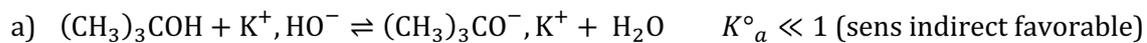


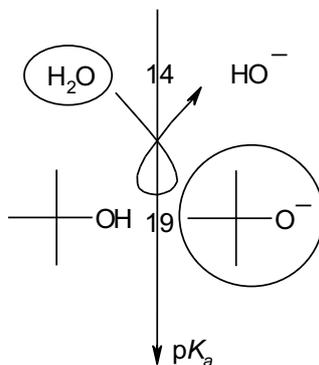
Corrigé exercice 10

ACIDITÉ ET BASICITÉ

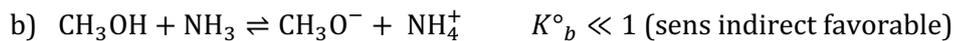
1) On place les couples mis en jeu sur une échelle de pK_a ; le sens favorable de l'équilibre correspond à la réaction de l'acide le plus fort avec la base la plus forte (espèces entourées ci-dessous).



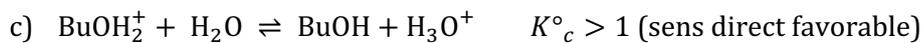
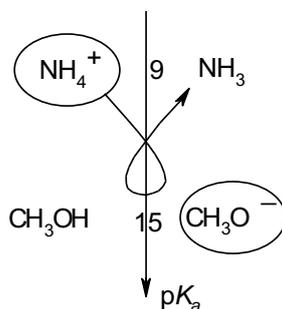
← sens favorable



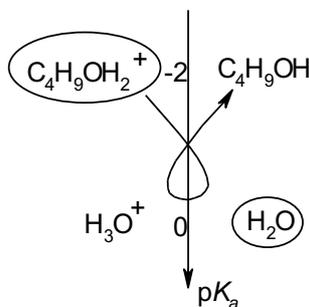
Un alcoolate ne peut exister qu'à l'état de traces dans le solvant eau, c'est une **base forte dans l'eau**.



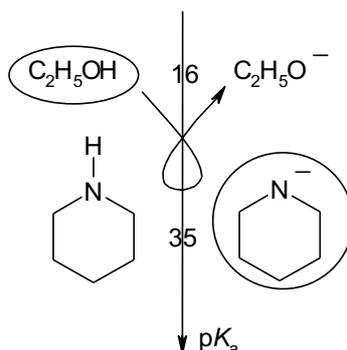
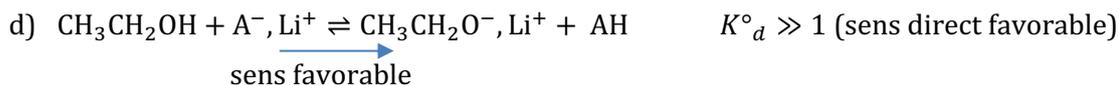
← sens favorable



→ sens favorable



Un alcool protonné ne peut exister qu'à l'état de traces dans le solvant eau, c'est un **acide fort dans l'eau**.



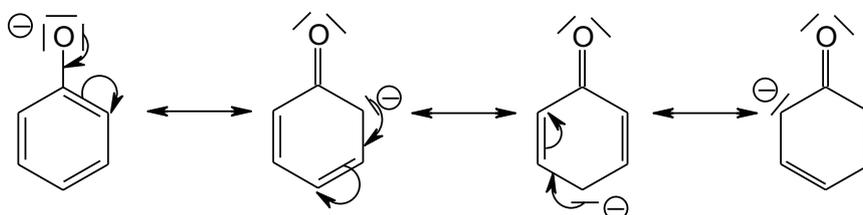
2) Dans cette question, il faut bien distinguer :

- l'alcool **aliphatique** (non aromatique), ici l'éthanol, de $pK_a = 15,9$: dans l'alcoolate, la charge négative est localisée sur l'oxygène, c'est une base forte, semblable à l'ion hydroxyde HO^- .

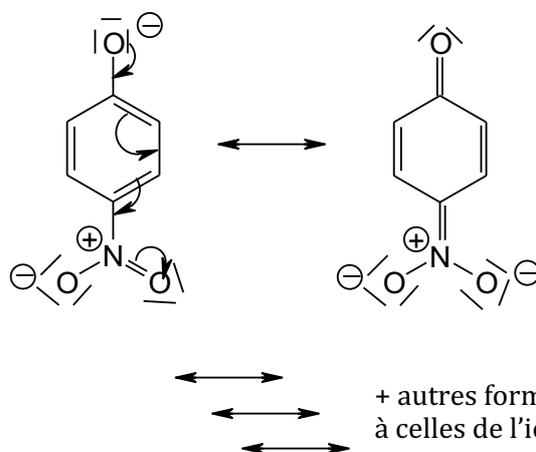


ion éthanolate
charge localisée
base forte

- le phénol et ses dérivés (alcools **aromatiques**). Dans ce cas, la charge négative de l'alcoolate est **délocalisée** vers le cycle par effet mésomère. Elle est donc moins forte sur l'oxygène, ce qui est un argument (parmi d'autres) qui interprète une basicité plus faible que celle de l'ion éthanolate :

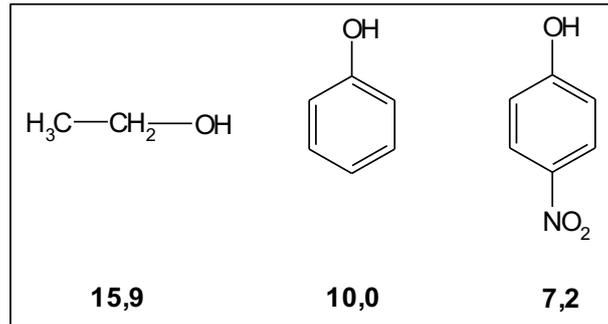


Pour le paranitrophénol, l'effet est accentué par l'existence d'une formule mésomère supplémentaire très représentative :



La base conjuguée est donc particulièrement stabilisée par mésomérie, c'est ce couple qui a le pK_a le plus faible de la liste : 7,2.

En conclusion, les pK_a sont :

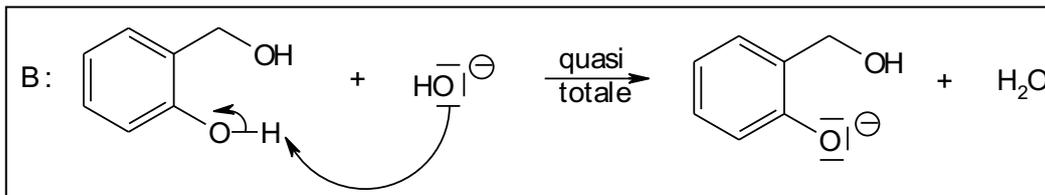


Remarque : on peut écrire aussi des formules mésomères sur le phénol et ses dérivés, mais il se crée des séparations de charge inverses à l'électronégativité, alors que ce n'est pas le cas quand on raisonne sur la base conjugué. C'est donc sur les phénolates que l'effet mésomère est le plus important.

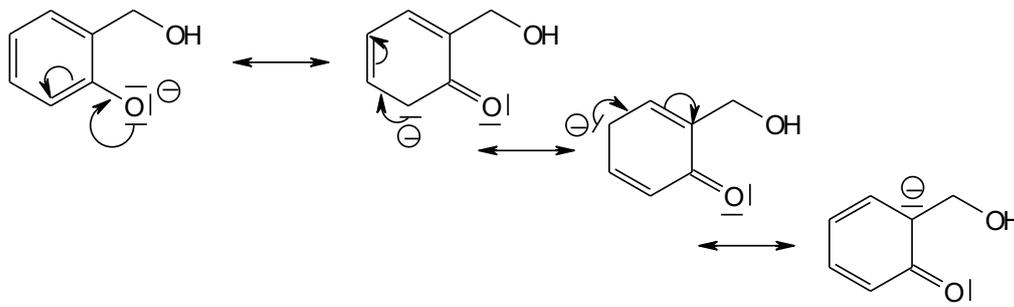
3) À nouveau, il faut bien distinguer dans cette molécule les deux types de fonctions alcool :

- le groupe OH situé sur le CH_2 est un **alcool aliphatique** (=non aromatique), de pK_a supérieur à 14 (les doublets non liants sur O ne sont pas conjugués avec les liaisons doubles du groupe phényle). L'alcoolate est une base plus forte que HO^- ; on ne peut donc pas déprotonner cette fonction par la soude.

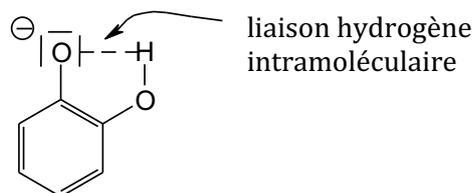
- le groupe OH connecté directement au groupe phényle : on retrouve un dérivé du **phénol**, alcool aromatique, de pK_a voisin de 10. Cet acide est donc déprotonné par la soude de manière quasi-totale et la base conjuguée peut exister en solution aqueuse.



On rappelle que la stabilité particulière de la fonction phénolate peut se justifier par la délocalisation de la charge négative par mésomérie :

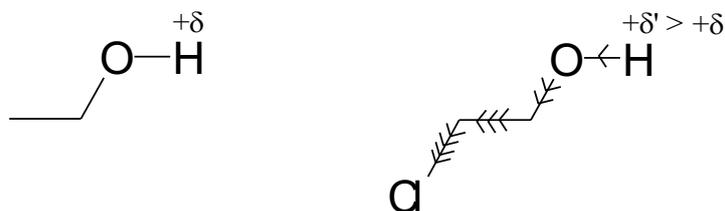


4) Le catéchol peut donner des liaisons hydrogène intramoléculaires, mais cela a peu d'influence sur la stabilité de la forme acide (ne change pas le caractère $+\delta$ de l'hydrogène non impliqué). Par contre, **la base conjuguée est stabilisée par la liaison hydrogène intramoléculaire** (particulièrement intense avec les anions). Ceci peut constituer un argument pour interpréter la valeur plus basse du pK_a .

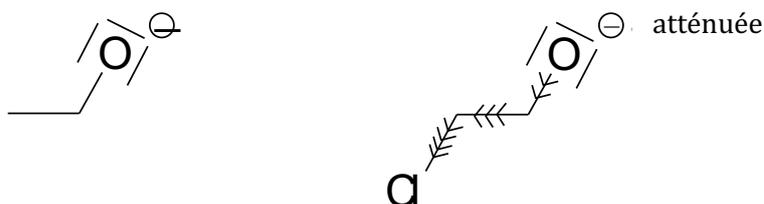


La base conjuguée de l'hydroquinone ne donne pas lieu à cet effet car les groupes hydroxyle sont trop éloignés.

5) Cette série met en évidence **l'effet inductif attracteur** de l'atome de chlore. L'atome de chlore étant plus électronégatif que l'atome d'hydrogène qu'il remplace, il attire à lui de la densité électronique ; cet effet se ressent le long de plusieurs liaisons, même s'il s'atténue avec la distance. Ici, il tend à renforcer la charge $+\delta$ sur l'atome d'hydrogène acide, ce qui **renforce son acidité** :



L'effet sur la base conjuguée est encore plus net : en attirant les électrons, le chlore affaiblit quelque peu la charge négative portée par l'oxygène, ce qui **diminue la basicité de l'alcoolate** :



L'augmentation de l'acidité de la forme acide et la diminution de la basicité de la forme basique expliquent conjointement la valeur plus faible du pK_a du 2-chloroéthanol par rapport à l'éthanol.

L'effet s'accroît lorsqu'il y a deux atomes de chlore... mais ce ne serait plus vrai avec trois atomes de chlore ! Ceci montre la fragilité du raisonnement précédent, qui ne prend notamment pas en compte les effets de solvatation, qui ont pourtant une importance majeure.