH⁺/B**

Ces couples sont liés par un équilibre formel :



En fonction du sens de la réaction, on a donc soit la base, soit l'acide. Ce sens dépendra de la nature du composé.

Espèce	Rôle	Stabilisé par...	Augmente...	Equation
ACIDE	céder un proton	Tout élément capable de stabiliser la base conjuguée A⁻ de l'acide AH va permettre de déplacer l'équilibre vers la droite et de libérer un proton	l'acidité (la force) de l'acide.	$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$
BASE	capter un proton	Une base est une espèce neutre ou chargée négativement , tous les effets électroniques qui auront tendance à enrichir le doublet électroniques	la basicité du composé	$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$

➤ Ainsi, plus la base conjuguée sera stable, plus la réaction sera déplacée vers la droite, plus l'acide sera fort !

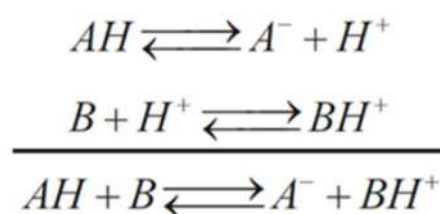
- Pour les acides organiques, on aura donc des phénomènes (effets électroniques mésomères ou inductifs) qui vont stabiliser la base conjuguée.
- Plus on aura un doublet électronique riche en électron, plus il sera disponible pour capter des H⁺ et plus on aura tendance à déplacer l'équilibre vers la droite et augmenter la force de la base

Récap du love :

- **Acide fort** : la base conjuguée est stabilisée par effets électroniques, plus elle sera stable, plus on sera acide
- **Base forte** : la base va recevoir des effets électroniques qui vont renforcer son doublet disponible pour aller chercher un proton

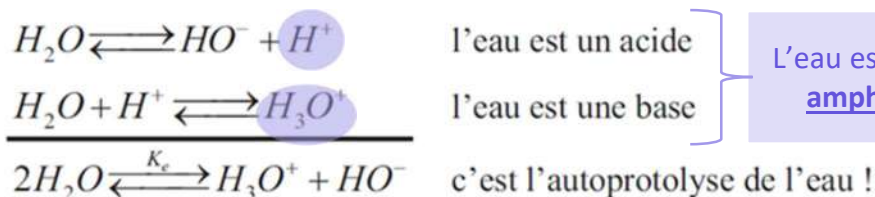
B) LES RÉACTIONS ACIDOBASIQUE

♥ **Réaction acidobasique** : transferts de protons entre 2 couples acide-base. L'acide AH libère un proton qui est ensuite capté par la base B.



Un proton sous forme **H⁺ tout seul**, ça n'existe pas dans la nature. Le proton est toujours un élément hydraté, il va donc toujours réagir avec l'eau.

→ On obtient cet équilibre-là :



L'eau est une espèce **amphotère** +++

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14} \text{ et } pK_e = -\log(K_e) = -\log(10^{-14}) = 14$$

On a en permanence dans l'eau cet équilibre **d'autoprotolyse de l'eau**. Cependant il est très faiblement déplacé car la **forme principale que l'on retrouve est H_2O** , mais on va retrouver des traces de H_3O^+ et HO^- .

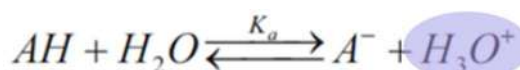
Cet équilibre sera en revanche déplacé lorsqu'on mettra des acides ou des bases dans l'eau.

A tout équilibre correspond une constante d'équilibre

→ **K_e** : constante d'équilibre de l'eau

C) DISSOCIATION D'UN ACIDE DANS L'EAU

Dans l'eau un acide va se dissocier :



L'acide libère un proton

L'eau se comporte comme une base : elle capte le proton libéré

Forme hydratée d'un proton

Par soucis de simplification, on écrit souvent ceci :



↳ Dans l'eau ce n'est jamais vrai ! On n'a pas de proton « qui se promène tout seul » on a systématiquement un **ion H_3O^+** (oxonium).

Cette réaction équilibrée est régie par un équilibre : **la constante d'acidité K_a** qui peut être déterminée expérimentalement en mesurant les concentrations à l'équilibre.

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$$

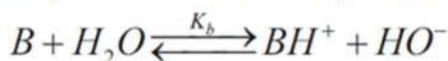
On utilise généralement le logarithme de $K_a \rightarrow pK_a$

La valeur du **pKa** va nous donner la **force des acides et des bases** puisqu'elle va nous indiquer si l'équilibre est fortement (ou non) déplacé vers droite.

$$pK_a = -\log K_a$$

D) PROTONATION D'UNE BASE DANS L'EAU

Dans le cas d'une base, l'eau se comporte comme un acide (elle cède un proton) :



La base va se protoner et capter le proton de l'eau

L'eau se comporte comme un acide : elle cède un proton

➡ C'est la formation d' H_3O^+ ou de HO^- qui va conférer l'acidité ou la basicité au milieu.

la constante de cet équilibre est appelée **constante de basicité K_b** . Elle peut être déterminée expérimentalement en mesurant les concentrations à l'équilibre.

$$K_b = \frac{[BH^+]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}}$$

On utilise généralement le logarithme décimal de cette constante :

$$pK_b = -\log K_b$$

$$pK_a + pK_b = pK_e = 14$$

On a donc une relation (toujours valable dans l'eau) entre les 2 expressions

E) DÉFINITION ET ÉCHELLE DE pH

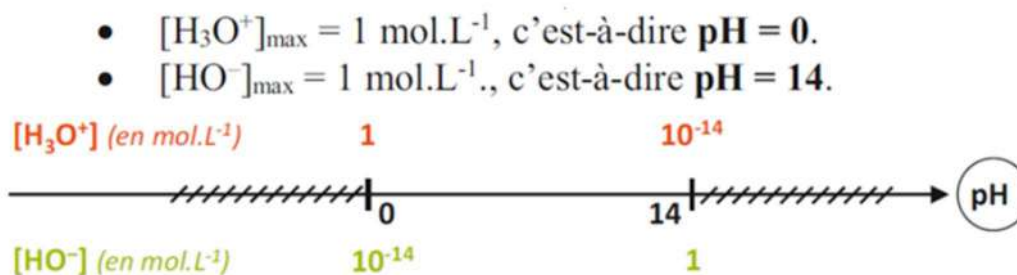
Le pH renseigne sur la concentration en ions oxonium/ hydronium (H_3O^+) dans une solution.

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

Eau pure	pH = 7	$[H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e = 10^{-14} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
Milieu acide	pH < 7	$[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
Milieu basique	pH > 7	$[HO^-] > 10^{-7}$ donc $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

↳ L'eau pure (aussi appelée eau neutre), c'est aussi à peu près le pH physiologique de 7.

L'échelle suivante est **uniquement valable dans l'eau**, pas dans les solvants organiques (on aura d'autres échelles de pH) :



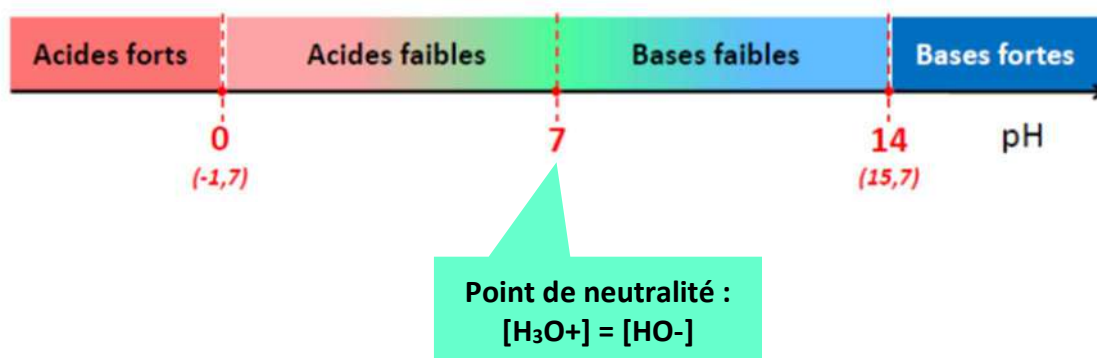
On fait toujours des approximations pour simplifier les équations. En effet, on considère qu'on travaille toujours en **milieu dilué**. C'est-à-dire que la concentration de l'acide ou la base sera toujours **bien inférieure** à celle du solvant (l'eau).

ex : on peut établir des échelles de pH dans d'autres solvants comme le DMSO, elle ne sera plus du tout de 1 à 14.

A partir de cette échelle, on va pouvoir définir la **force d'un acide** par la **valeur de son pKa**.

- Plus le pKa d'un couple est faible, plus l'acide est fort (base conjuguée faible)
- Plus le pKa d'un couple est fort, plus l'acide est faible (base conjuguée forte)

C'est une question d'équilibre, si le **pKa est faible, le Ka est grand**, l'équilibre est forcément déplacé vers la droite, et inversement.



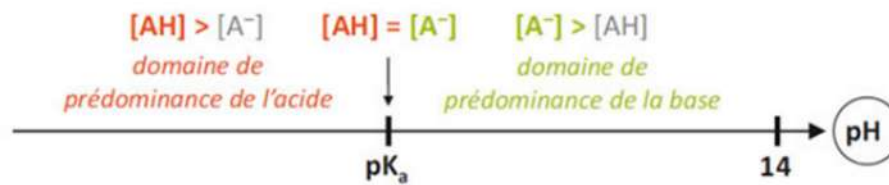
- Dans le cas d'un **acide fort**, lorsque celui-ci est totalement dissocié dans l'eau on n'a plus du tout cette situation d'équilibre (avec une double flèche qui indique la réversibilité) mais on obtient ceci : l'équilibre est totalement déplacé vers la droite.
$$\text{AH} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$$
- Par contre pour les **acides faibles**, on conserve cette notion d'équilibre et donc on garde la double flèche.

Il se passe la même chose pour les bases.

Au-dessus de pH = 14, on a plus d'équilibre, la base est trop forte elle va forcément capter le proton.

Acide	Fort	Totalement dissocié dans l'eau	pKa < 0 Ka > 1
	Faible	Partiellement dissocié dans l'eau	0 < pKa < 7 $10^{-7} < \text{Ka} < 1$
Base	Faible	Partiellement dissocié dans l'eau	7 < pKa < 14 $10^{-14} < \text{Ka} < 10^{-7}$
	Forte	Totalement dissocié dans l'eau	pKa > 14 Ka < 10^{-14}

➡ L'échelle des pH permet donc de déterminer la nature des espèces rencontrées.

Diagramme de prédominance des espèces :**Relation entre pH et pKa (Henderson – Hasselbalch) :**

Pour un couple acide base AH/A⁻, on peut écrire :

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]} \Leftrightarrow [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[AH]}{[A^-]} \text{ et } pH = -\log[H_3O^+]$$

On en déduit la relation d'Henderson-Hasselbalch :

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

Le pKa définit aussi la frontière entre les domaines d'existence préférentiels des 2 espèces AH et A⁻ (ou BH⁺ et B).

A partir du diagramme + de la relation :

- Si **pH > pKa** alors [A⁻] > [AH] : la **base** prédomine
- Si **pH = pKa** alors [AH] = [A⁻] : il y a autant d'acide que de base
- Si **pH < pKa** alors [AH] > [A⁻] : l'**acide** prédomine

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{pH - pK_a}$$

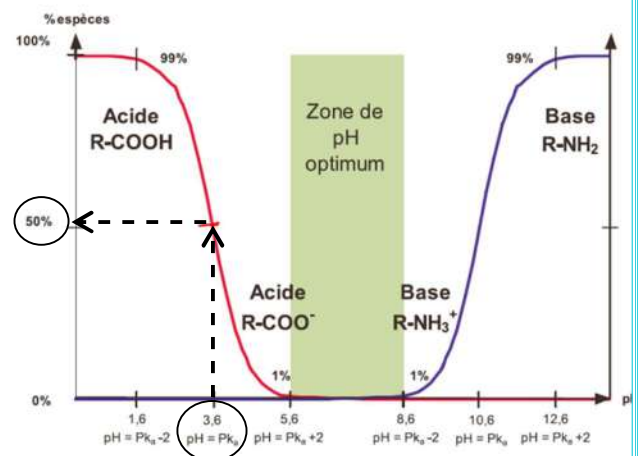
➤ Qu'est-ce que ça donne sur un diagramme ?

Ce graphique donne le pourcentage relatif des espèces.

- Pour un acide de type R-COOH (acide carboxylique) qui est un acide faible.

Lorsque **pH = pKa** (ici le pKa vaut 3,6), on a bien les **2 espèces à la même concentration**.

En se déplaçant on aura augmentation d'une espèce par rapport à l'autre. On a une courbe sigmoïde, et on s'aperçoit que lorsque le pH est > au pKa + 2 unités, il ne reste quasiment plus d'acide, il ne reste **exclusivement** que la base conjuguée R-COO⁻.



- Inversement, si on regarde une base et que l'on se retrouve à **pH = pKa - 2 unités**, on a exclusivement la présence de la forme protonée de la base : BH⁺.

→ **Conclusion** : lorsque le pH est > ou < à **2 unités** du pKa, on est dans une zone avec **exclusivement 1 seule** des 2 espèces +++.

→ Par la mesure des pH, on sera en mesure de déduire la **prédominance** et à quel moment on passe **exclusivement** avec telle ou telle espèce.

→ Table des pKa rencontrés :

Bien sûr vous n'apprenez pas toutes les valeurs des pKa !

Ce qu'il faut retenir c'est que :

- On a des pKa très forts pour les **acides inorganiques** = **acides forts**.

Ex : l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique sont des acides forts.

- Du côté des acides **organiques**, on a des pKa plus faibles.
- On peut éventuellement considérer le $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ et le $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ comme des acides forts, en effet, leur pKa se rapproche de zéro.
- En revanche, tous les autres acides organiques sont plutôt des acides faibles.

Table de pKa des espèces organiques

Acides inorga	pKa	Acides Orga	pKa
H-I	-9	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	0
H-Br	-8	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	0,2
H-Cl	-7	HCO_2H	3,8
H-HSO_4	-3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	4,2
H-NO_3	-1,5	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4,8
H-SO_4^-	2	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH-H}$	9
$\text{H-H}_2\text{PO}_4$	2,2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10
H-F	3,2	$\text{NO}_2\text{CH}_2\text{-H}$	10,2
H-HCO_3	3,9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	10,6
H-HS	7,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	15,9
H-CN	9,2	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{-H}$	20
H-NH_3^+	9,2	$\text{HC}\equiv\text{C-H}$	26
H-OH	15,7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-H}$	41
H-NH ₂	33	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-H}$	50

Mini récap :

Acide fort	<u>I</u> norganique
Acide faible	Organique

De façon générale, on aura les espèces de types **R-COOH** (ou R est un groupement alkyl = avec des carbones) qui sont des acides organiques faibles, leur **pKa oscillera entre 4 et 5 ++++**, ce sont des **acides carboxyliques**.

En bas du tableau on retrouve des **bases fortes** comme : **H-O⁻** (du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$) et **H-NH₂** (l'**ammoniac**) et des bases un peu plus faibles.

↳ Cependant, ce qui est important de noter c'est que parmi les espèces **organiques** on peut retrouver des **espèces très basiques** ++ avec des pKa très élevés.

Le pKa, comme vous pouvez le constater, va avoir des valeurs qui vont sortir de l'échelle (on a des pKa inférieurs à zéro et supérieur à 14). Par contre, dans l'**eau** le pH varie **UNIQUEMENT** entre **0 et 14**, il n'ira pas au-delà. En effet, c'est l'eau qui détermine les bornes du pH !

- On peut définir les conditions nécessaires au déroulement de la réaction acide-base :

- Le pKa du couple jouant le rôle de **base** doit être **>** au pKa du couple jouant le rôle de l'**acide** = la réaction peut avoir lieu
- Si on veut que la réaction soit totalement déplacée vers la droite (vers la formation des produits), soit **quasi-totale**. La différence entre les deux couples doit être d'au moins **3 unités de pKa** +++.
- **Toutes ces réactions sont renversables !!!! Les réactions acide-base NE sont JAMAIS IRREVERSIBLES !!**
L'équilibre peut être très déplacé, mais on peut toujours revenir en arrière.
- Elles ne sont pas sous contrôle **cinétique**, simplement sous un contrôle **thermodynamique**.

- Pour estimer la faisabilité d'une réaction acide-base, il faudra donc :
 - Et savoir **estimer la force relative** des acides et des bases
 - **Connaître le pKa** des acides et des bases les plus courants !

Ça c'est par <3 les boss, vraiment ++++


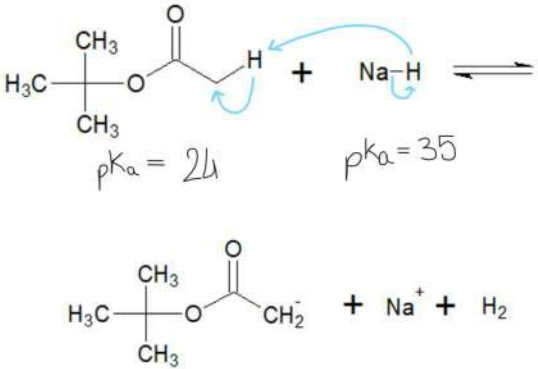
Espèce		pKa
Acide	Acide carboxylique R-COOH	4 – 5
Base	Ammoniac NH₃	9
	Ion hydroxyle HO⁻	15



♥ **Amphotère** : espèce pouvant jouer à la fois le rôle de base et d'acide (ex : l'eau)

○ Quelques exemples :

<p> $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \quad \text{pKa} = 4 - 5$ $+ \quad \text{NH}_3 \quad \text{pKa} = 9$ $\rightleftharpoons \quad \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$ </p>	<ul style="list-style-type: none"> ♦ On a ici un acide carboxylique dont le pKa varie entre 4 et 5, et l'ammoniac, qui lorsqu'il joue le rôle de base a un pKa = 9. ♦ L'espèce R-COOH ne peut jouer QUE le rôle d'acide ! ♦ L'eau est certes amphotère... mais pas l'acide carboxylique, lui est seulement acide ! ♦ Ainsi, pKa base > pKa acide, la réaction est possible. ♦ Si on fait la différence des pKa : $9 - 5 = 4 > 3$ ♦ La réaction est largement déplacée vers la droite. ♦ On aura donc non-pas un véritable équilibre, mais une réaction casi-totale.
<p> $\text{Pyrrole} \quad \text{pKa} = -2$ $+ \quad \text{CH}_3\text{COOH} \quad \text{acide}$ </p>	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Quand on a un acide carboxylique = pas le choix, ce sera forcément un acide ! ♦ Pour notre base le pKa est de -2 (information donnée) ♦ Ainsi pKa base < pKa acide (4 – 5) → La réaction est IMPOSSIBLE !
<p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^- \quad \text{base : pKa} = 6.6$ $+ \quad \text{NH}_3 \quad \text{pKa} = 33$ </p>	<ul style="list-style-type: none"> ♦ On sait que pKa (NH₃) = 9 ♦ En effet c'est valable pour le couple : $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ ♦ ATTENTION : ici le pKa est de 33 ! ♦ On est donc pas dans le même couple ♦ NH₃ est un composé amphotère, il peut être acide ou base, ici on est dans le cas où NH₃ se comporte comme un acide très faible : $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_2^-$ ♦ A partir de ces 2 composés, si on cherche l'acide et la base, même sans connaissance du pKa de NH₃, on constate tout de même que le composé de gauche ne peut pas donner d'H⁺ (de proton).

	<ul style="list-style-type: none"> Il possède une forte densité électronique, tout ce qu'il veut c'est récupérer un proton pour avoir SH = c'est forcément notre base. De nouveau le pKa base < pKa acide → La réaction est impossible !
	<ul style="list-style-type: none"> NaH : hydrure de sodium (base forte) NaH ne peut jouer que le rôle de base, ce n'est PAS un composé amphotère La molécule de gauche peut être considérée comme un acide (<i>attention, ce n'est pas un acide carboxylique</i>) pKa base > pKa acide $\Delta pKa > 3$ la réaction est complètement déplacée vers la droite. Un proton sera cédé par la molécule de gauche, qui sera capté par NaH pour former Na+ et H2

Ces réactions sont plutôt appliquées à la chimie organique, elles n'auront pas vraiment lieu dans l'eau, mais le concept est toujours le même.

Et voilààà, fin de cette première partie ! Je vous ai découpé ce cours en plusieurs parties parce qu'il était assez long (libre à vous de tout bosser d'un coup ou de bosser partie par partie)
 Dédis à Assyl parce que cette fille est incroyable (oui vous vous doutez bien que je parle de la tut de pharmaco)
 Dédis à Roberta mon duo sport du lundi
 Dédis à Bastou <3
 Dédis à Nath et ses émojis du futur
 Dédis au cours suivant #lol