

Chimie organique

Chapitre 2

Réactions acido-basiques

I - L'acido-basicité au sens de Brønsted

- Rappeler la définition d'un acide et d'une base au sens de Lewis :

Acido-basicité au sens de Brønsted = cas particulier où le proton H^+ , entité lacunaire, s'échange.

Base :

Acide :

Couple A/B conjugués :

- Le « proton » en solution aqueuse, un ion très particulier !

La modélisation en ion H_3O^+ (ion oxonium)...

... permet de considérer le couple H_3O^+/H_2O comme un couple « ordinaire ».

Définition du pH en solution aqueuse :

- Force relative des acides et des bases, échelle de pK_a des couples

Définition de la constante d'acidité K_a d'un couple A/B :

... et du pK_a :

Conséquence : dans un couple A/B

- l'acide est d'autant plus fort que...

- la base est d'autant plus forte que...

Ainsi, **l'acidité ou la basicité sont des notions thermodynamiques** (elles sont associées à une constante **d'équilibre**, K_a).

La force relative des acides et des bases peut se visualiser sur une **échelle de pK_a** , que l'on présente ainsi :

Y placer deux couples et donner la signification du moyen mnémotechnique appelée « règle du gamma » :

Que peut-on dire quant à la **cinétique** des échanges de protons en solution ?

- Les couples de l'eau : doivent être connus par cœur, avec la valeur de leur pK_a

L'eau est une **espèce amphotère**, c'est-à-dire...

Pourquoi ces couples sont-ils si importants quand on travaille en solution aqueuse ?

Les placer sur une échelle de pK_a et définir un **acide fort dans l'eau** et une **base forte dans l'eau** :

- Diagramme de prédominance, rappel :

Dans la suite de ce chapitre, on va voir un certain nombre de couples acido-basiques particulièrement fréquemment rencontrés, notamment en chimie organique.

Préparer une grande « échelle de pK_a », que l'on va remplir progressivement.

II - Propriétés acides des liaisons H-X

Une table de données... Document 17

Table 1. Gas-Phase Homolytic H-X Bond Strengths, Pauling Electronegativity Differences, and pK_a Values for the Binary Acids

increasing acid strength →				increasing acid strength ↓
H-CH ₃ 438 ^a [0.4] ^b {49} ^c	H-NH ₂ 450 [0.9] {34}	H-OH 498 [1.4] {14.0}	H-F 570 [1.9] {3.2}	
H-SiH ₃ 384 [-0.3]	H-PH ₂ 351 [0.0]	H-SH 381 [0.4] {7.05}	H-Cl 432 [0.9] {-3}	
		H-SeH 335 [0.3] {3.89}	H-Br 366 [0.7] {-6}	
		H-TeH 277 [0.0] {2.6}	H-I 298 [0.4] {-7}	

- Écrire les différents couples de la deuxième période, puis reporter les pK_a sur une échelle verticale.

Comment peut-on interpréter cette évolution des pK_a ?

Remarque générale préliminaire : de quoi dépend la valeur de la constante K_a d'un couple ?

Conclusion : interpréter des différences de pK_a entre couples est un exercice délicat ! Il faut toujours être prudent !

Ici, quel facteur est le plus important pour interpréter l'évolution constatée ?

Valeurs de pK_a à retenir :

- Même question pour l'évolution dans la colonne des halogènes (les halogénures d'hydrogène)

Interprétation de l'évolution :

Ce qu'il faut retenir :

Qu'est-ce qu'une solution aqueuse **d'acide chlorhydrique**, d'acide bromhydrique ou d'acide iodhydrique ?

Pourquoi ces solutions, lorsqu'elles sont concentrées, ont une odeur piquante et sont extrêmement irritantes pour les voies respiratoires (les manipuler sous la hotte) ?

Pourquoi sont-elles dangereuses pour la peau et les yeux (lunettes de sécurité et gants indispensables) ?

III - Couples usuels en chimie organique

III.1 Acidité des alcools, des phénols, des acides carboxyliques et des amines

- Les alcools sont acides

Trouver le couple et, par analogie avec un autre couple vu précédemment, prévoir une valeur approchée du pK_a .

On retiendra :

- Le cas particulier des phénols (alcools aromatiques) :

Valeur du pK_a :

Éléments d'interprétation de la différence avec les alcools aliphatiques :

Pourquoi cette différence d'acidité entre les alcools aromatiques et aliphatiques a-t-elle autant d'importance, notamment lorsqu'on travaille dans le solvant eau ?

- Les acides carboxyliques

Valeur du pK_a :

Éléments d'interprétation de la différence avec les alcools aliphatiques :

Sous quelle forme rencontre-t-on un acide carboxylique dans de l'eau neutre ?..

- Les amines sont également acides... mais très faiblement !

Trouver le couple et, par analogie avec un autre couple vu précédemment, prévoir une valeur approchée du pK_a .

On retiendra :

Deux réactifs commerciaux utilisés lorsqu'on a besoin de bases très fortes (en solvant aprotique !) : LiNH_2 ou NaNH_2



Quel est l'intérêt de ces réactifs et pourquoi sont-ils à manipuler avec beaucoup de précautions et loin de toute trace d'humidité (ils sont conservés dans des conteneurs étanches, sous atmosphère d'azote) ?

III.2 Basicité des alcools et des amines

- Les alcools sont basiques

Trouver le couple et, par analogie avec un autre couple vu précédemment, prévoir une valeur approchée du pK_a .

On retiendra :

- Les amines sont basiques

Trouver le couple et, par analogie avec un autre couple vu précédemment, prévoir une valeur approchée du pK_a .

On retiendra :

- Conclusion des paragraphes précédents : alcools et amines sont des **espèces amphotères** (on dit aussi que ce sont des **ampholytes**), ce qui signifie...


À bien retenir (faire un diagramme de prédominance pour cela) : sous quelle(s) forme acido-basique peut-on trouver les alcools, phénols, acides carboxyliques et amines **dans l'eau** ?

III.3 Autres couples courants

- Couple H_2/H^- ($pK_a = 35$)

L'**hydrure** de sodium NaH se présente comme une poudre dispersée dans une huile. Bien la garder à l'abri de l'eau et des acides ! On lave l'huile avec un solvant hydrocarbure ou un éther anhydre avant utilisation...

Applications	
Application	Sodium hydride suspension (60% suspension in paraffin oil) for synthesis. CAS No. 7646-69-7, EC Number 231-587-3.

Informations de sécurité selon le SGH	
Pictogramme(s) de danger	
Mention(s) de danger	H260: Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément.

Quel est ce gaz dégagé au contact de l'eau ?..

Quel est l'intérêt de ce réactif ?

- Le dioxyde de carbone et ses propriétés acido-basiques

Le dioxyde de carbone est aussi qualifié « d'acide carbonique ». Pour quelle raison ? Écrire les réactions pour un rendre compte, identifier les couples A/B (pK_a environ 6 et 10).

Faire un diagramme de prédominance dans l'eau.

Le pH du sang est de 7,4... sous quelle forme acido-basique se trouve majoritairement le dioxyde de carbone dissous dans le sang ?

Le bicarbonate de sodium, un produit très courant... de la cuisine au placard à balais et au laboratoire de chimie !





À quoi sert couramment la solution ci-dessus au laboratoire ?