

Acides - Bases



Coucou les P1, c'est votre tutrice de chimie préférée qui vous parle aka

Ce cours va être assez facile (des révisions pour la plupart d'entre vous) alors je vous demande un maximum de concentration pour l'imprimer dans votre tête rapidement et maîtriser les bases de la chimie ! Lisez-le puis entraînez-vous dessus, je veux un perfect sur les qcm qui portent sur les acides et les bases.

Courage, ne lâchez pas, on croit en vous. Et soyez fier de tenir, peu de personnes y arrivent. Vous êtes courageux.

1) Définitions

Il existe deux définitions de l'acidité : une selon Brönsted et Lowry (le plus souvent juste appelée acidité de Brönsted), et une selon Lewis.

----- Brönsted -----

Un **acide** est une molécule capable de **céder** un proton. $AH \leftrightarrow A^- + H^+$

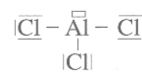
Une **base** est une molécule capable d'**accepter** un proton. $A^- + H^+ \leftrightarrow AH$

L'acido-basicité est donc un échange de protons.

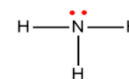
On voit bien que l'acide peut se débarrasser de son proton H^+ tandis que la base peut en acquérir un car est en manque de charge positive = proton.

----- Lewis -----

Un **acide** est une molécule capable d'**accepter** un doublet électronique.



Une **base** est capable de **donner** un doublet électronique.



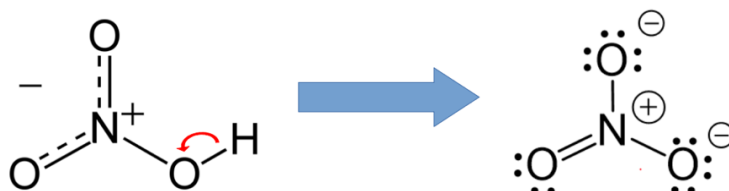
Cette définition rejoint celle de Brönsted mais est plus large et inclus plus de possibilités.

Ici, il faut visualiser : l'acide a une orbitale vacante ainsi peut recevoir un doublet tandis que la base a un excès de doublet électronique non liant donc peut se lier aux alentours.

En pratique, on utilisera l'acidité de Brönsted car c'est la plus facile à manipuler mais il faut aussi connaître et comprendre celle de Lewis pour ne pas être surpris lorsque l'on voit apparaître un $AlCl_3$ en acide dans une réaction.

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

Pour comprendre, Lewis dit qu'un acide accepte un doublet électronique, et c'est ce qu'il se passe quand il cède un proton. *Comment ça se fait ? Qu'est ce qu'il se passe ?* Si on regarde bien, lorsqu'un acide donne un proton, il y a apparition de charges. L'acide donne un proton en récupérant l'électron qui faisait la liaison :



On voit bien ici le déplacement d'électrons de l'hydrogène vers l'oxygène. L'acide récupère un doublet électronique en récupérant les deux électrons qui forment la liaison.

♥ **Rappel** : Une liaison est la **mise en commun d'électrons** afin de compléter la couche de valence des atomes.

On dit que l'acide *accepte* un doublet électronique car il récupère un électron venant de **l'hydrogène** pour former un doublet électronique (doublet électronique = doublet non liant).

!! Relire cette dernière phrase autant qu'il faut pour comprendre, c'est la base de la compréhension du cours !!

Il se passe le mécanisme inverse pour les bases quand on parle de *donneur* de doublet électronique (=DNL). On a un DNL libre qui va réagir avec une case vacante pour former une liaison. Les électrons du DNL vont se répartir pour former la liaison. Un proton (H⁺) possède une case vacante (Structure électronique : 1s⁰), donc la définition de Lewis rejoint bien la définition de Brönsted.

Pour **les réactions**, on va utiliser des couples acide/base. *Qu'est ce que c'est ? Comment ça marche ?*

⇒ Chaque acide vient avec sa base conjuguée et inversement. On va noter un acide et sa base conjuguée AH/A⁻, où AH est l'acide et A⁻ sa base conjuguée. On parle de base conjuguée car c'est la forme de l'acide sans le H⁺, et il est capable de capter un proton.

⇒ On va faire de même pour les bases. On va donc avoir des couples de base/ acide conjugué.

Plus la forme conjuguée sera stable, plus l'équilibre de la réaction de dissociation sera déplacé vers la droite. Plus l'équilibre sera déplacé vers la droite, plus la molécule sera acide (ou basique). On dit qu'un équilibre est **déplacé vers la droite** lorsqu'il est en faveur de la formation des **produits**.

Les effets *mésomères* et *inductifs* vont entrer en jeu pour stabiliser ou non un acide et une base. Pour les bases, on parle DNL libre : plus l'atome est riche en électrons (suite à des effets inductifs ou mésomères) plus le DNL sera disponible et plus la base sera forte.

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

RECAP

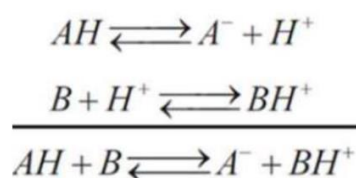
Espèce	Rôle	Stabilisé par	Augmente	Equation
Acide	Céder un proton	La base conjuguée est stabilisée par effets électroniques : plus elle sera stable, plus on sera acide	L'acidité (la force) de l'acide	$AH \leftrightarrow A^- + H^+$
Base	Capter un proton	Tous les effets électroniques ont tendance à enrichir le doublet électronique	La basicité du composé	$B + H^+ \leftrightarrow BH^+$

Si tu arrives à répondre du tac au tac à ces questions, continues le cours, sinon relis le 1 ou 2 fois. Ça ne prend pas énormément de temps et ça sera une base acquise pour performer comme il se doit le jour J. La répétition est à la base de l'apprentissage !

- ⇒ *Qu'est ce qu'un acide selon Brönsted ? Et une base ?*
- ⇒ *En quoi les définitions de Lewis rejoignent celles de Brönsted ?*
- ⇒ *Si la forme conjuguée est stable, qu'est ce que ça favorise ?*
- ⇒ *« Plus un acide est fort, plus ... »*

2) Principes de réaction acido-basique

Lorsqu'on parle d'une réaction acido-basique on va en fait parler d'un échange de **proton** entre un acide et une base. On va donc mettre en jeu deux couples :



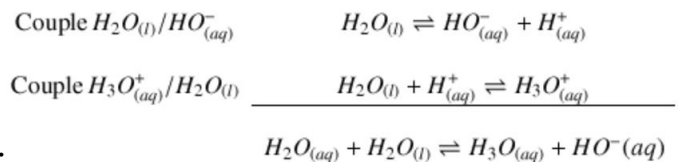
Il n'y a jamais de proton libre dans le milieu. On arrange donc les couples acide/base afin qu'il n'y ait pas d'étape intermédiaire.

L'échange se fait directement entre l'acide et la base sans étape de libération transitoire du H^+ dans le milieu.

Toutes ces réactions se font en milieu aqueux. Donc même s'il n'y a pas d'échange entre une base et un acide, on va interagir **avec l'eau**.

a) La protolyse de l'eau

L'eau peut être soit un acide soit une base. On appelle ça un composé **amphotère** +++. L'eau peut donc être un acide dans le couple H_2O/OH^- ou une base dans le couple H_3O^+/H_2O .



On forme une équation bilan de réaction :

Cette réaction se fait naturellement et spontanément dans l'eau tout le temps. On peut calculer l'**équilibre** de la réaction afin de quantifier la quantité d' H_3O^+ et d' HO^- présents dans l'eau. On va utiliser la constante d'équilibre **K_e** .

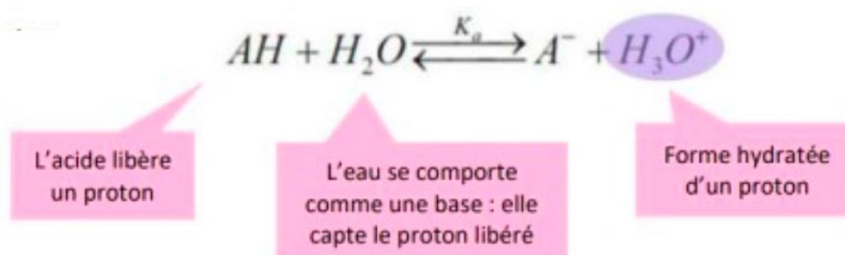
$$\boxed{K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14}} \text{ et } pK_e = -\log(K_e) = -\log(10^{-14}) = 14$$

Cet équilibre sera déplacé lorsque l'on mettra des acides ou des bases dans l'eau.

Il est à connaître en médecine mais on ne vous demandera pas de le calculer ni de l'utiliser. En pratique il permet de prendre en considération l'équilibre naturel OH^-/H_3O^+ afin de connaître les concentrations exactes d'acide ou de base.

b) Dissociation des acides dans l'eau

Comme l'eau, chaque acide à sa constante d'équilibre de dissociation, appelée **K_a** . On va pouvoir faire l'équation de dissociation d'un acide dans l'eau :



Pour simplifier, on ne prend pas en compte le K_e . Les demi-équations de dissociation des acides sont souvent utilisées à la place de la véritable équation de dissociation de l'acide dans l'eau, mais on considère toujours que l'on est en milieu aqueux *s'il n'y a pas mention du contraire*.

Vous verrez donc souvent ceci : $AH \leftrightarrow A^- + H^+$

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 H_3O^+ (oxonium).

De la même manière que le K_e , le K_a peut être calculé en fonction des concentrations des composés :

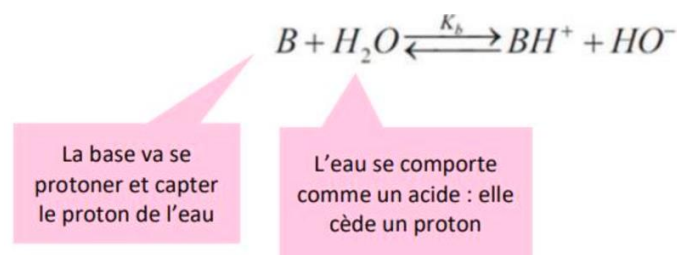
$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$$

Et de la même manière que le pK_e , on a le $pK_a = -\log(K_a)$.

Cette valeur va nous permettre d'évaluer la force d'un acide. Il traduit la valeur de K_a pour laquelle les concentrations sont **à l'équilibre**. On va donc savoir si la réaction est déplacée ou non.

c) Protonation d'une base dans l'eau

De la même manière qu'un acide se dissout dans l'eau, une base va se protoner, c'est-à-dire capter un proton provenant de l'eau.



On va donc pouvoir écrire la constante d'équilibre de cette réaction qui sera le K_b :

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

Nous allons donc pouvoir calculer le $pK_b = -\log(K_b)$.

On va pouvoir relier tout ce qu'on vient de voir en une seule formule puisque tout se passe dans l'eau. Cette formule ne marche que pour un **même** couple acide/base conjuguée ou base/acide conjugué.

$$\heartsuit \quad pK_a + pK_b = pK_e = 14$$

Petite question pour voir si tu suis bien : quelle valeur permet d'évaluer la force d'un acide ?

3) Echelle de pH

Le pH renseigne sur la concentration en ions oxonium/ hydronium (H_3O^+) dans une solution. La formule de calcul du pH est : $pH = -\log [H_3O^+]$

⇒ Dans l'eau pure, il y a autant de H_3O^+ que de HO^- donc :

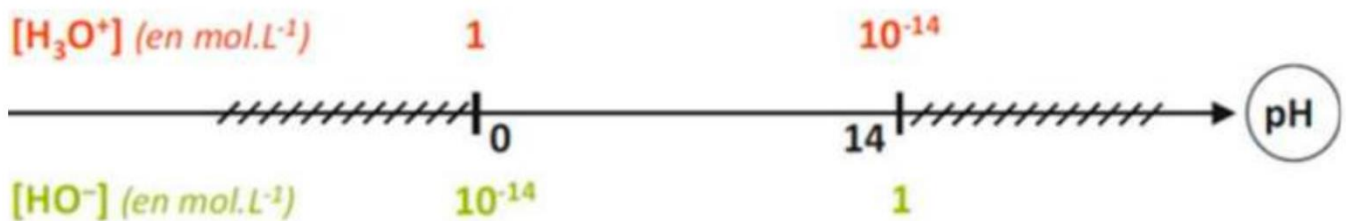
$$[H_3O^+] \times [HO^-] = K_e = 10^{-14} \quad \square \quad [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } pH = 7$$

⇒ En milieu acide : $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $pH < 7$

⇒ En milieu basique : $[HO^-] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $pH > 7$

On peut alors créer une échelle de pH. Elle va nous servir à savoir si nos acides et bases seront sous forme protonées ou non.

- $[H_3O^+]_{\max} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire $pH = 0$.
- $[HO^-]_{\max} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire $pH = 14$.



Afin de simplifier nos calculs on suppose qu'on est 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).

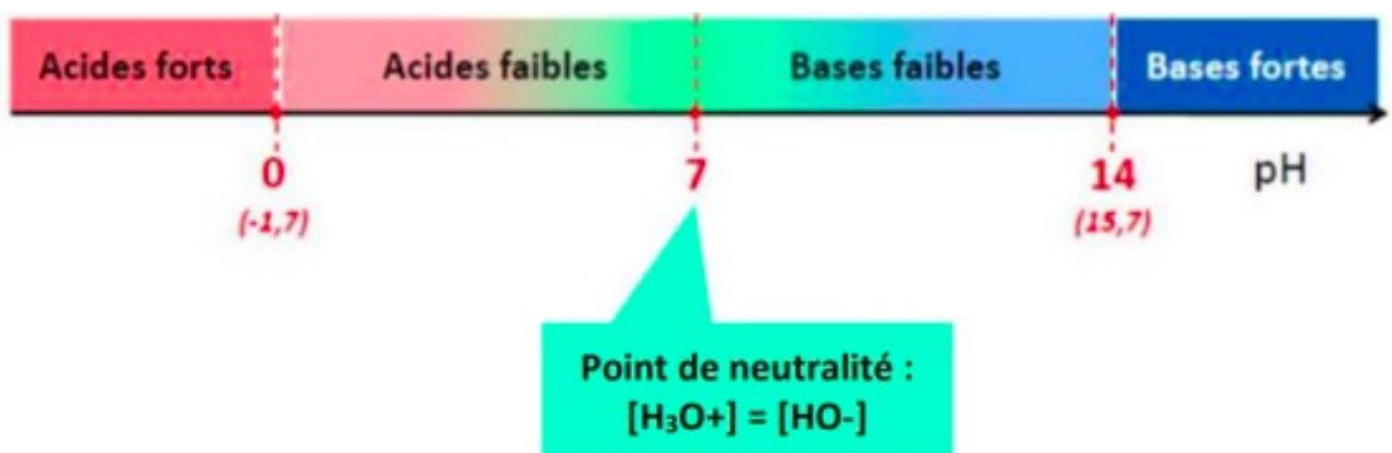
On a ici une droite de pH qui prends les valeurs minimales et maximales de pH dans l'eau. Ces valeurs changent en fonction du solvant. Sur cette droite on va ensuite placer nos composés tels que leur $pK_a = pH$. Le pK_a est en fait la valeur limite de pH du milieu à laquelle les acides vont libérer leur proton et les bases en capter un. Grâce à cette échelle de pH, on pourra donc voir sous quelle forme (protonée ou non) notre composé est en fonction de l'acidité du milieu.

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.



⇒ Un acide fort se dissocie totalement dans l'eau ($pK_a < 0$),

⇒ Un acide faible est partiellement dissocié dans l'eau (pK_a de 0 à 7)

⇒ Une base faible se dissocie partiellement dans l'eau (pK_a de 7 à 14),

⇒ Une base forte se dissocie totalement dans l'eau ($pK_a > 14$)

Dans le cas d'acides forts, l'équilibre de la réaction est **totalemment** déplacé vers la droite. Dans l'eau, l'acide va donc forcément libérer un proton. Lorsque l'on va écrire la réaction, on va utiliser une simple flèche : $AH \rightarrow A^- + H^+$ La réaction est irréversible et spontanée. C'est la même chose pour les bases fortes.

Pour les acides faibles et les bases faibles, on va utiliser une double flèche, car l'équilibre de la réaction est situé à un pH atteignable dans l'eau, et l'acide (respectivement la base) ne sera donc pas totalement dissociée (respectivement protonée).

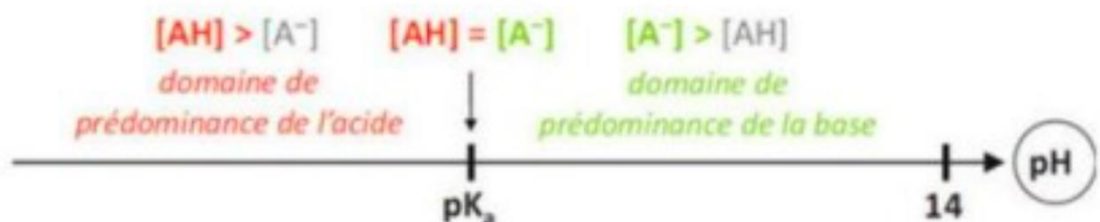
Recap à maîtriser par ♥

Acide	F ort	Totalement dissocié dans l'eau	pKa < 0 Ka > 1
	F aible	Partiellement dissocié dans l'eau	0 < pKa < 7 10 ⁻⁷ < Ka < 0
Base	F aible	Partiellement dissocié dans l'eau	7 < pKa < 14 10 ⁻¹⁴ < Ka < 10 ⁻⁷
	F orte	Totalement dissocié dans l'eau	pKa > 14 Ka < 10 ⁻¹⁴

On peut donc en déduire que le pKa définit des domaines d'existence préférentiels des deux espèces. On peut définir un diagramme de prédominance.

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

Diagramme de prédominance des espèces :



Relation entre pH et pKa (Henderson – Hasselbalch) :

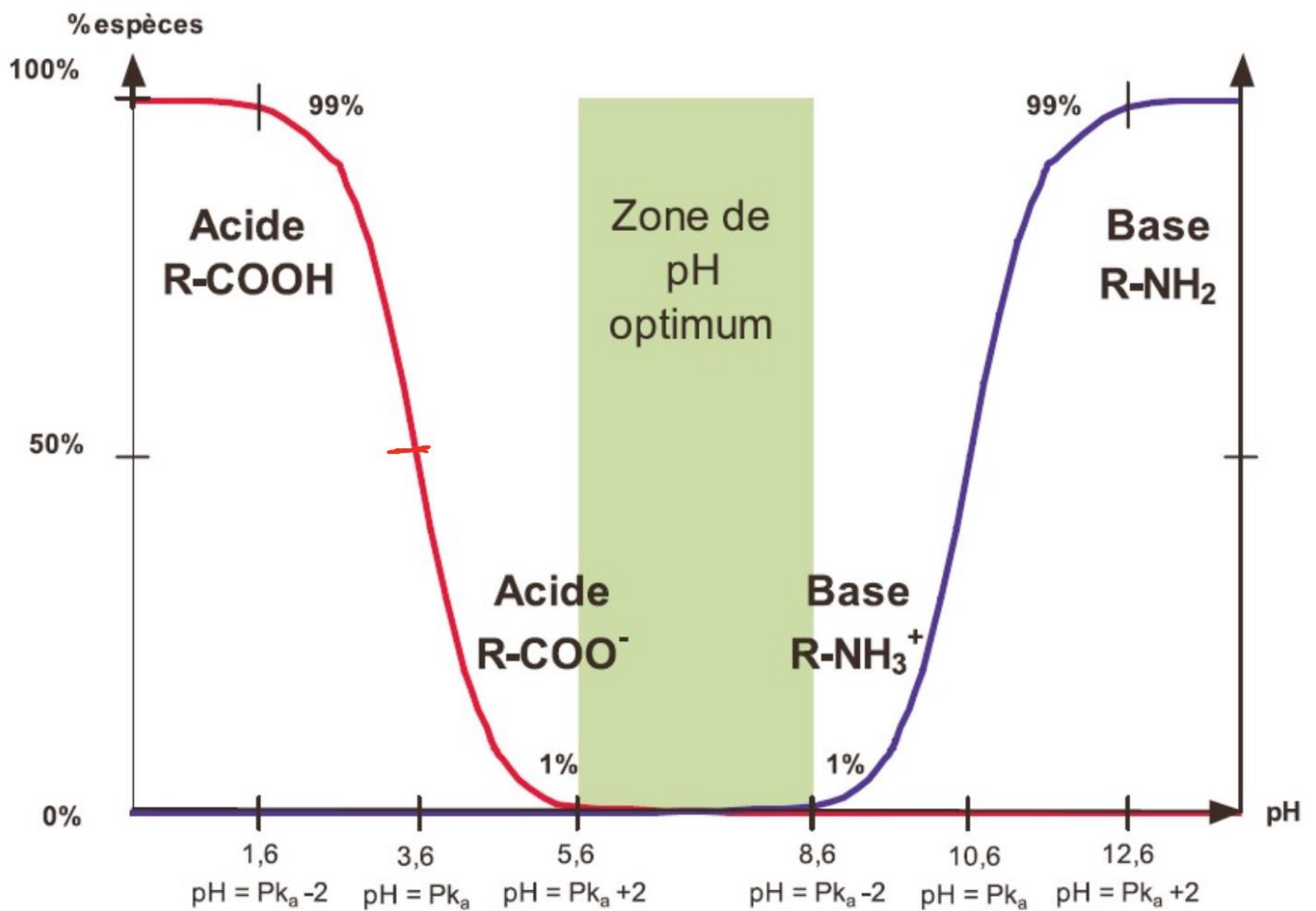
Pour un couple acide base AH/A⁻, on peut écrire :

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

On en déduit la relation d'Henderson-Hasselbalch :

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

A partir de cette relation, on peut dessiner un diagramme de concentration relative des formes acides ou basiques d'un composé en fonction du pH :



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

(pas super important mais le prof en parle)

Ce qu'il faut bien cerner c'est : **lorsque le pH est $>$ ou $<$ à 2 unités du pK_a , on est dans une zone avec exclusivement 1 seule des 2 espèces.**

Avec tout ça, on peut faire une classification des acides selon leur force :

<i>Acides inorga</i>	<i>pKa</i>	<i>Acides Orga</i>	<i>pKa</i>
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 ₄ ⁻	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 ₂ H ₅ SH	10,6
H-HS	7,0	C ₂ 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 CH ₂ -H	50

Pas nécessaire d'apprendre le tableau mais ces données là sont importantes dans d'autres matières, donc des connaissances générales. Le prof ne demandera jamais le pKa d'une espèce.

⇒ pKa acides carboxyliques (RCOOH) = 4-5

⇒ pKa ammoniac (NH₃) = 9

⇒ pKa hydroxyde (OH⁻) = 15

Si on regarde le bas du tableau on retrouve des bases fortes comme : H-OH (du couple H₂O/HO⁻) et H-NH₂ (l'ammoniac). 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.

ATTENTION

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 !!

On voit ça surtout en réactivité ou en SN-E, vous verrez...

Récap interactif *et oui la clé pour réussir, c'est de travailler la récupération de tous ce que tu emmagasines alors je te fais participer pour pas que tu restes passif :*

Le peut avoir des valeurs qui vont sortir de l'échelle de pH (..... < 0 ou > 14). Cependant, dans l'eau le pH varie UNIQUEMENT entre ... et ..., il n'ira pas au-delà. En effet, c'est l'eau qui détermine les bornes du pH !

4) Réaction acido-basique

⇒ Pour que la réaction ait lieu il faut que le pKa du couple jouant le rôle de base soit plus élevé que le pKa du couple jouant le rôle d'acide : $pK_{a2} > pK_{a1}$

⇒ On veut que la réaction soit complètement déplacée vers la droite, alors il faut qu'il y ait une différence de pKa entre les deux couples d'au moins 3 unités : $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 3$

Toutefois ces réactions sont toujours renversables (*pas de contrôle cinétique*)

Pour estimer la faisabilité d'une réaction acido-basique il sera nécessaire

- de savoir estimer la force relative des acides et des bases
- de connaître les pKa des acides et des bases les plus courants

Normalement les pKa seront donnés en première année lors de l'examen, mais il vaut mieux en connaître quelques-uns comme l'acide carboxylique ou l'ammoniac. On les retrouve dans d'autres matières.

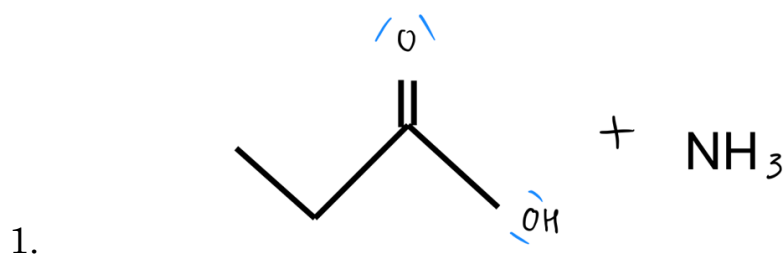
Toutes les réactions acide-base sont réversibles d'un point de vue thermodynamique !



Voyons maintenant quelques mises en application :

Courage c'est la fin !!!!

Question : Ces réactions sont-elles faisables ?



Première étape, on détermine qui est l'acide et qui est la base. D'un côté, l'ammoniac est amphotère soit $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$ (acide) soit $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (base).

De l'autre on a un acide carboxylique ($-\text{COOH}$) qui ne peut **que jouer le rôle d'acide (AH)**, donc l'ammoniac ici joue le rôle d'une base (B).

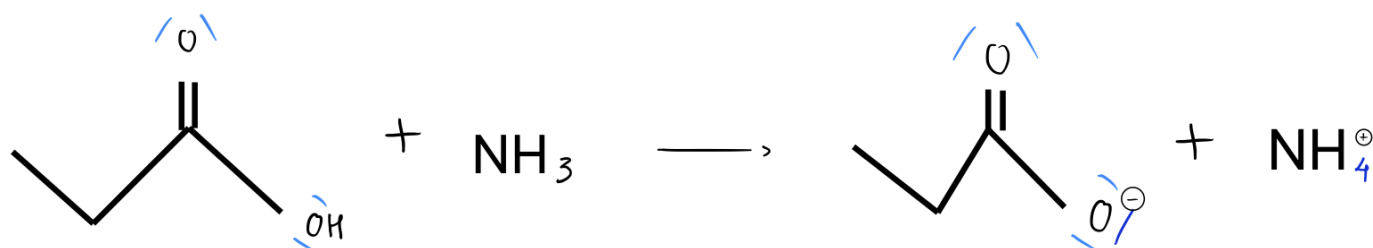
On a $\text{pK}_a(\text{AH}/\text{A}^-) = 4-5$ et $\text{pK}_a(\text{BH}/\text{B}) = 9$

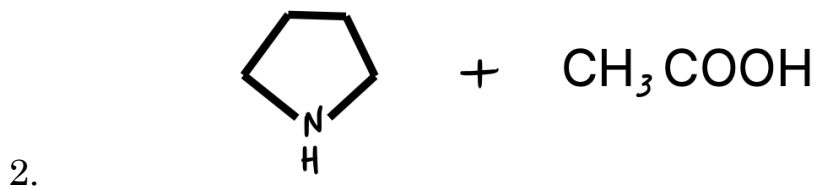
$\text{pK}_a(\text{BH}/\text{B}) > \text{pK}_a(\text{AH}/\text{A}^-)$ donc la réaction est possible

On trouve $\Delta\text{pK}_a = 9-5 = 4 > 3$, ainsi :

La réaction est largement déplacée vers la droite. Réaction quasi-totale et non pas un équilibre.

On obtient :

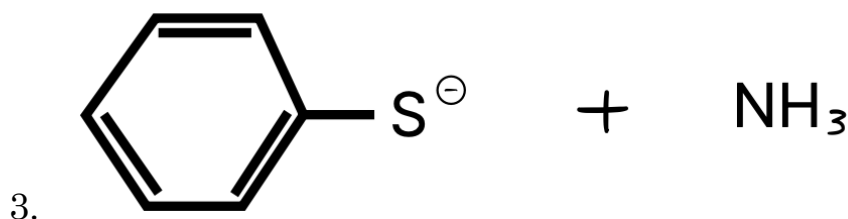




A gauche, on a le pyrrole dont le $pK_a = -2$ (info donnée). On a dit que l'acide carboxylique est toujours un **acide**.

$pK_a(\text{base}) \ll pK_a(\text{acide})$

La réaction est IMPOSSIBLE.

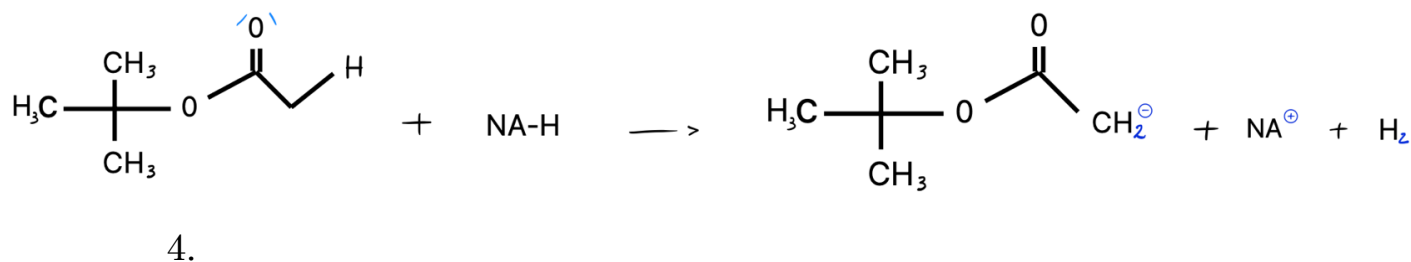


On détermine l'acide et la base. On voit que l'espèce de gauche ne peut pas donner de proton H^+ , ainsi elle sera la base.

NH_3 est amphotère, lorsqu'il prend la position de base, son $pK_a = 9$. Or, lorsqu'il est en tant qu'acide son $pK_a = 33$ (c'est un acide très faible).

pK_a de la base = 6,6 (donnée pas à connaître)

Encore une fois, $pK_a(\text{base}) < pK_a(\text{acide})$ donc IMPOSSIBLE



NaH = hydrure de sodium = base forte

⇒ Ne peut jouer que le rôle de base (pas amphotère)

L'espèce de gauche est donc l'acide. (pas acide carboxylique !!!)

pKa(acide) = 24 pKa(base) = 35

La réaction est complètement déplacée vers la droite.

Classification des acides selon leur force

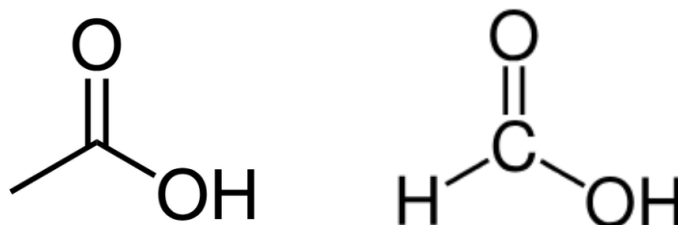
On en a parlé un peu plus haut mais on y dédit une partie pour insister dessus.

- ⇒ Un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est stable
- ⇒ Une base est d'autant plus forte que son acide conjugué est stable

Rappel !!

Par 

Par exemple prenons ces deux acides :



On cherche à stabiliser la base conjuguée qui sera R-COO⁻. On a une charge négative. Pour stabiliser la charge négative il faut attirer les électrons, or, ces deux acides possèdent un groupement donneur I⁺. L'acide **le plus fort** sera donc l'acide qui aura le groupe donneur le moins fort.

Ici c'est l'acide méthanoïque.

En effet si on compare les pKa :

- pKa(HCOOH) = 3,8
- pKa(H₃C-COOH) = 4,8

!!!! Il faut bien penser à regarder les effets mésomères et inductifs stabilisants pour classer les acides par ordre de stabilité. !!!!

Place aux dédis !!!!!

J'espère que vous aimez les dédis, parce que moi oui !!!

- ⇒ Ma première dédi reviendra à mes meilleures amies. Celles qui m'ont soutenues tout au long de la P1, mentalement et physiquement. Oui oui elles passaient des journées à la BU pour me voir (même si elles n'avaient pas grand-chose à faire). Merci Anouk <3
Merci Marie <3
- ⇒ Dédi à mes parents qui venaient me voir un week-end sur deux pour m'emmener au resto (les seuls bons plats que j'ai mangé de l'année lol).
- ⇒ Dédi à mes copines que je me suis fait en première année, leur entraide a particulièrement compté dans ma réussite. Dédi aux 15min de pause qu'on s'accordait si on avait bien avancé nos cours. Léa, Aya, Chloé <3
- ⇒ Dédi à la meilleure licence qui puisse exister : la psycho
Grâce à elle, je n'ai pas perdu 1min de temps pendant mon année de LAS. Au final réviser la veille (ou le jour même) ça a marché ! *Ne faites pas ça pour la médecine !!!!!!!*
- ⇒ Dédi à mes nombreux parrains et marraines officieux. J'étais motivée pour les EBs juste pour vous voir. Noélie, Laura, Antonin, Lison, Victoria
- ⇒ Dédi aux vacances d'été méritées, après une bonne année de travail, car là je suis actuellement en Californie entrain de commencer mes fiches. 4 pays en 3 mois (si j'avais l'argent, j'en aurai fait 15)
- ⇒ Dédi à l'indépendance. Vivre en coloc cette année m'a fait tellement de bien car même si j'aime mes parents, je ne pourrais plus jamais perdre cette indépendance que j'ai connue. Meilleur changement lycée-études sup.
- ⇒ Pour finir, dédi aux p1 qui lisent les dédis, c'est vraiment la meilleure partie des cours du tutorat.

Qui aura la chance d'avoir une dédi dans mon prochain cours ? Suite lors de la semaine prochaine !

Avouez vous avez hâte...

Recap interactif :

Le pKa peut avoir des valeurs qui vont sortir de l'échelle de pH (pKa < 0 ou pKa > 14). Cependant, 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 !