Acide Base



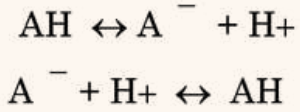
Fiche complète

I - Les Définitions

Il existe **deux** définitions de l'acidité :
une selon **Brönsted et Lowry** (en général, on l'appelle juste l'acidité de **Brönsted**), et une selon **Lewis**.

D'àpres **Brönsted :**

Un **acide** est une molécule capable de **céder** un **proton**.
Une **base** est une molécule capable d'**accepter** un **proton**.



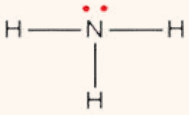
L'**acido-basicité** est donc un **échange** de **protons**.

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.
*+ si besoin petit Mnemo => Br**ÖN**sted ça concerne des échanges de prot**ON***

D'après **Lewis :**

Un **acide** est une molécule capable d'**accepter** un **doublet électronique.**
(donc 2 électrons que ce soit un DNL ou non)
Une **base** est capable de **donner** un **doublet électronique**.





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

Il faut vraiment visualiser :
l'acide a une orbitale vacante et peut ainsi 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 AlCl3 comme un acide dans une réaction.





Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite.

En gros, quand Lewis dit qu'un acide accepte un doublet électronique, c'est ce qu'il se passe (la même chose) quand il cède un proton et vice versa.

Je vous vois déjà me demander, *ouh lala mais Fluorine comment c'est possible ? Comment ça fonctionne ?*

Eh bien, si on regarde attentivement, lorsqu'un acide **donne un proton**, il y a apparition de **charges**.
Autrement dit, 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 = DNL = doublet non liant).
(très importante cette phrase donc compréhension +++ s'il vous plaît)

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 <u>case vacante</u>** 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 bel et bien la définition de Brönsted.



Ensuite, pour les **réactions**, on va utiliser des **couples acide/base**.
(kesako ?)
=> Chaque acide vient avec **<u>sa</u> 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 <u>sans le H+</u>, à ce moment là, l'acide sous sa forme de base conjuguée devient capable de capter un proton (vu que c'est devenu sa base conjuguée) pour, après, redevenir AH.

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

+ la **forme conjuguée** sera **stable**, + l'**équilibre de la réaction de dissociation** sera déplacé **vers la droite**.
+ l'**équilibre** sera déplacé **vers la droite**, + la **molécule sera acide** (ou **basique**).

=> On dit qu'un équilibre est **déplacé vers la droite** lorsqu'il est <u>en faveur</u> de la **formation des produits**.

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite.

Les effets *mésomères* et *inductifs* *(coucou Abdélium-78)* vont entrer en jeu pour stabiliser, ou pas, un acide et une base.
Pour les bases, on parle de DNL libre :
+ l'atome est riche en électrons (suite à des effets inductifs ou mésomères), + le DNL sera disponible et plus la base sera forte.

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

je vous mets juste ici le magnifique tableau récap et les petites questions de suivi de cours de ma vieille Camhydroxyle <3

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 ↔ A- + H+
Base	Capter un proton	Tous les effets électroniques ont tendance à enrichir le doublet électronique	La basicité du composé	B| + H+ ↔ BH+



⇒ *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 …*

II - Les Principes de réaction acido-basique

Lorsqu'on parle d'une **réaction acido-basique** on va parler d'un échange de **proton** entre un acide et une base.

2 couples vont être mis en jeu :

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$
$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$$
$$AH + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$$

Attention : Il n'y a **jamais** de protons libres 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**.

1 - 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 H2O/OH- ou une base dans le couple H3O+/H2O.

On forme une équation bilan de réaction :

Couple $H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}$ $\quad H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$

Couple $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$ $\quad H_2O_{(l)} + H^+_{(aq)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)}$

$$H_2O_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O_{(aq)} + HO^-(aq)$$

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite.

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'H3O+ et d'HO- présents dans l'eau.

On va utiliser la constante d'équilibre **Ke**

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14}$$

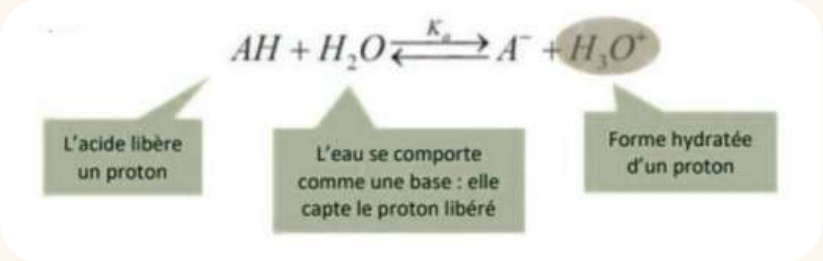
$$\text{et } pK_e = -\log(K_e) = -\log\left(10^{-14}\right) = 14$$

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

En médecine, c'est une notion qu'il faut connaître en général mais on ne vous demandera pas de le calculer ni de l'utiliser pour l'examen. Pour les curieux, en pratique, il permet de prendre en considération l'équilibre naturel entre OH-/H3O+ afin de connaître les concentrations exactes d'acide ou de base dans le sang ou les urines, par exemple.

2 - La dissociation des acides dans l'eau

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



Pour simplifier, on ne prend pas en compte le Ke.
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 si et seulement si **le contraire n'est pas mentionné**. ++++

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

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 H3O+** (= ion oxonium).

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

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

Et de la même manière que le pKe, on a le pKa = -log(Ka).
Cette valeur va nous permettre d'évaluer la force d'un acide. Il traduit la valeur de Ka pour laquelle les concentrations sont **à l'équilibre**. On va donc savoir si la réaction est déplacée ou non.

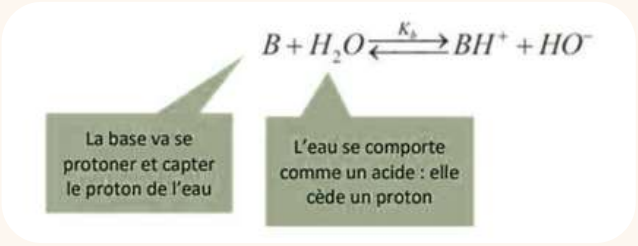


Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite.

3 - La 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 **Kb** :

Nous allons donc pouvoir calculer le **pKb = -log(Kb)**.
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.

pKa + pKb = pKe = 14

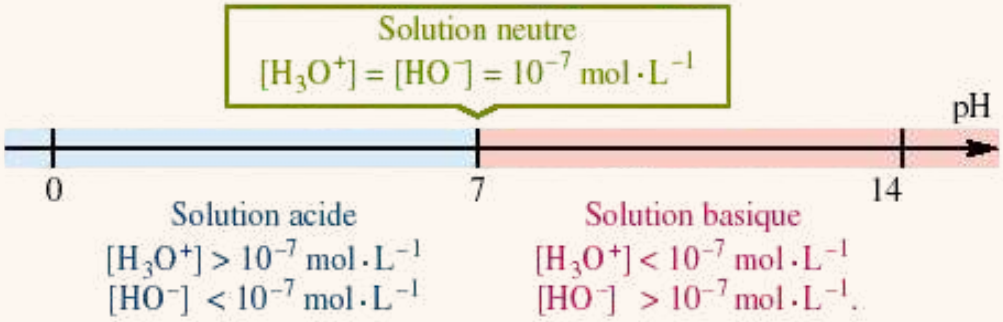
III - L'échelle de pH

Le pH renseigne sur la concentration en ions oxonium (HO-) / hydronium (H3O+) dans une solution.
La formule de calcul du pH est : **pH = - log [H3O+]**



Dans l'eau pure, il y a autant de H3O+ que de HO- donc :
[H3O+]×[HO-]= Ke = 10-14 [H3O+] = 10-7mol.L-1 et pH = 7
En milieu acide : [H3O+] > 10-7mol.L-1 et pH < 7
En milieu basique : [HO-] > 10-7mol.L-1 donc [H3O+]< 10-7 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.



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).

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite.

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



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.

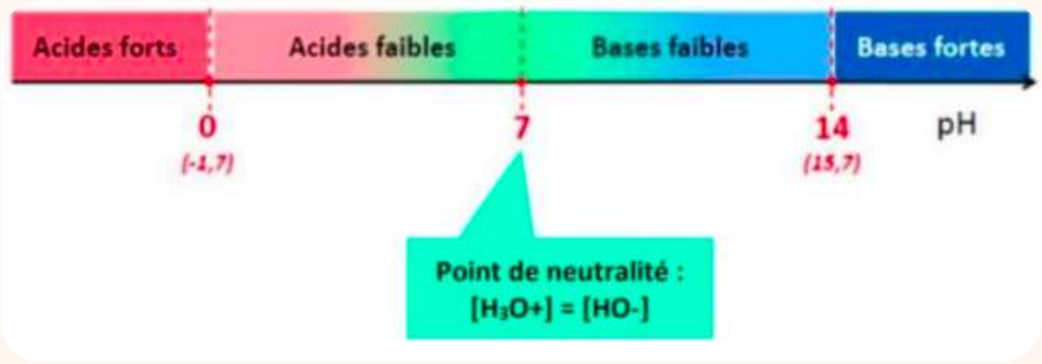
Sur cette droite on va ensuite placer nos composés tels que leur **pKa = pH**.
Le **pKa** est en fait la valeur limite de pH du milieu à laquelle les acides vont libérer leur proton H+ et les bases en capter. Grace à cette échelle de pH, on pourra donc voir sous quelle forme (protonée ou non) notre composé est en fonction de l'acidité du milieu.

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

+ le pKa d'un couple est **faible**, plus **l'acide** est fort (base conjuguée faible)
+ 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 (pKa < 0),
Un acide faible est partiellement dissocié dans l'eau (pKa de 0 à 7)
Une base faible se dissocie partiellement dans l'eau (pKa de 7 à 14),
Une base forte se dissocie totalement dans l'eau (pKa > 14)

Dans le cas d'acides forts, l'équilibre de la réaction est totalement 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 A- + H
La réaction est irréversible et spontanée. *Idem 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).

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite.

Ptit' tableau récap qui fait plaisir (par ❤️)

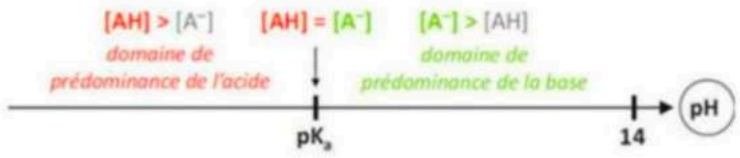


Acide	Fort	Totalement dissocié dans l'eau	**pKa < 0** Ka > 1
	Faible	Partiellement dissocié dans l'eau	**0 < pKa < 7** 10^{-7} < Ka < 0
Base	Faible	Partiellement dissocié dans l'eau	**7 < pKa < 14** 10^{-14} < Ka < 10^{-7}
	Forte	Totalement dissocié dans l'eau	**pKa > 14** Ka < 10^{-14}

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 : + **d'acide** que de base
- pH **>** pKa : + **de base** que d'acide

Diagramme de prédominance des espèces :



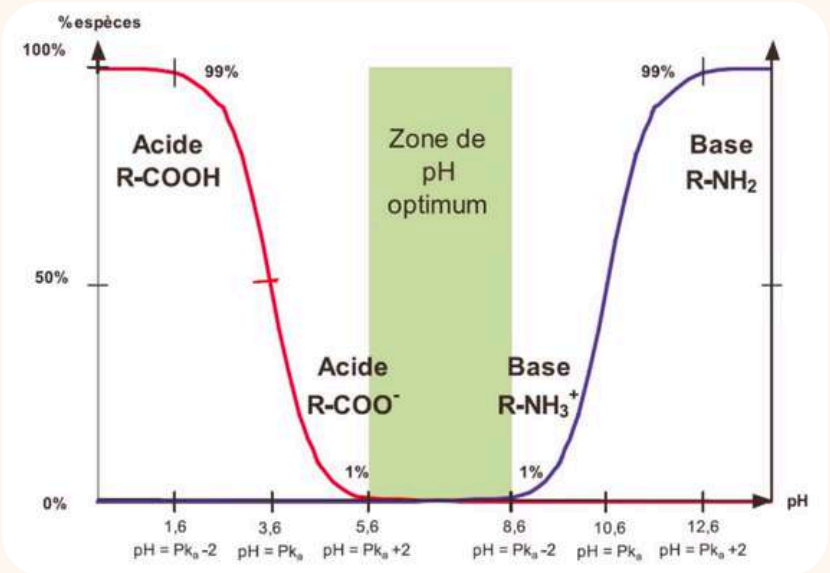
Relation entre pH et pKa (Henderson – Hasselbalch) :

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

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



(pas hyper important mais si le prof en parle, je vous en parle)
Ce graphique représente le pourcentage relatif des espèces. Ainsi, pour un acide de type R-COO**H** (acide carboxylique) qui est un acide faible, lorsque le **pH = pKa** (ici le pKa vaut 3,6), on a bien les 2 espèces à la **même concentration**.
En se déplaçant sur l'axe 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 que la base conjuguée R-COO-. À l'inverse, 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+** .

Ce qu'il faut bien comprendre et retenir c'est que : ++++

Dès que le pH est **> ou <** à **2 unités** du pKa, on se retrouve avec **exclusivement 1 seule** des 2 espèces.

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite.

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

Le prof ne vous demandera jamais le pKa d'une espèce en particulier donc pas ce n'est pas à apprendre en soi, mais, ces données peuvent être utiles dans d'autres cours et d'autres matières, on peut donc considéré que ce sont des connaissances générales..



Acides inorga	*pKa*	*Acides Orga*	*pKa*
H-I	-9	CH_3SO_3H	0
H-Br	-8	CF_3CO_2H	0,2
H-Cl	-7	HCO_2H	3,8
H-HSO_4	-3	$C_6H_5CO_2H$	4,2
H-NO_3	-1,5	CH_3CO_2H	4,8
H-SO_4^-	2	$(CH_3CO)_2CH$-H	9
H-H_2PO_4	2,2	C_6H_5OH	10
H-F	3,2	NO_2CH_2-H	10,2
H-HCO_3	3,9	C_2H_5SH	10,6
H-HS	7,0	C_2H_5OH	15,9
H-CN	9,2	CH_3COCH_2-H	20
H-NH_3^+	9,2	HC≡C-H	26
H-OH	15,7	$C_6H_5CH_2$-H	41
H-NH_2	33	$CH_3CH_2CH_2CH_2$-H	50



- 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 tout ça principalement en Réac ou en SN-E



IV - La 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 : pKa2 > pKa1
- 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 : pKa2 - pKa1 ⩾ 3

D'autre part ces réactions sont <u>toujours réversibles</u> (pas de contrôle cinétique)

Pour estimer la faisabilité d'une réaction acido-basique il faudra être capable :

- 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 des molécules seront donnés dans le sujet d'examen, mais vaut mieux en connaître quelques-uns comme l'acide carboxylique ou l'ammoniac. Et de toute manière, on les retrouve dans d'autres matières.

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

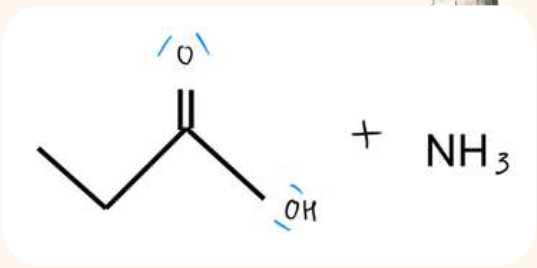
Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite.

V - Mise en application

Est-ce que les réactions acido-basiques suivantes sont faisables ?

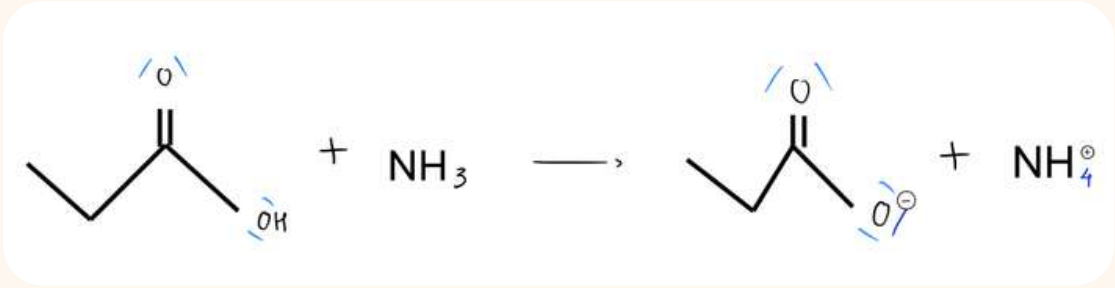
1



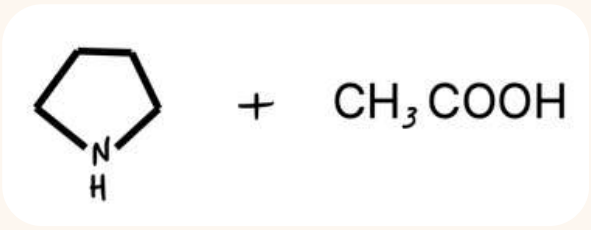


D'abord, il faut qu'on détermine qui est l'acide et qui est la base.
D'un côté, l'ammoniac est **amphotère** soit **NH3**/NH2- (acide) soit NH4+/**NH3** (base).
De l'autre, on a un acide carboxylique (-COOH) qui ne peut **que jouer le rôle d'acide** (AH), donc l'ammoniac ici joue le rôle d'une **base** (B).
On a pKa(AH/A-) = 4-5 et pKa(BH/B) = 9 pKa(BH/B) > pKa(AH/A-) donc la réaction est **possible**.
On trouve **ΔpKa** = 9-5 = 4 **> 3**, ainsi :
La réaction est largement déplacée vers la droite.
Réaction quasi-totale et non pas un équilibre.

Au final on obtient :



2

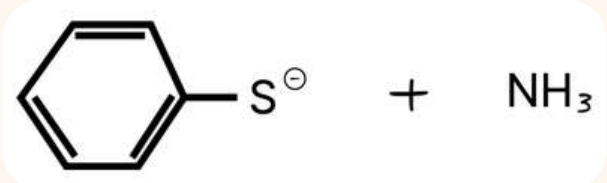


À gauche, on a le pyrrole dont le pKa = -2 (info donnée tqt).
On a dit que l'acide carboxylique est **toujours** un **acide**.
(pKa A. carboxylique = 4/5 je le rappel au cas où mais il est juste au dessus du coup..)

pKa(base) << pKa(acide)

La réaction est **IMPOSSIBLE**.

3



On détermine l'acide et la base.
On voit que l'espèce de gauche **ne peut pas** donner de proton H+, elle sera alors la **base**.
On rappel, NH3 est **amphotère**, lorsqu'il prend la position de base, son pKa = 9. Or, lorsqu'il joue le role d'acide son pKa = 33 (c'est un acide très faible). pKa de la base = 6,6
(toujours pas à savoir :p)

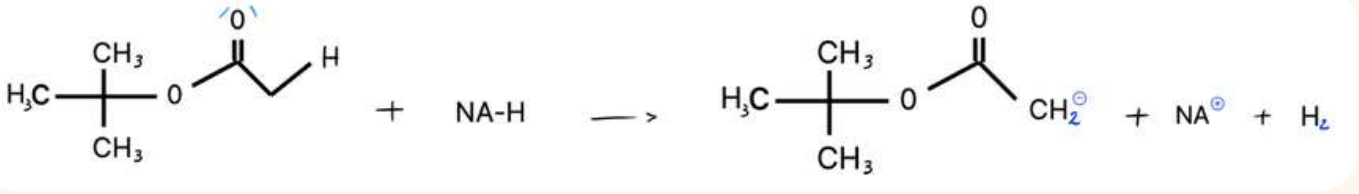
Idem, pKa(base) < pKa(acide) => Réac **IMPOSSIBLE**



Petit chat tout mignon avec sa pitite bougie pour vous donner de la force et plein de courage pour le début de ce mois d'octobre, tenez le coup, vous verrez la P2 en vaut le coup :')



4



Le NaH = hydrure de sodium = base forte, ne peut être qu'une base.
L'espèce de gauche est alors l'acide dans cette réaction.
(pas acide carboxylique pour autant hein attention)

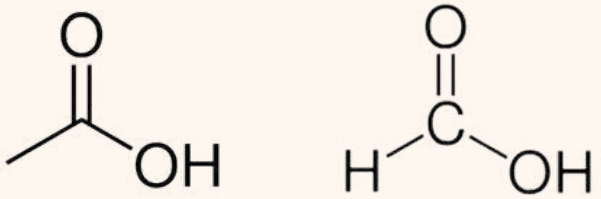
pKa(acide) = 24 // pKa(base) = 35

La réaction est complétement déplacée vers la droite.

Classification des acides selon leur force

- 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

Prenons, **par exemple**, ces deux acides :



On cherche à stabiliser la base conjuguée qui sera R-COO-.
On a une charge négative donc pour la stabiliser, il faudra attirer les électrons.
Or, ces deux acides possèdent un groupement **donneur I+**.
L'acide **le plus fort** sera donc l'acide qui aura le *groupement donneur le **plus faible***.
=> Ici c'est l'**acide méthanoïque**.

En effet si on compare les pKa :

pKa(HCOOH) = 3,8

pKa(H3C-COOH) = 4,8

+++++ Il ne faut pas oublier de regarder les effets mésomères et inductifs stabilisants pour classer les acides par ordre de stabilité, c'est super important +++++

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite.

Place aux ANTI-dédiiis grrr !!!

anti dédi aux frais de rénovation de mon appart vsy tout est trop cher et trop épuisant libérez moi

anti dédi à Paris parce qu'en tant que bonne meuf du sud je suis obligée de hate sur Paris (même si en vraiii ça va c bien mais chhhh)

Anti déni au campus de valrose certe trop beau mais à chaque fois je fraulais la mort en allant en TD wtf avec son maudit bat. M tahh les backrooms

Anti dédi à la dernière saison d'Umbrella Academy décevantethorrible/10

Anti dédi aux réformes de santé et ces putains de licence

Anti déni aux compétences transversales, trop chiant

Anti dédi à la montée de pasteur

Anti-dédi à ma santé ces dernières semaines

Anti dédi àla BM qui marche pas faut aller se faire foutre 18k la voiture qd mm

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite.