



RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

Chimie Organique, cours 3

Tutorat Niçois

2017-2018

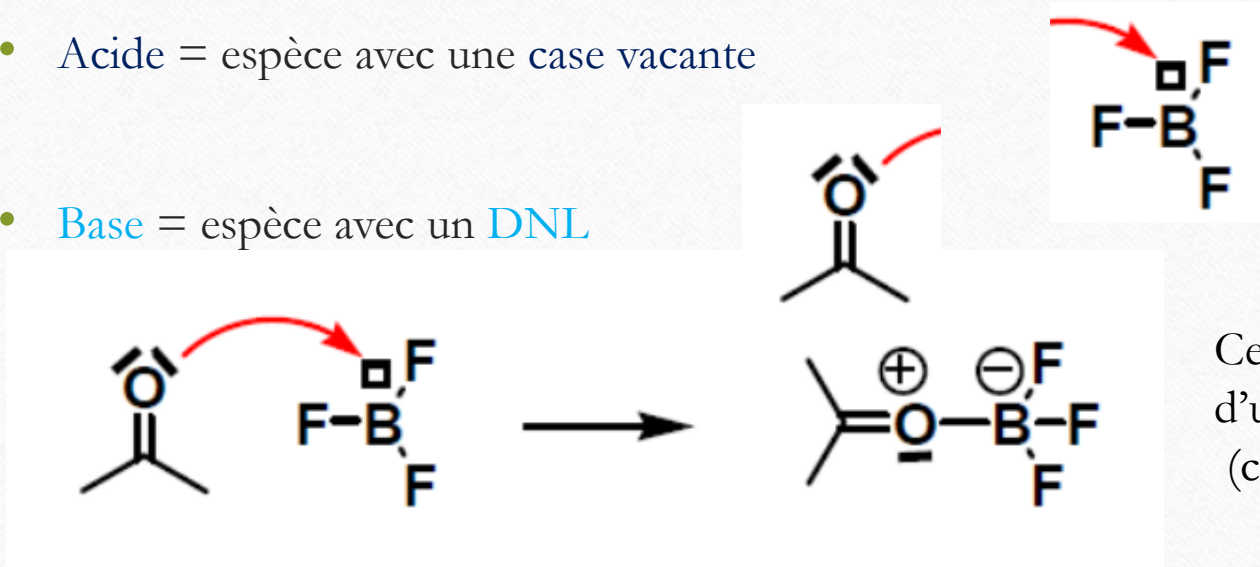
Plan

- Intro- Les définitions de l'acido-basicité
- I- pH et pKa
- II- Force d'un acide et d'une base
- III- Réactions acido-basiques
- IV- Ambivalence base/nucléophile
- V- Exercices d'application

Introduction

Intro

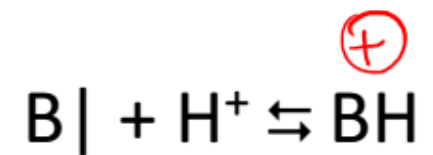
- 2 types d'acidité:
 - Selon **Lewis**: réaction acido-basique = **échange d'électrons** entre molécules
 - Acide** = espèce avec une **case vacante**
 - Base** = espèce avec un **DNL**



Cette réaction aboutit à la création d'une **liaison de coordinance** (case vacante + DNL)

Intro

- 2 types d'acidité:
 - Selon **Brönsted**: réaction acido-basique = **échange de protons (H^+)** entre molécules
 - **Acide** = espèce capable de **céder un proton**
 - **Base** = espèce capable **d'accepter un proton**



II- pH et pKa

I- pH et pKa

- Pour caractériser l'équilibre de la réaction, on utilise K_a (cste d'acidité)

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

- Pour caractériser l'acidité de la solution, on utilise le pH (potentiel H)

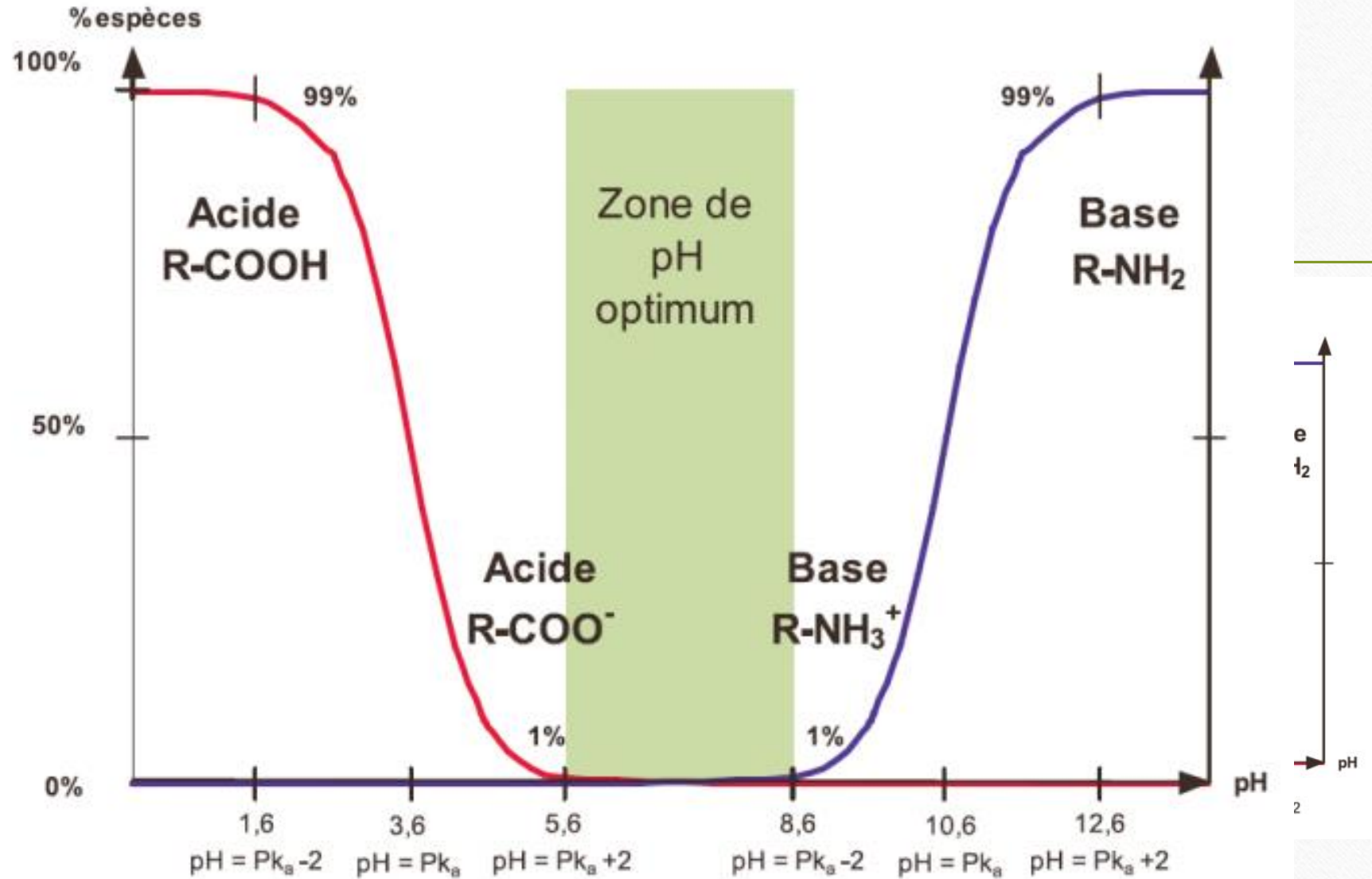
- $pH = -\log[H_3O^+]$

- En remplaçant, on trouve $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$

- LE pK_a EST ÉGAL AU pH A LA DEMIE ÉQUIVALANCE +++

Conséquences

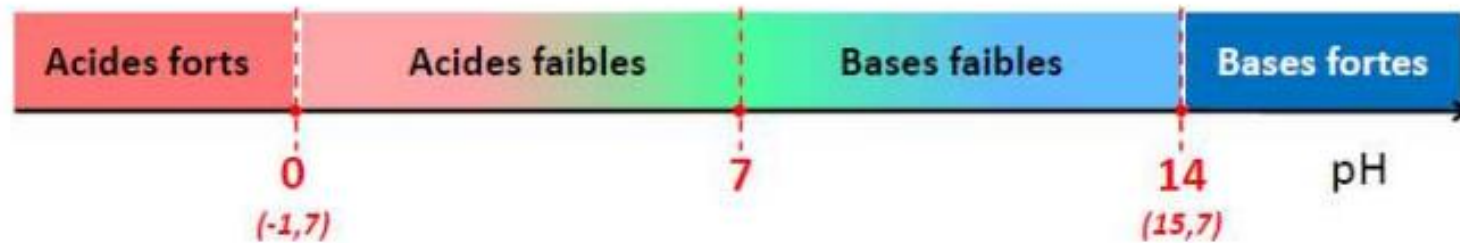
- Si p
- Si p
- Si p



II- Force d'un acide/base

II- Force d'un acide/base

- Dans l'eau, $0 < \text{pH} < 14$
- Appréciée avec le pK_a , une espèce acido-basique est dite **forte** ou **faible**



Acide **fort**, totalement dissocié dans l'eau

Acide **faible**, partiellement dissocié dans l'eau

Base **faible**, partiellement dissociée dans l'eau

Base **forte**, totalement dissociée dans l'eau

$\text{pK}_a < 0$

$0 < \text{pK}_a < 7$

$7 < \text{pK}_a < 14$

$\text{pK}_a > 14$

$1 < K_a$

$10^{-7} < K_a < 1$

$10^{-14} < K_a < 10^{-7}$

$K_a < 10^{-14}$

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 ₄ ⁻	2	(CH ₃ CO) ₂ CH-H	9
H-H ₂ PO ₄	2,2	C ₂ H ₅ OH	10
H-F	3,2	C ₂ H ₅ CO ₂ H	10,2
H-HCO ₃	6,3	H ₂ CO ₃	10,6
H-HS	7	HOCH ₂ CO ₂ H	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

Valeur à retenir:
pKa des acides carboniques
COOH : 4-5

A/ Force

- On l'appréhende par :
 - Plus pKa
 - Plus pKa
- Pour caractériser celle-ci on regarde :
 - Regardez

quée. Plus

II- Force des acides et des bases

B/ Force d'une base

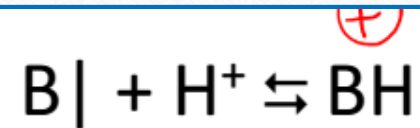
- On l'apprécie grâce au pKa: plus le **pKa est fort**, plus la **base est forte** (et inversement) => contraire des acides
- Pour caractériser la force d'une base, on va regarder son enrichissement en électrons. **Plus elle est enrichie en électron, plus elle est forte +++++**
 - Regarder les effets électroniques ++

Valeur à retenir:
 $\text{pKa aminer} \text{ pKa } (\text{NH}_3/\text{NH}_4^+) = 9$

III- Réactions acido-basiques

III- Réactions acido-basiques

- Il faut un **acide** et une **base**



- Il faut que $pK_{a_acide} < pK_{a_base}$



- La réaction est quasi-totale si $\Delta pK_a > 3$ (fortement déplacée vers la droite)
- Les réactions acido-basiques sont toutes réversibles => contrôle thermodynamique (pas de contrôle cinétique)

IV- Ambivalence base/nucléophile

IV- Ambivalence base/nucléophile

Les espèces riches en électrons peuvent être des bases et des acides => compétition ++

Basicité

- Dépend de la **stabilité** des espèces (pKa et équilibre acido-basique)
- Paramètres

THERMODYNAMIQUES ++

Nucléophilie

- Dépend de la disponibilité des doublets électroniques (ne dépend que de la **structure électronique**)
- Paramètres **CINÉTIQUES** ++

IV- Ambivalence base/nucléophile

- Pour déterminer le caractère dominant => **étude stérique et électronique**
- Plus la molécule est **encombrée**(≠ **petite**), plus elle est **basique**(≠ **nucléophile**)
- L'**électronégativité** a tendance à augmenter la charge électronique en baissant sa disponibilité, rendant la molécule moins nucléophile et plus **basique**
- Inversement, la **taille** de l'atome augmente la **nucléophilie** en diminuant la basicité

Rappel:

Electronégativité ↗ vers haut droite du TPE

Nucléophilie ↗ vers bas et gauche du TPE

IV- Ambivalence base/nucléophile

- **Attention** : certaines espèces chimiques sont à la fois très **nucléophiles** et très **basiques** : pièges ++
 - Alcoolates peu encombrés (ex : MeONa, EtONa...)
- D'autres espèces sont **uniquement basiques** (éliminations ++)
 - Bases très encombrées (ex : LDA, tBuOK...)
- D'autres sont quasi **exclusivement nucléophiles**
 - Ex $\text{N}\equiv\text{C}^-$ (base faible, $\text{pK}_a = 9$; nucléophile très fort)...

V- Exercices

C'est bien de s'entraîner ++

V- Exercices

- **QCM 1: A propos de l'acido-basique, donnez les vraies:**

- A) Selon Brönsted, une réaction acido-basique aboutie a une liaison par coordinance
- B) Selon Lewis, une réaction acido-basique correspond à un transfert de proton
- C) Un acide de Lewis possède obligatoirement une case vacante
- D) Dans une solution aqueuse, le pH est limité entre 0 et 14 compris
- E) Toutes les propositions sont fausses

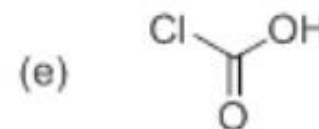
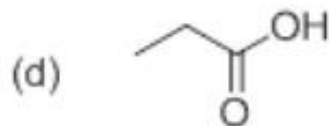
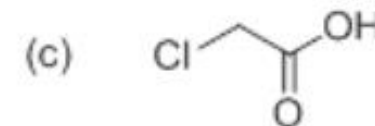
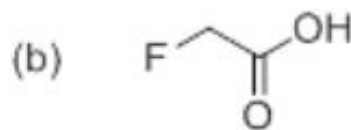
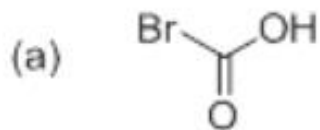
V- Exercices

- **QCM 1: A propos de l'acido-basique, donnez les vraies:**

- A) Selon Brönsted, une réaction acido-basique aboutie a une liaison par coordinance
- B) Selon Lewis, une réaction acido-basique correspond à un transfert de proton
- C) Un acide de Lewis possède obligatoirement une case vacante
- D) Dans une solution aqueuse, le pH est limité entre 0 et 14 compris
- E) Toutes les propositions sont fausses

V- Exercices

- **QCM 2 : Classez ces molécules par ordre d'acidité décroissante:**



- A) $e > a > c > b > d$
- B) $a > e > b > c > d$
- C) $e > a > b > c > d$
- D) $b > e > c > a > d$
- E) A, B, C et D sont fausses

Note: électronégativité
 $F > Cl > Br$

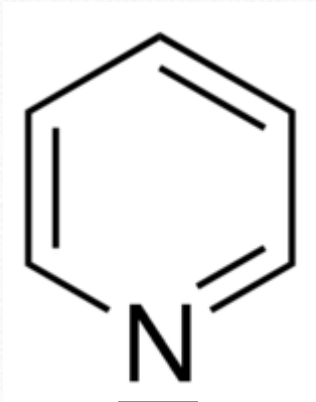
D'après annatut' d'orga
2014-2015

V- Exercice

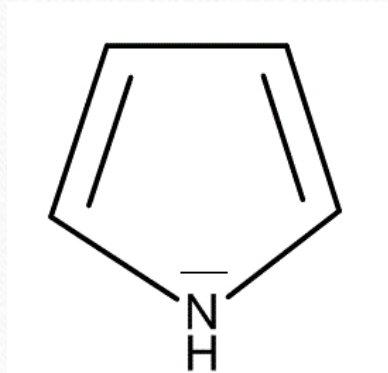
- Correction : **Réponse C**
- Il faut travailler sur les bases conjuguées. **Plus celles-ci sont stables (=faibles), plus l'acide associé est fort.**
- Aucune mésomérie: pas de problème de ce côté là ☺
- Ici, les groupements halogènes stabilisent les bases conjuguées grâce à leur forte électronégativité.
 - La mol d) n'en a pas, la base n'est pas stable, l'acide est faible
 - Les mol b) et c) ont un halogène en α (assez loin), leur différence de stabilité s'explique par l'électronégativité différente entre les halogènes (F > Cl)
 - Les mol a) et e) ont un halogène sur le carbonyle, leur différence de stabilité s'explique par l'électronégativité différente entre les halogènes (Cl > Br)

V- Exercice

- Quelle est la base la plus forte ?



Pyridine

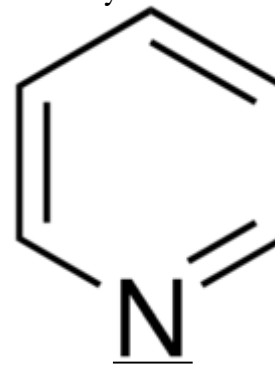


Pyrrole

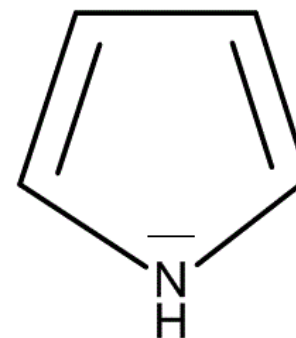
V- Exercice

- La base la plus forte est celle avec la densité électronique la plus élevée.
- Ici, on a deux effets inductifs attracteurs pour les 2 molécules (N très électronégatif), on ne peut pas les départager avec ça.
- Le DNL du pyrrole est sur une orbitale p pure, il est délocalisable et délocalisé car pris dans la mésomérie du cycle, on enlève des électrons à l'azote
- Le DNL de la pyridine est lui sur une orbitale hybride sp^2 et donc PAS DÉLOCALISABLE. Il reste en place et renforce électroniquement l'azote.

Pyridine



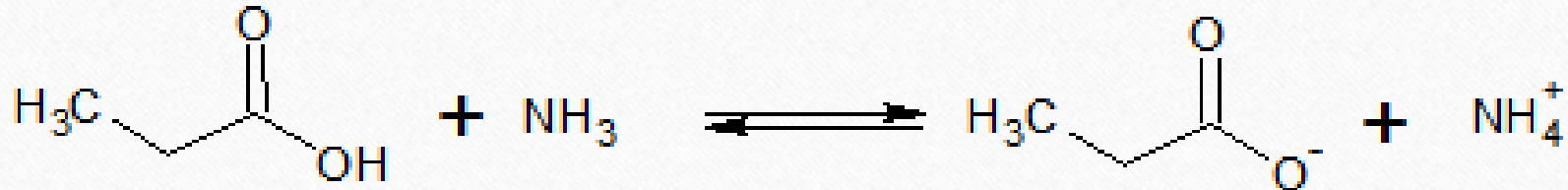
Pyrrole



Pyridine > Pyrrole

V- Exercice

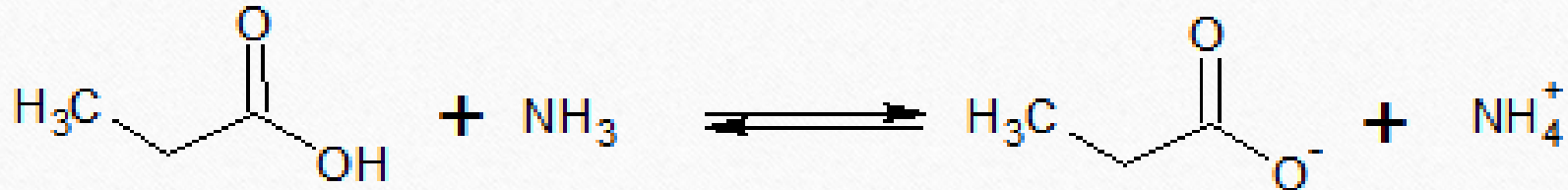
- QCM 3 : A propos de la réaction suivante, donnez les vraies :



- A) Dans cette réaction acido-basique, l'acide est l'acide propanoïque
- B) Cette réaction est quasiment totale
- C) Cette réaction est sous contrôle cinétique
- D) La définition acido-basique utilisée ici est celle de Brönsted
- E) Toutes les autres propositions sont fausses

V- Exercice

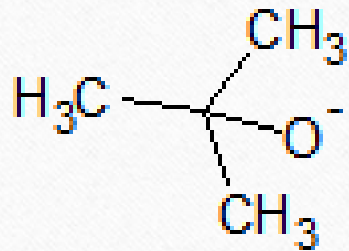
- QCM 3 : A propos de la réaction suivante, donnez les vraies :



- A) Dans cette réaction acido-basique, l'acide est l'acide propanoïque
- B) Cette réaction est quasiment totale
- C) Cette réaction est sous contrôle cinétique
- D) La définition acido-basique utilisée ici est celle de Brönsted
- E) Toutes les autres propositions sont fausses

V- Exercice

- Ambivalence nucléophilie/basicité: quel est le caractère dominant ?

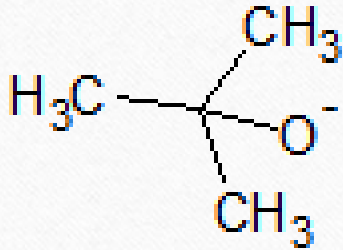


Encombrement stérique ?
Taille ? Électronégativité ?



V- Exercice

- Ambivalence nucléophilie/basicité: quel est le caractère dominant ?



+ basique
(très encombré)



+nucléophile
(peu encombré)

Encombrement stérique ?
Taille ? Électronégativité ?



a)



b)



c)

Nucléophilie: C>B>A (selon taille de l'atome)

Basicité : A>B>C (selon électronégativité de l'atome)

ENFIN LA FIN !!

§ Merci de votre attention §

