
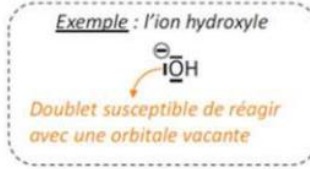


I. Les Réactions Acides/Bases

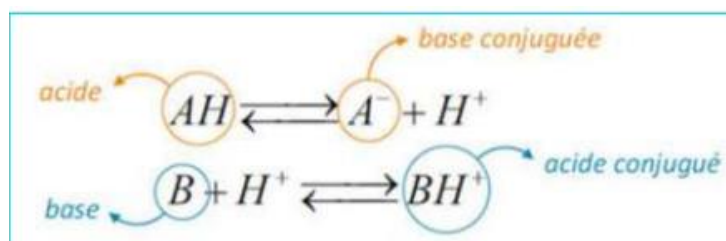
A. DÉFINITIONS

<p>Théorie de Brønsted et Lowry (surtout connue sous le nom de Brønsted)</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>ACIDE Donneur de proton H⁺ noté AH</p> <p><i>Exemple : acide nitrique HNO₃</i> $HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H^+$</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>BASE Accepteur de proton H⁺ noté B</p> <p><i>Exemple : ammoniac NH₃</i> $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$</p> </div> </div> <p>○ Ici : 2 exemples d'acides forts</p> <p>L'acide nitrique HNO₃ va libérer un proton H⁺ qui sera par la suite récupéré par NH₃ pour donner NH₄⁺</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 Brønsted et Lowry est donc un échange de proton.
<p>Théorie de Lewis Elle inclut la théorie de Brønsted mais va un peu plus loin.</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>ACIDE Accepteur de doublet</p> <p><i>Exemple : chlorure d'aluminium</i></p>  <p>Orbitale vacante susceptible d'accepter un doublet</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>BASE Donneur de doublet</p> <p><i>Exemple : l'ion hydroxyle</i></p>  <p>Doublet susceptible de réagir avec une orbitale vacante</p> </div> </div> <p>○ Exemple : AlCl₃ a une case vacante, il va pouvoir accepter un doublet Tandis que HO⁻ va pouvoir donner un doublet et réagir avec une orbitale vacante ou piéger un proton.</p>

La plupart du temps vous aurez des réactions qui utiliseront des acides de Brønsted. Cependant dans certaines réactions, notamment sur aromatique possédant un chlore on peut utiliser l'acide de Lewis AlCl₃ pour retirer le Cl du cycle aromatique.

Lors d'une réaction on fait donc réagir **deux couples d'acide bases**. La notion du couple acide base est donc une notion fondamentale. C'est-à-dire qu'un **acide** aura forcément sa **base conjuguée** (ex : **CH₃COOH/CH₃COO⁻**)

On note systématiquement un couple : **AH/A⁻** et **BH⁺/B** Ces couples sont liés par un équilibre formel.



Donc selon le sens de réaction on produira la base conjuguée ou inversement :

- $AH + B \rightarrow A^- + BH^+$
- $A^- + BH^+ \rightarrow AH + B$

Moment Mnémo :

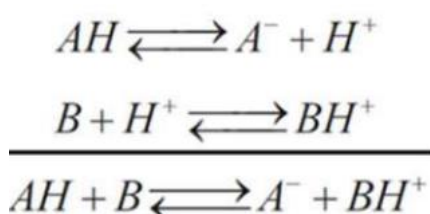
Espèce	Rôle	Stabilisé par	Augmente	Équation
Acide	céder un proton	La base conjuguée est stabilisée par effets électroniques, plus	l'acidité (la force) de l'acide	$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$

Il faut retenir que plus un acide est fort plus sa base conjuguée est faible et inversement.

- 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**.

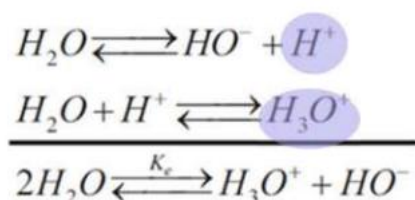
B. LES RÉACTIONS ACIDOBASIQUES

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



Toutes les réactions acidobasiques que vous allez voir cette année se feront en milieu aqueux. Il faut savoir que dans l'eau un H^+ seul ça n'existe PAS ! Le proton sera soit capté par une base soit par de l'eau. On va donc étudier les propriétés acide/base de l'eau :

L'eau peut être un **acide** ou une **base** c'est ce qu'on appelle **une espèce amphotère**.



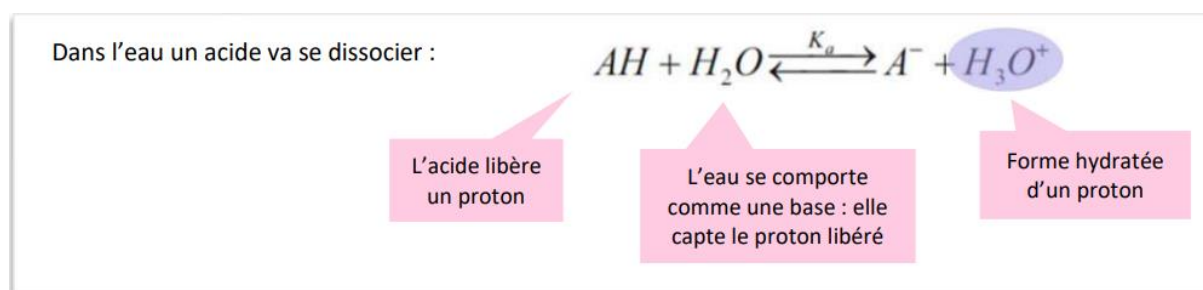
Ce phénomène est appelé **l'autoprotolyse de l'eau**. On peut donc en déterminer deux équations :

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

K_e : constante d'équilibre de l'eau

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 H₂O, mais on va retrouver des traces de H₃O⁺ 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** .

C. LA DISSOCIATION D'UN ACIDE DANS DE L'EAU



Par soucis de simplification, on écrit souvent ceci : $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$

Attention dans l'eau ce n'est jamais vrai ! Un proton ne peut JAMAIS circuler librement dans l'eau et on a systématiquement formation d'un ion H₃O⁺ (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**.

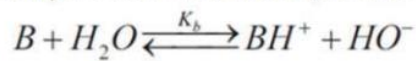
$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$$

Comme les résultats de K_a ne sont pas très intuitif (avec plein de puissance de 10) **on va utiliser le logarithme de K_a qui est le pK_a** . La valeur du pK_a 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 DE 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'H₃O⁺ 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**.

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

Comme pour K_a il est plus intuitif le logarithme de K_b à savoir pK_b :

$$pK_b = -\log K_b$$

On peut alors écrire l'équation suivante en utilisant le pK_a et le pK_b :

$$pK_a + pK_b = pK_e = 14$$

Il faut savoir que si le K_a et K_b se valent d'un point de vue théorique les chimistes utilisent davantage le K_a. Le K_b est donc moins important à savoir que le K_a car beaucoup utilisé ça ne veut pas dire qu'il faut complètement ignorer cette partie !

E. DÉFINITION ET ÉCHELLE DE PH

Le pH renseigne sur la concentration en ions oxonium/ hydronium (H₃O⁺) dans une solution. La formule de calcul du pH est donc :

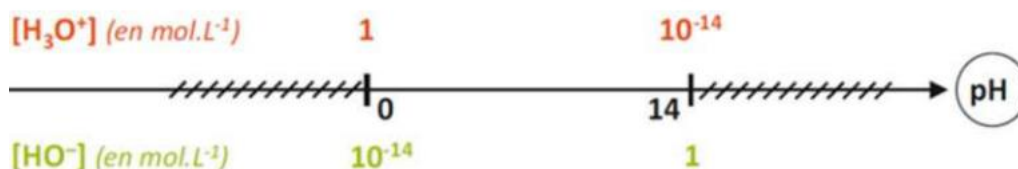
$$pH = -\log[H_3O^+]$$

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.

On peut alors créer **une échelle de pH pour savoir si c'est la forme acide ou basique qui prédomine**. L'échelle suivante est uniquement valable dans l'eau, pas dans les solvants organiques (on aura d'autres échelles de pH). Pour chaque solvant on aura une échelle différente. :

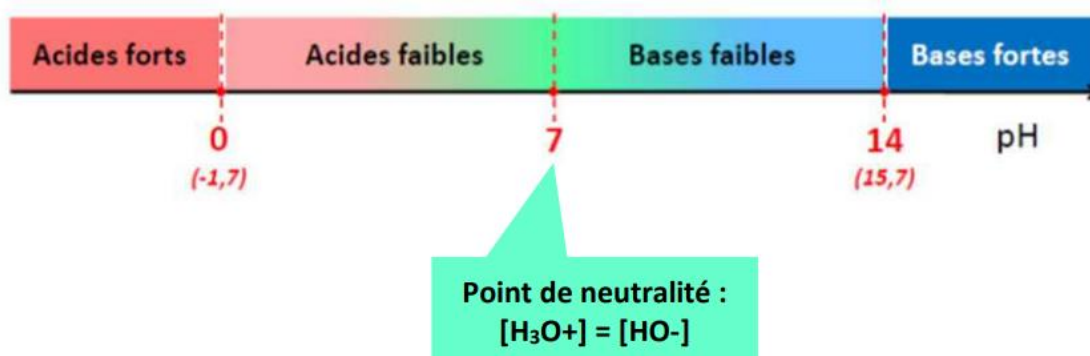
- $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{max}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire **pH = 0**.
- $[\text{HO}^-]_{\text{max}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire **pH = 14**.



Afin de simplifier nos calculs on suppose qu'on est en **milieu diluer**. C'est-à-dire que la **concentration de l'acide ou la base sera toujours bien inférieure à celle du solvant (l'eau)**. 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 (vers la base sur l'échelle)**, 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** car il y a une



flèche simple.

- 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 $\text{pH} = 14$, on a plus d'équilibre, la base est trop forte elle va forcément capter le proton.

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

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 :

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

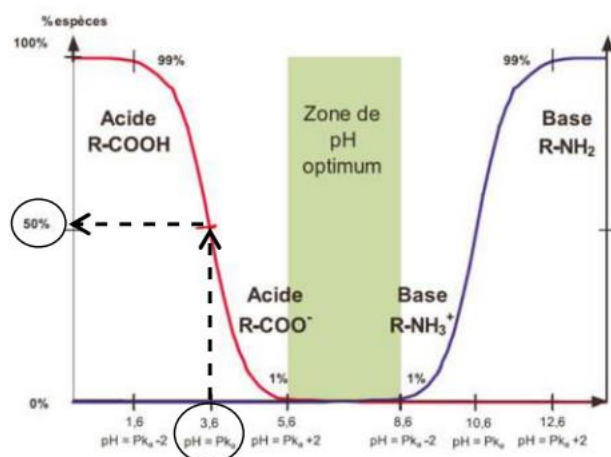
Le pKa définit aussi la frontière entre les domaines d'existence préférentiels des 2 espèces AH et A⁻ (ou BH⁺ et B). A partir du diagramme + de la relation :

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

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

Ça c'est à maîtriser et à connaître par cœur !

Si on utilise un diagramme qu'est-ce que ça donne ?



Ce graphique donne le pourcentage relatif des espèces. Ainsi, pour un acide de type R-COOH (acide carboxylique) qui est un acide faible. Lorsque $pH = pK_a$ (ici le pK_a 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 $> pK_a + 2$ 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 $pH = pK_a - 2$ unités, on a exclusivement la présence de la forme protonée de la base : BH⁺.

En conclusion, lorsque le pH est $>$ ou $<$ à 2 unités du pK_a , on est dans une zone avec exclusivement 1 seule des 2 espèces.

Il faut également savoir qu'avec 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 CH₃SO₃H et le CF₃CO₂H 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	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-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 ₆ 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	HC≡C-H	26
H-OH	15,7	C ₆ H ₅ CH ₂ -H	41
H-NH ₂	33	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -H	50

Moment Récap :

Un acide **faible** est un acide **Organique**

Un acide **fort** est un acide **Inorganique**

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 oscille entre 4 et 5**, ce sont des **acides carboxyliques**.

Si on regarde le bas du tableau on retrouve des **bases fortes comme : H-O-** (du couple H₂O/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**.

Moment Mnémo :

Si jamais en QCM vous voyez une espèce avec un **groupe hydroxyle + ion de type KOH, NaOH Ca(OH)₂** sachez que ce sont des **BASE FORTES !!**

Le pKa, comme vous pouvez le constater, peut 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 :

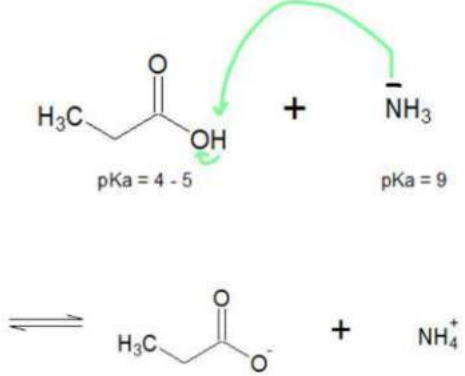
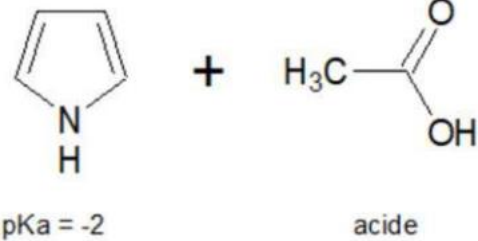
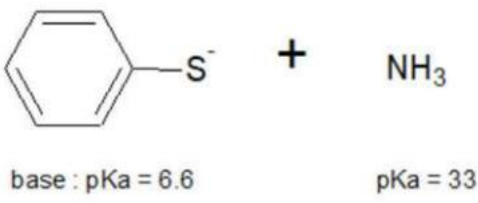
- Le pKa du couple jouant le rôle de **base** doit être **>** au pKa du couple jouant le rôle de **l'acide** = la réaction peut avoir lieu
- Si on veut que la réaction soit totalement déplacée vers la droite (*vers la formation des produits*), soit **quasi-totale**. La différence entre les deux couples doit être d'au moins **3 unités de pKa** +++.
- **Toutes ces réactions sont réversibles !!!! 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**.

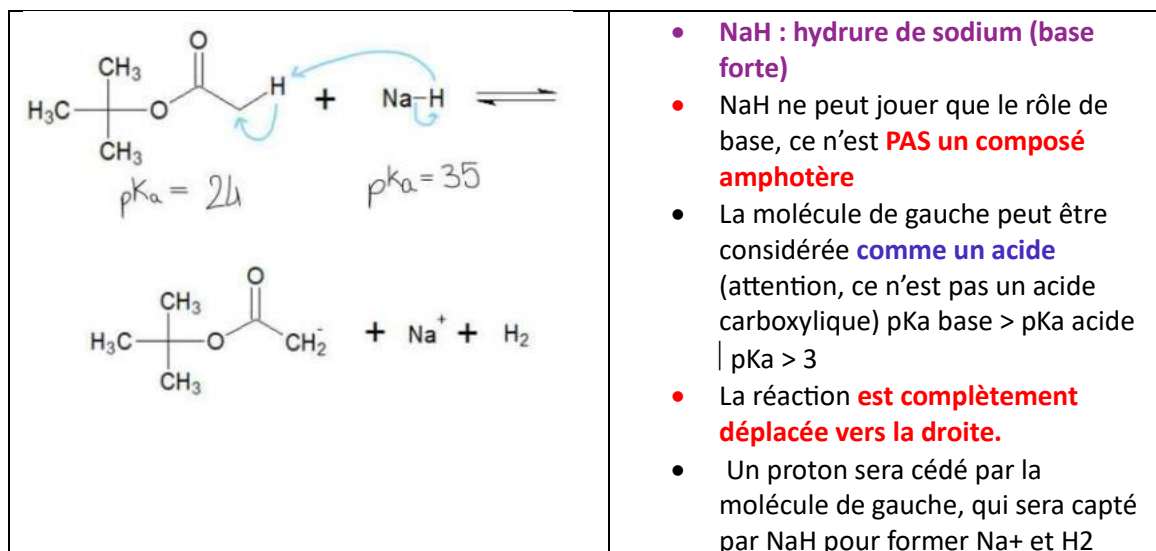
Pour estimer la faisabilité d'une réaction acide-base, il faudra donc :

- ❖ Savoir estimer **la force relative** des acides et des bases
- ❖ **Connaître le pKa** des acides et des bases les plus courants

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

Ai-je besoin de dire que **ça c'est sur le bout des doigts** et que si je vous attrape par le bras pour vous demander le pKa de l'ammoniac au lieu de partir en courant pour appeler la police vous me dites pKa = 9 ?

 <p> $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (pKa = 4 - 5) + NH_3 (pKa = 9) </p> <p> $\rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$ </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 quasi-totale.
 <p> Pyrrole (pKa = -2) + $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ (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> $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ (base : pKa = 6.6) + NH_3 (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). • 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 !



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 voilà c'est la fin de cette (ces) fiche(s). Alors déjà petit conseil pour les apprendre :

Histoire de pas avoir envie de pleurer quand vous allez voir 28 PAGES on commence par les apprendre partie par partie. Une fois que c'est fait vous pouvez regarder l'énorme fiche complète

Dédi à tous ce qui sont venus au Among Us Halloween c'était très drôle et ce qui a commencé par un flop c'est fini en franc succès (selon moi)

Dédi à Joris camarade d'Anglais et aussi passionné de chimie que moi...c'est beau et rare

Dédi à Caméra_Cachée votre CT Geek qui au moment où j'écris à réparer notre CT alors qu'il était sans dessus-dessous.

Dédi au Tut' de S2 qui vous prépare une TTR et même au-delà un semestre de Klité rempli de savoir et de fun !

Dédi encore une fois à vous qui êtes allez au bout de cette fiche, vous pouvez déjà être fier de vous car c'est pas la partie la plus fun de la chimie. Bravo à vous, soyez fier de vous, ne lâchez rien et croyez en vous car je crois en vos capacités ! Vous n'allez en faire qu'une bouchée de cet examen classant !