

Acides – bases

Bonjour à toi jeune p1 ! Aujourd'hui nous allons attaquer un cours assez redouté, mais je te rassure je vais expliquer tout ça au max en te disant ce que le prof peut attendre de toi ! Donc pas de panique, on y va ensemble pour la première partie que vous avez déjà vue au lycée : les Acides et les Bases !

Définitions

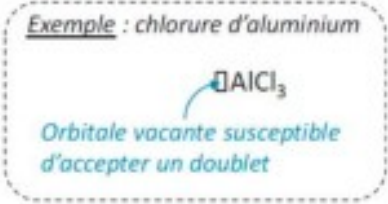
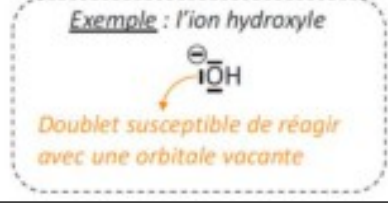
Il existe **deux** définitions de l'acidité : une selon [Brönsted et Lowry](#) (le plus souvent juste appelée acidité de Brönsted), et une selon [Lewis](#).

| Brönsted et Lowry | Lewis |
|---|---|
| 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 | 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 inclut plus de possibilités |

Rappel : Un proton est un H^+ (cf sa structure électronique)

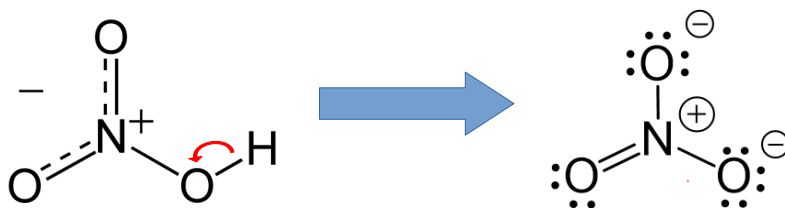
Un *exemple* sera plus parlant :

Je remets les fameux schémas qui se transmettent dans les ronéos et les fiches depuis des générations :

| Brönsted | Lewis |
|--|---|
| <p>Acide :</p> <p><i>Exemple : acide nitrique HNO_3</i> $HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H^+$</p> <p>Base :</p> <p><i>Exemple : ammoniac NH_3</i> $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$</p> | <p>Acide :</p> <p><i>Exemple : chlorure d'aluminium</i> </p> <p>Base :</p> <p><i>Exemple : l'ion hydroxyle</i> </p> |

En pratique, on utilisera l'**acidité de Brønsted** 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.

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 **recupérant l'électron** qui faisait la liaison :



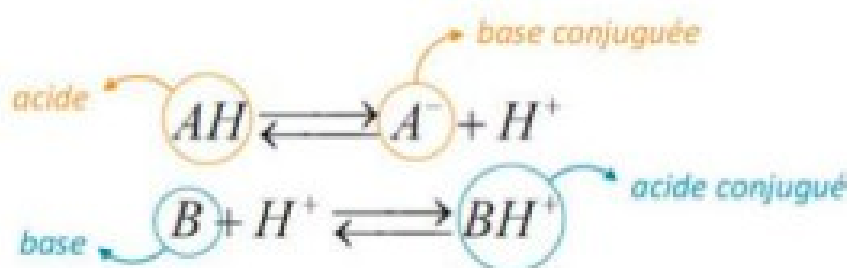
On voit bien ici le **déplacement** d'électrons **de l'hydrogène vers l'oxygène**. L'acide récupère un doublet électronique en récupérant les deux électrons qui forment la **liaison**.

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

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

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 : $1s^0$), donc la définition de Lewis rejoint bien la définition de Brønsted.

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 que plus un acide est fort, plus sa base conjuguée sera faible et inversement.

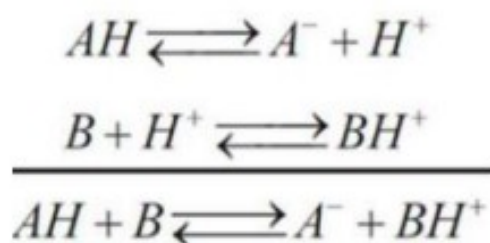
Mémo de la fiche de l'année dernière :

| Moment Mnémo : | | | | |
|----------------|-------------------------|---|----------------------------------|------------------------------------|
| Espèce | Rôle | Stabilisé par | Augmente | Équation |
| 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. | $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ |
| Base | capter un proton | Tous les effets électroniques qui auront tendance à enrichir le doublet électroniques | La basicité du composé | $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$ |

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

Principe 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 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.

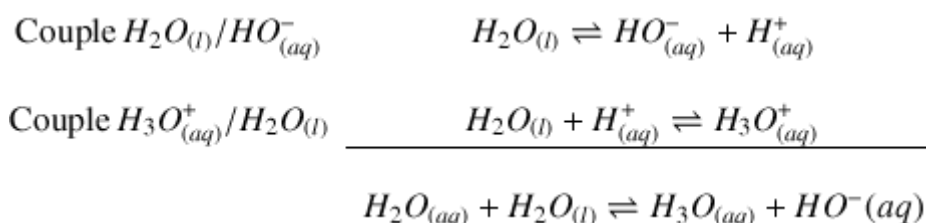
Maintenant vous allez me dire « c'est bizarre, on m'a pourtant dit que l'acidité d'un milieu était liée à la quantité de H^+ libre ».

Toutes ces réactions se font en milieu aqueux. Donc même si il n'y a pas d'échanges entre une base et un acide, on va interagir avec l'eau. (On y vient c'est la suite du cours)

Auto-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 peut donc former 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** .

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

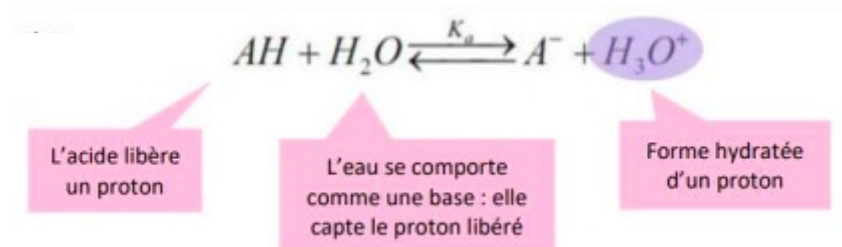
$$pK_e = -\log(K_e) = -\log(10^{-14}) = 14$$

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.

Dissociation des acides dans l'eau

Comme l'eau, chaque acide a 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 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 il n'y a pas mention du contraire.

Vous verrez donc 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).

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

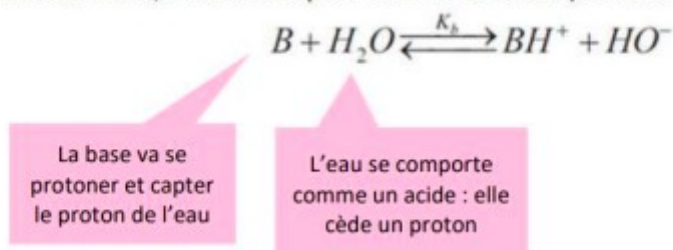
$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$$

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.

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.

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



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

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

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.

$$\text{pKa} + \text{pKb} = \text{pKe} = 14$$

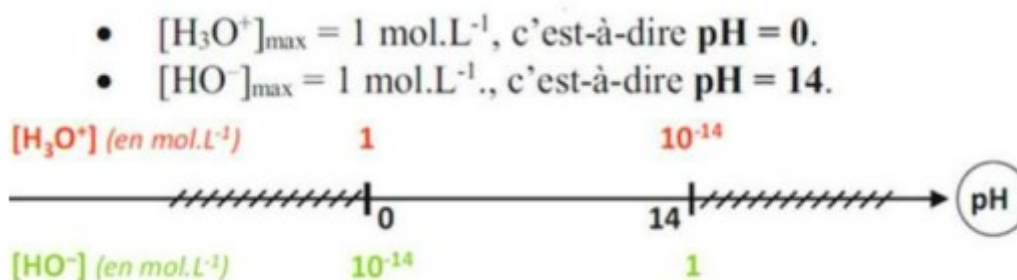
Échelle de pH

Le pH renseigne sur la **concentration en ions oxonium**/ hydronium (H_3O^+) dans une solution. La formule de calcul du pH est donc :

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+]$$

- Dans l'eau pure, il y a autant de H_3O^+ que de HO^- donc $[H_3O^+] \times [HO^-] = K_e = 10^{-14}$
 $\Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 7$
- En milieu acide : $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} < 7$
- En milieu basique : $[HO^-] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} > 7$

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. *Comment ça marche ? Je vous montre ceci avec un schéma :*



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).

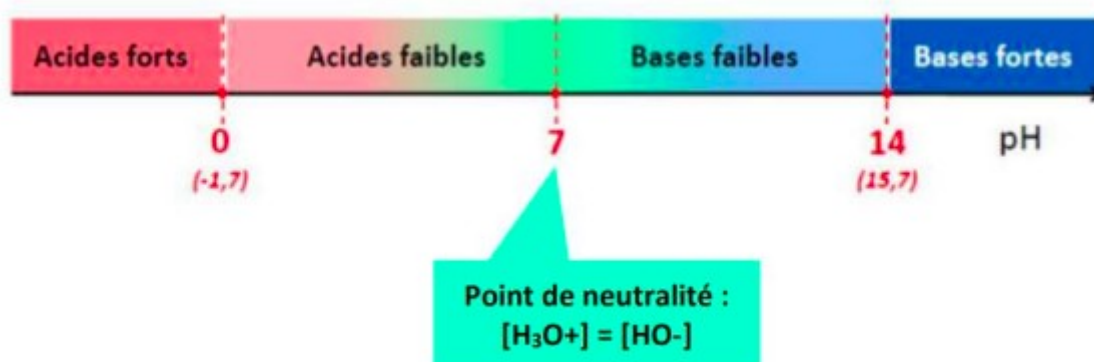
On a ici une droite de pH qui prends les valeurs **minimales** et **maximales** de pH dans l'eau. Ces valeurs changent en fonction du solvant. Sur cette droite on va ensuite placer nos composés tels que leur **pKa = pH**. Le pKa est en fait la valeur limite de pH du milieu à laquelle les acides vont 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 **totalemment** dans l'eau ($\text{pKa} < 0$),
- 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 **totalemment** dans l'eau ($\text{pKa} > 14$)

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** : $\text{AH} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$

La réaction est **irréversible et spontanée**. On va faire de même avec 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). $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$

Récap : (merci aux vieux)

| | | | |
|-------|--------|-----------------------------------|---|
| 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 | $pK_a > 14$ $K_a < 10^{-14}$ |

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

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

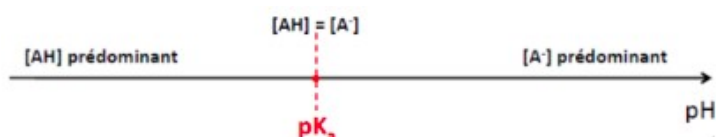
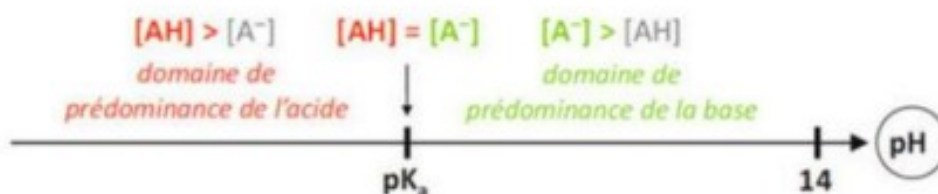


Diagramme de prédominance des espèces :



Relation entre pH et pK_a (Henderson – Hasselbalch) :

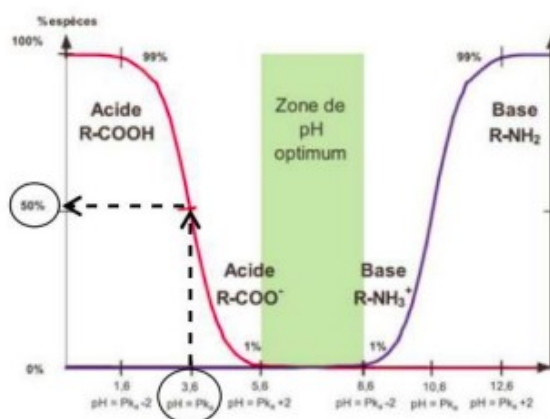
Pour un couple acide base AH/A⁻, on peut écrire :

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

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 $R\text{-COOH}$ (acide carboxylique) qui est un acide faible. Lorsque $\text{pH} = \text{pKa}$ (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 $\text{pKa} + 2$ unités, il ne reste quasiment plus d'acide, il ne reste exclusivement que la base conjuguée $R\text{-COO}^-$. Inversement, si on regarde une base et que l'on se retrouve à $\text{pH} = \text{pKa} - 2$ unités, on a exclusivement la présence de la forme protonée de la base : BH^+ .

(pas super important mais le prof en parle)

A retenir de tout ça : lorsque le pH est $>$ ou $<$ à 2 unités du pKa , 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 :

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 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-H}$ | 50 |

Valeurs utiles +++

→ pKa acides carboxyliques (RCOOH) = 4-5

→ pKa ammoniac (NH_3) = 9

→ pKa hydroxyde (OH^-) = 15

Pas la peine d'apprendre le tableau

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.

Important !

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** !!

Récap :

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

Réaction acido-basique

- Pour que la réaction aie 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**
- Si on veut que la réaction soit complètement déplacée vers la droite, il faut qu'il y ait une différence de pKa entre les deux couples d'au moins 3 unités : **pKa₂ – pKa₁ ≥ 3**

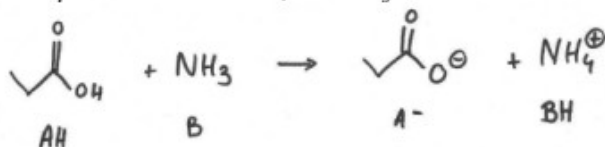
Normalement les pKa seront donnés, mais il vaut mieux en connaître quelques uns comme l'acide carboxylique ou l'ammoniac.

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

Je vous remet les exemples de la fiche de l'année dernière ainsi que de la ronéo pour que vous compreniez, mais si vous suivez les règles au dessus vous aurez tout compris et ça ira facilement. N'hésitez pas à poser des questions sur le forum si vous ne comprenez pas les exemples.

Exemples :

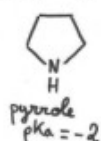
1^{er} exemple : Cette réaction, est-elle faisable ? Comment évolue-t-elle ?



Attention : l'ammoniac est amphotère comme l'eau, il peut jouer le rôle de base comme de l'acide. Il est l'acide du couple $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$ et la base du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

Mais ici on a en face un **acide carboxylique qui ne peut jouer que le rôle d'acide**, l'ammoniac sera la base. On a $\text{pK}_a(\text{AH}/\text{A}^-) = 5$ et $\text{pK}_a(\text{BH}/\text{B}) = 9$ donc $\Delta\text{pK}_a > 3$ la réaction sera complètement déplacée à droite.

Un 2^{ème} exemple : Cette réaction, est-elle faisable ? Comment évolue-t-elle ?

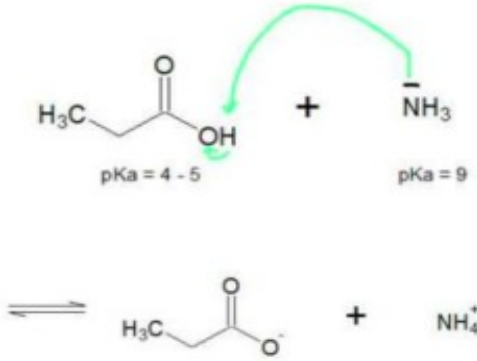
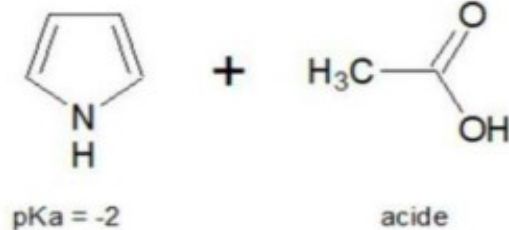
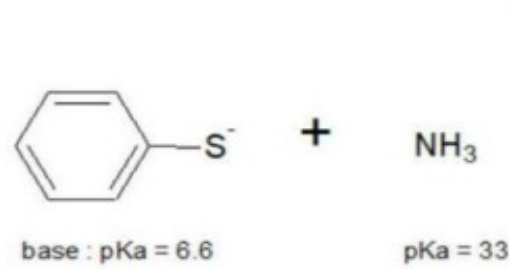


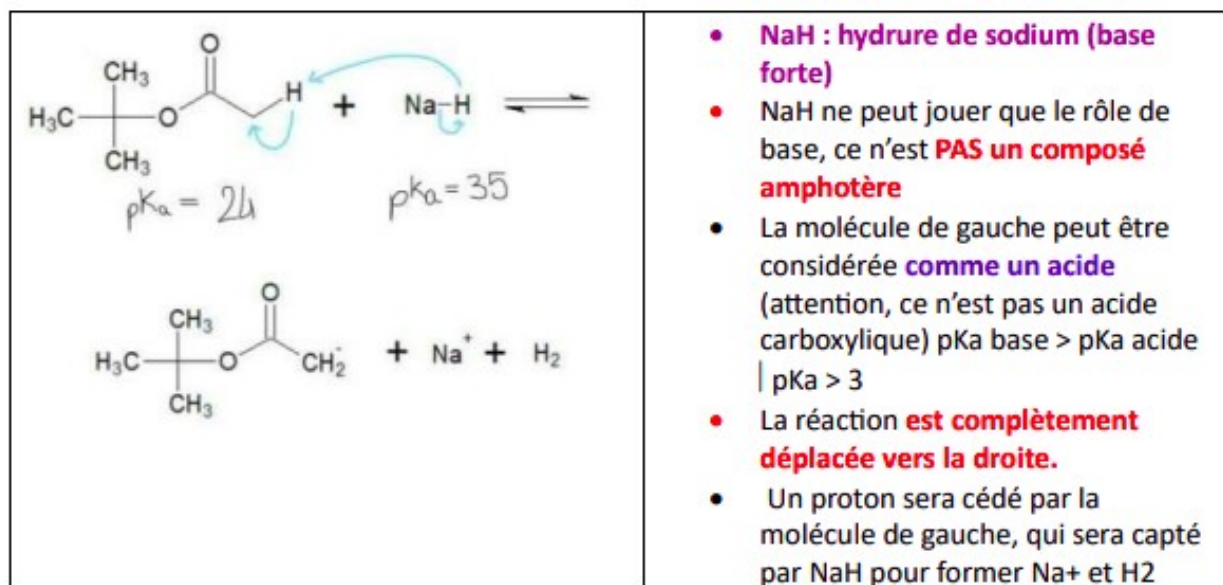
avec CH_3COOH
acide acétique
 $\text{pK}_a \sim 4-5$

L'acide acétique joue le rôle de l'acide (c'est encore une fois sa seule possibilité)

Le pyrrole joue le rôle de l'amine basique

Le pK_a de la base est inférieur au pK_a de l'acide donc on ne remplit pas les conditions qui permettent une réaction acide/base donc **la réaction ne peut pas avoir lieu.**

| | |
|--|--|
|  <p> $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\text{pKa} = 4 - 5$ + NH_3 $\text{pKa} = 9$ \rightleftharpoons $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ + 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 $\text{pKa} = -2$ + $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ acide $\text{pKa} = 4 - 5$ </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 $\text{pKa} = 33$ </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). 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 ! |



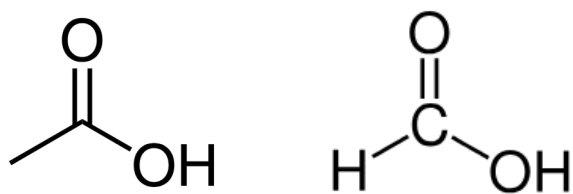
Classification des acides selon leur force

Cette partie on l'a déjà vue rapidement mais je refait un pont dessus pour que ce soit bien clair.

Rappel :

- **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**

Par exemple prenons ces deux acides :



On cherche à stabiliser la base conjuguée qui sera $\text{R}-\text{COO}^-$. 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 pK_a :

- $pK_a(\text{HCOOH}) = 3,8$
- $pK_a(\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}) = 4,8$

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