

Licence Sciences Pour la Santé



UE Bases en Sciences de la vie

PARTIE CHIMIE (JEAN-MARC LANCELIN)
COURS 3-4/4 DU LUNDI 4 OCTOBRE 2021



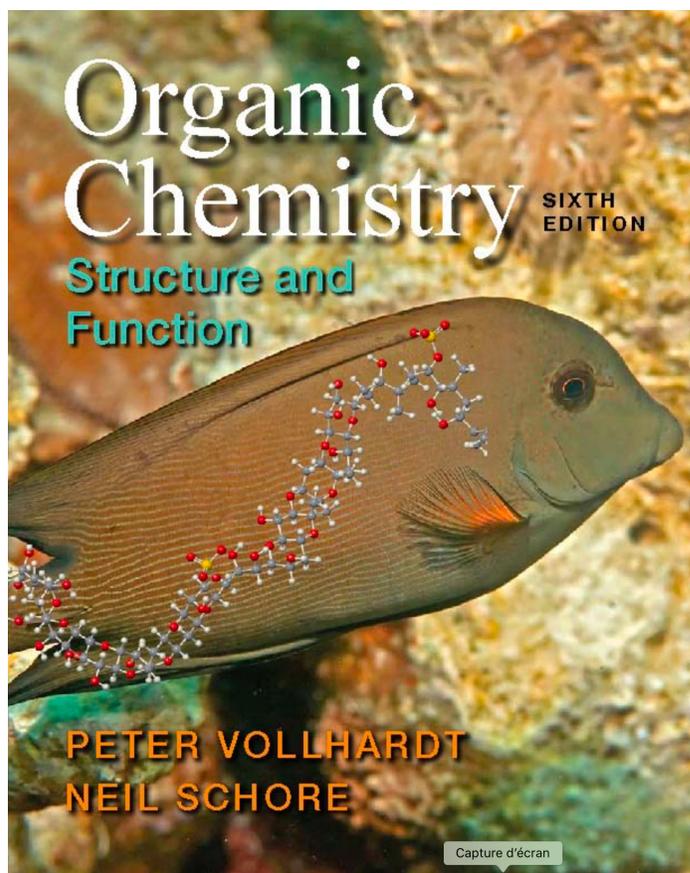
Buts de la partie chimie de l'UE bases en SV



- Donner les bases de chimie pour les Sciences de la Vie
- Éléments, liaisons, molécules,
- Corrections des exercices de la semaine dernière
- **Acides-bases (faibles surtout) en solutions aqueuses**
- Structure moléculaire et fonctions organiques, différents types d'isomérismes.
- 5 séances de cours / TD intégrés.

« Best seller » support

Volhardt & Shore , *Organic Chemistry*, Freeman, 2014



<http://www.cchem.berkeley.edu/kpvgrp/Teaching.htm>

- Chapitre 2

Définition d'une constante d'équilibre K



K = constante d'équilibre
 $[]$ = concentration en mol \cdot L⁻¹

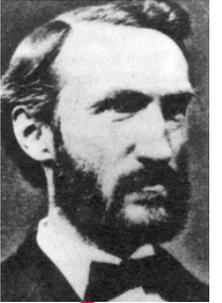


Si K est grande \Rightarrow réaction "totale"
 \Rightarrow grand ΔG^0 , "descente rapide"

K est une représentation de ΔG°

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303 RT \log K \text{ (in kcal mol}^{-1} \text{ or kJ mol}^{-1}\text{)}$$

J.W. Gibbs
1839-1903



ΔG° = Différence d'énergie libre de Gibbs
"Standard" (1 atm, 25°C (298 kelvin) 1 M (1 mol · L⁻¹))

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2,3 RT \log K$$

T = température en kelvin (K) 0 kelvin = -273°C

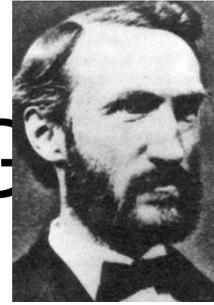
R = Constante des gaz parfaits

A 25°C (298 kelvin)

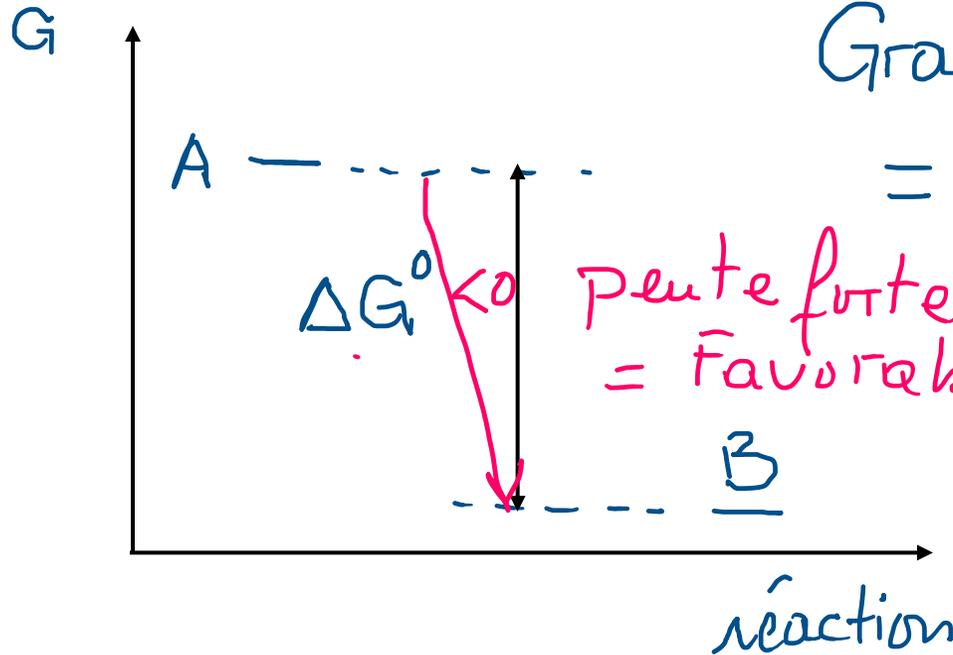
↑
1 kcal · deg⁻¹ · mol⁻¹

$$\Delta G^\circ = -1.36 \log K \text{ (in kcal mol}^{-1}\text{)}$$

K est une représentation de ΔG



JW Gibbs (1839-1903)

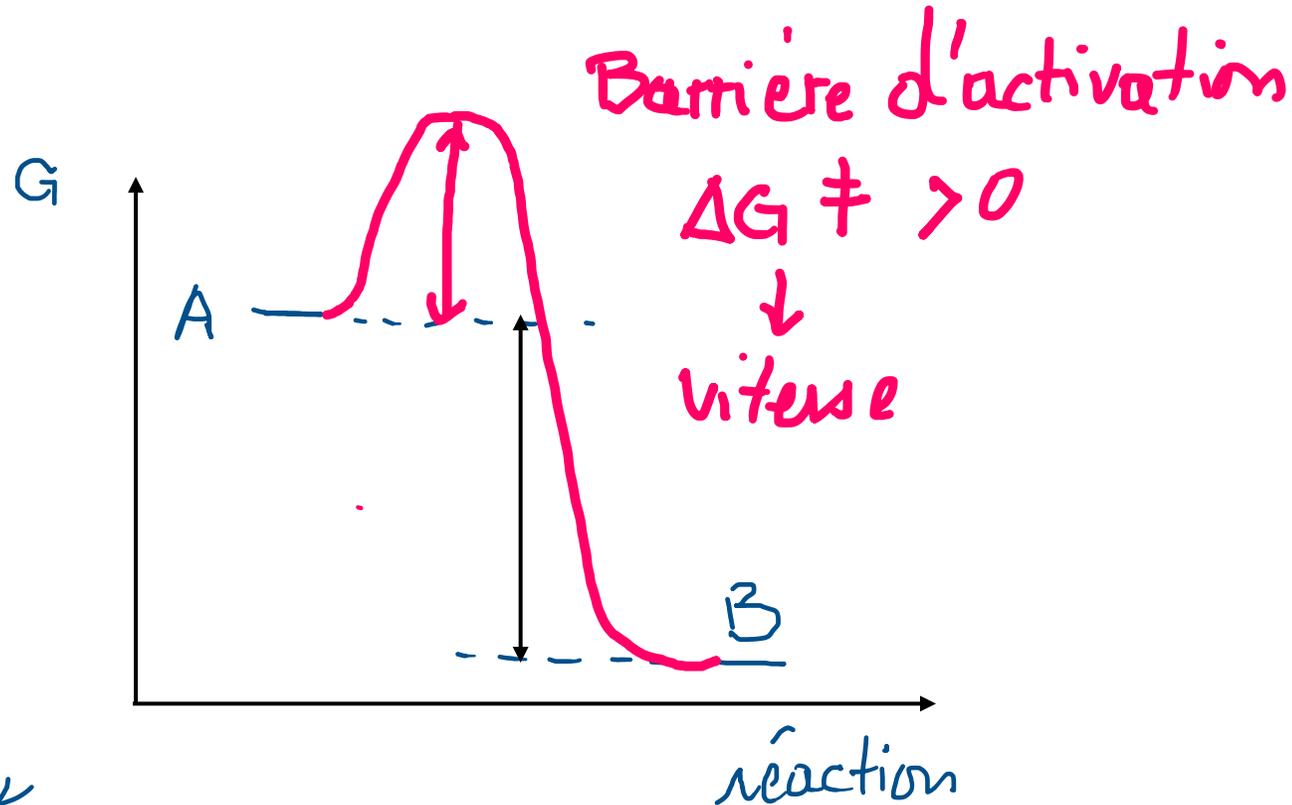


Grande K = Grande ΔG°

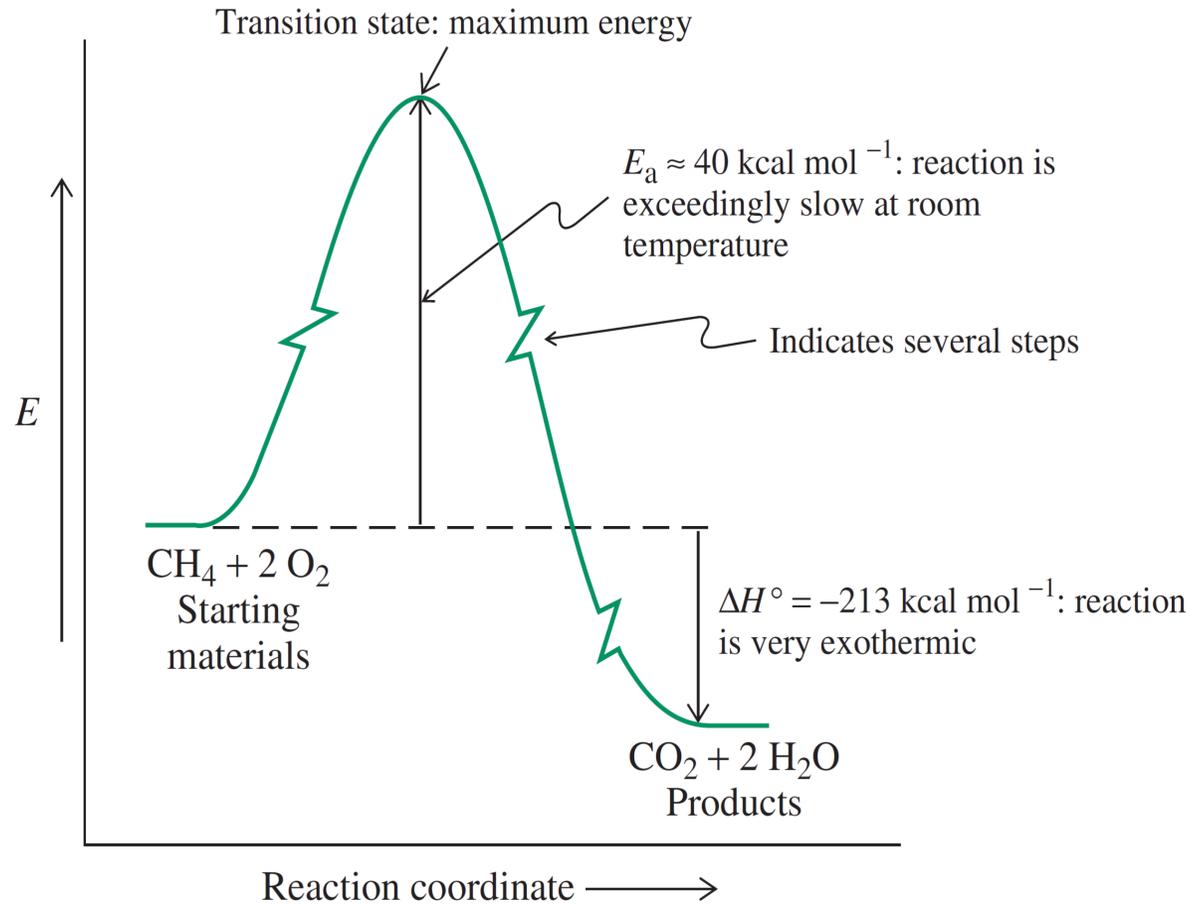
= pente forte A \rightarrow B

pente forte
= favorable

Favorable n'est pas pour autant spontané!



Favorable n'est pas pour autant spontané!



Jean-Marc Lancelin
après sa combustion
spontanée



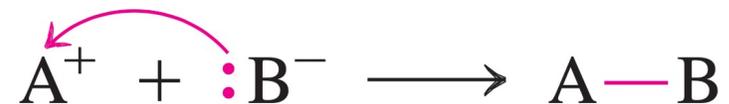
Symbolisme chimique des dissociations et des associations

Dissociation



Movement of an electron pair converts the A–B covalent bond into a lone pair on atom B

Association



The reverse of the previous process: A lone pair on B moves toward A, becoming a new covalent bond between them

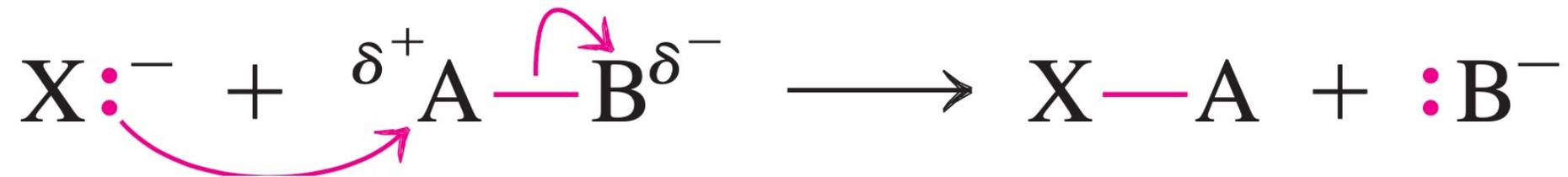
Symbolisme chimique des dissociations et des associations

Dissociation /dissociation en équilibre



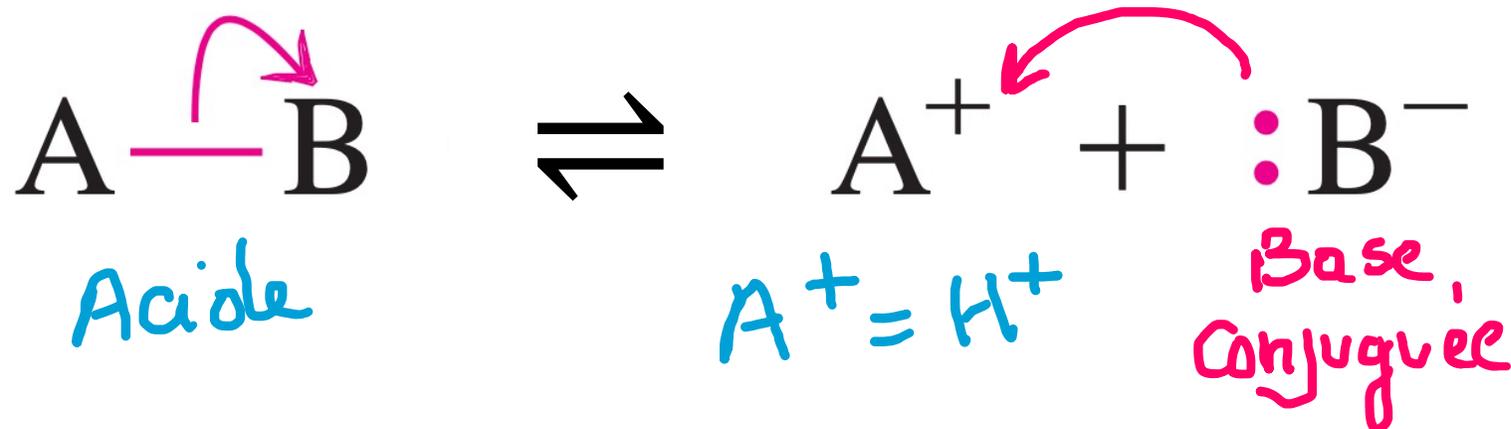
Symbolisme chimique des dissociations et des associations

Dissociation / association simultanées (substitution)



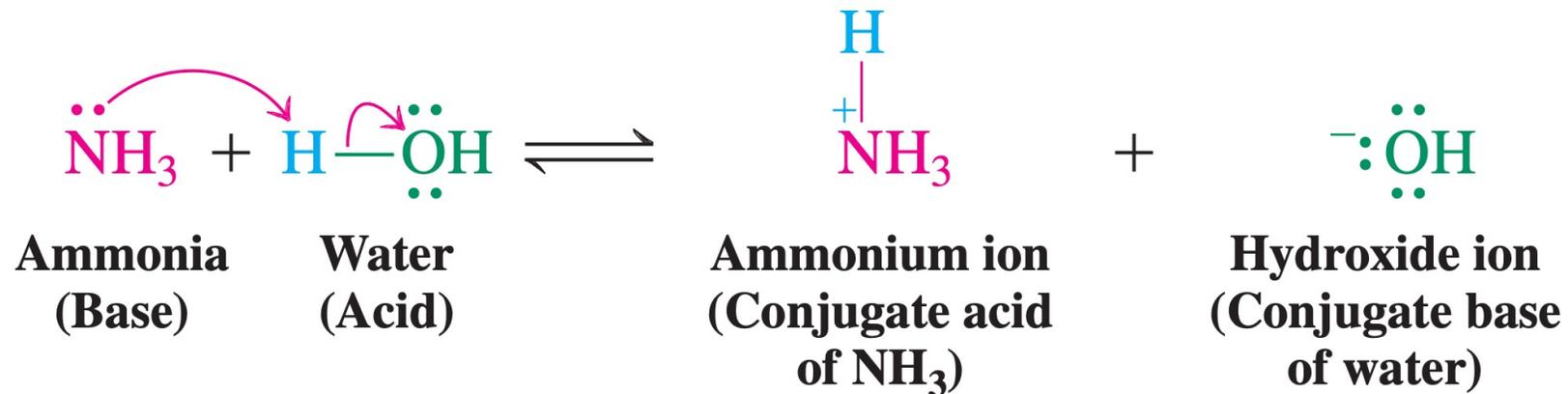
La force des acides et des bases est mesurée par la constante de dissociation K

- Acides et base de Brønsted & Lowry :
 - Acides = donneurs de proton(s) (H^+)
 - Bases = accepteurs de H^+



La force des acides et des bases est mesurée par la constante de dissociation K

- Acides et base de Brønsted & Lowry :
 - Exemple NH_3 dans H_2O



La force des acides et des bases est mesurée par la constante de dissociation K_a : déf. du pH

- H_2O est neutre (ni acide ni basique), à 25 °C on a :



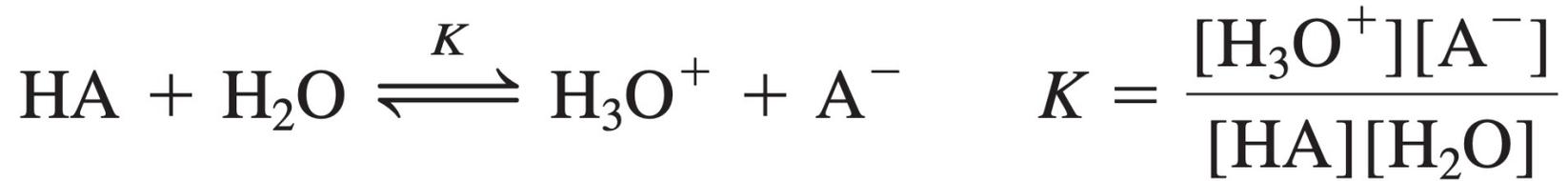
- À 25°C $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- pH = 7 (neutre, si < 7 acide, si > 7 basique)

La force des acides et des bases est mesurée par la constante de dissociation K : déf. du pK_a

- Pour un acide général de type HA



- $[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ g (1 L)} / 18 \text{ g mol}^{-1} \simeq 55 \text{ mol}$, « l'eau est 55 M » (c-à-d une constante)

$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pK_a = -\log K_a^*$$

La force des acides et des bases est mesurée par la constante de dissociation K : pH et pKa

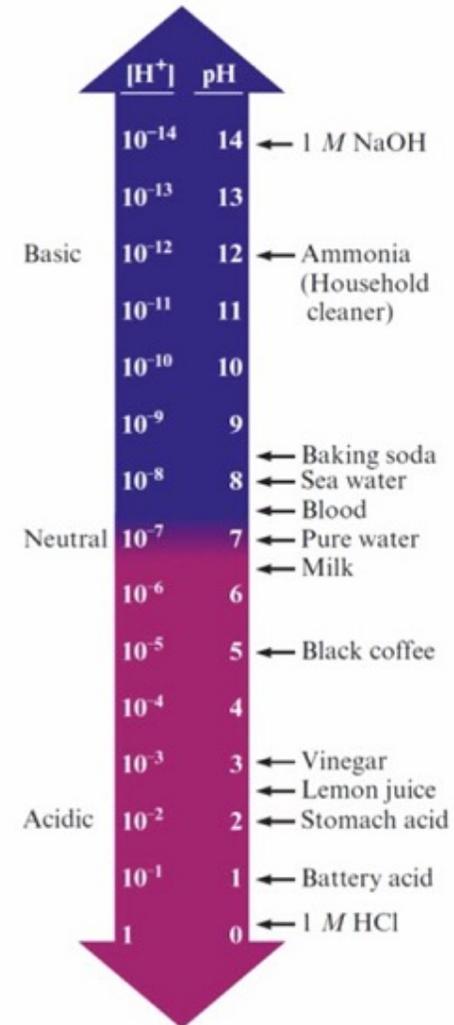
Table 2-2 Relative Acidities of Common Compounds (25°C)

Acid	K_a	pK_a
Hydrogen iodide, HI (strongest acid)	$\sim 1.0 \times 10^{10}$	-10.0
Hydrogen bromide, HBr	$\sim 1.0 \times 10^9$	-9.0
Hydrogen chloride, HCl	$\sim 1.0 \times 10^8$	-8.0
Sulfuric acid, H_2SO_4	$\sim 1.0 \times 10^3$	-3.0 ^a
Hydronium ion, H_3O^+	50	-1.7
Nitric acid, HNO_3	25	-1.4
Methanesulfonic acid, CH_3SO_3H	16	-1.2
Hydrogen fluoride, HF	6.3×10^{-4}	3.2
Acetic acid, CH_3COOH	2.0×10^{-5}	4.7
Hydrogen cyanide, HCN	6.3×10^{-10}	9.2
Ammonium ion, NH_4^+	5.7×10^{-10}	9.3
Methanethiol, CH_3SH	1.0×10^{-10}	10.0
Methanol, CH_3OH	3.2×10^{-16}	15.5
Water, H_2O	2.0×10^{-16}	15.7
Ammonia, NH_3	1.0×10^{-35}	35
Methane, CH_4 (weakest acid)	$\sim 1.0 \times 10^{-50}$	~ 50



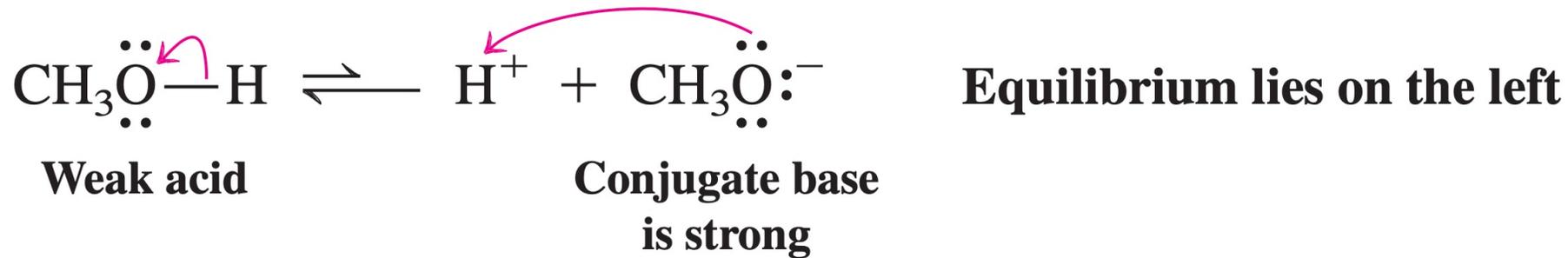
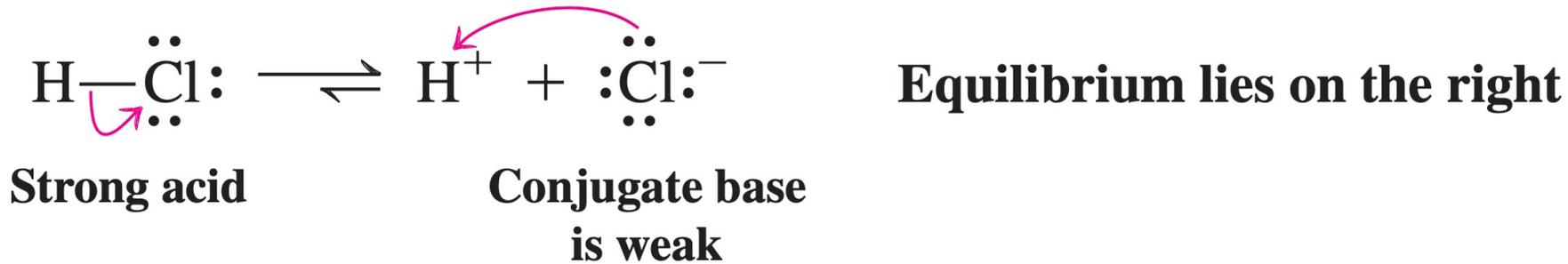
Note: $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$ mol L⁻¹.

^aFirst dissociation equilibrium



La force des acides et des bases est mesurée par la constante de dissociation K :

Equilibres et déséquilibres !



La force des acides et des bases est mesurée par la constante de dissociation K :

En rapport avec l'électronégativité des éléments

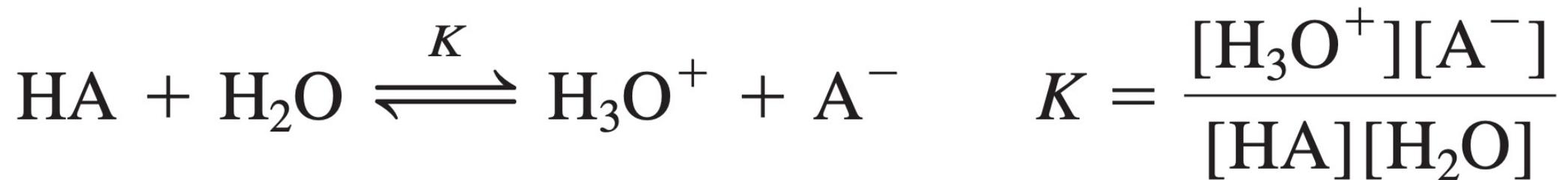
Increasing electronegativity of A



Increasing acidity

La force des acides et des bases est mesurée par la constante de dissociation K :

- À $\text{pH} = \text{p}K_a$ on 50% de dissociation
- Relation d'Henderson-Hasselbalch



$$\text{pH} = \text{p}K + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

Titration pH

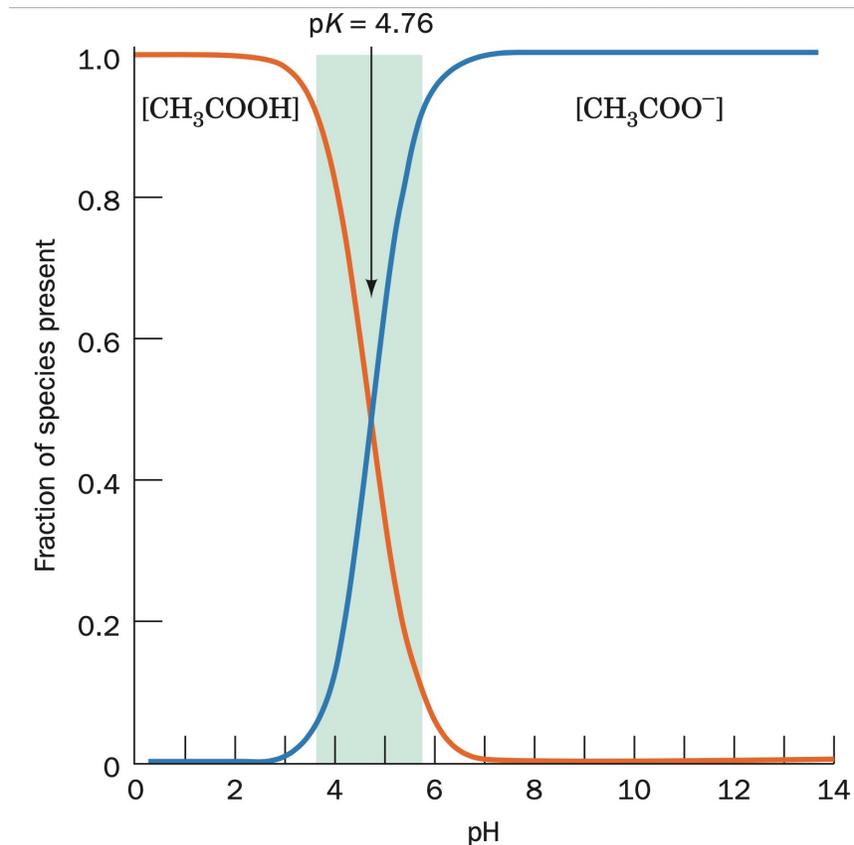
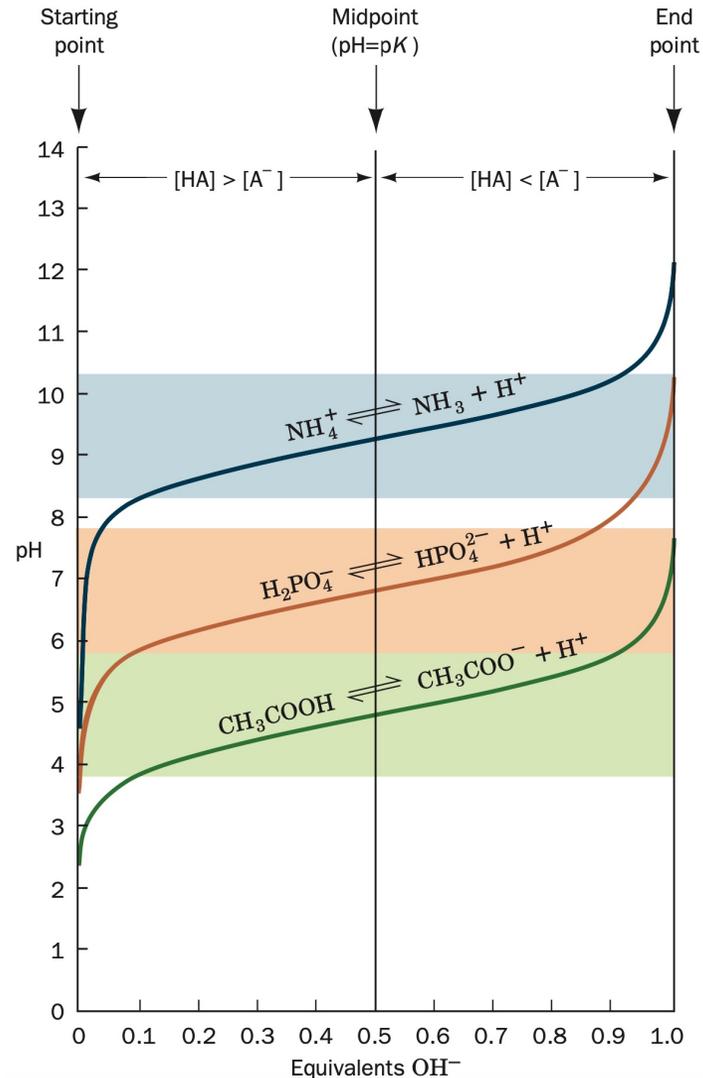


Figure 2-12 Distribution curves for acetic acid and acetate ion
The fraction of species present is given as the ratio of the concentration of CH_3COOH or CH_3COO^- to the total concentrations of these two species. The customarily accepted useful buffer range of $\text{pK} \pm 1$ is indicated by the shaded region.

- Donald Voet, Judith G. Voet, **Biochemistry, 4th Edition, Wiley, 2010** (ISBN: 978-0-470-57095-1) page 48
- Tampon dans la zone $\text{pK} \pm 1$ unité pH

Titration d'un « faible » par un « fort »



- Donald Voet, Judith G. Voet, **Biochemistry, 4th Edition, Wiley, 2010** (ISBN: 978-0-470-57095-1) page 47
- Tampon dans la zone $\text{pK} \pm 1$ unité pH

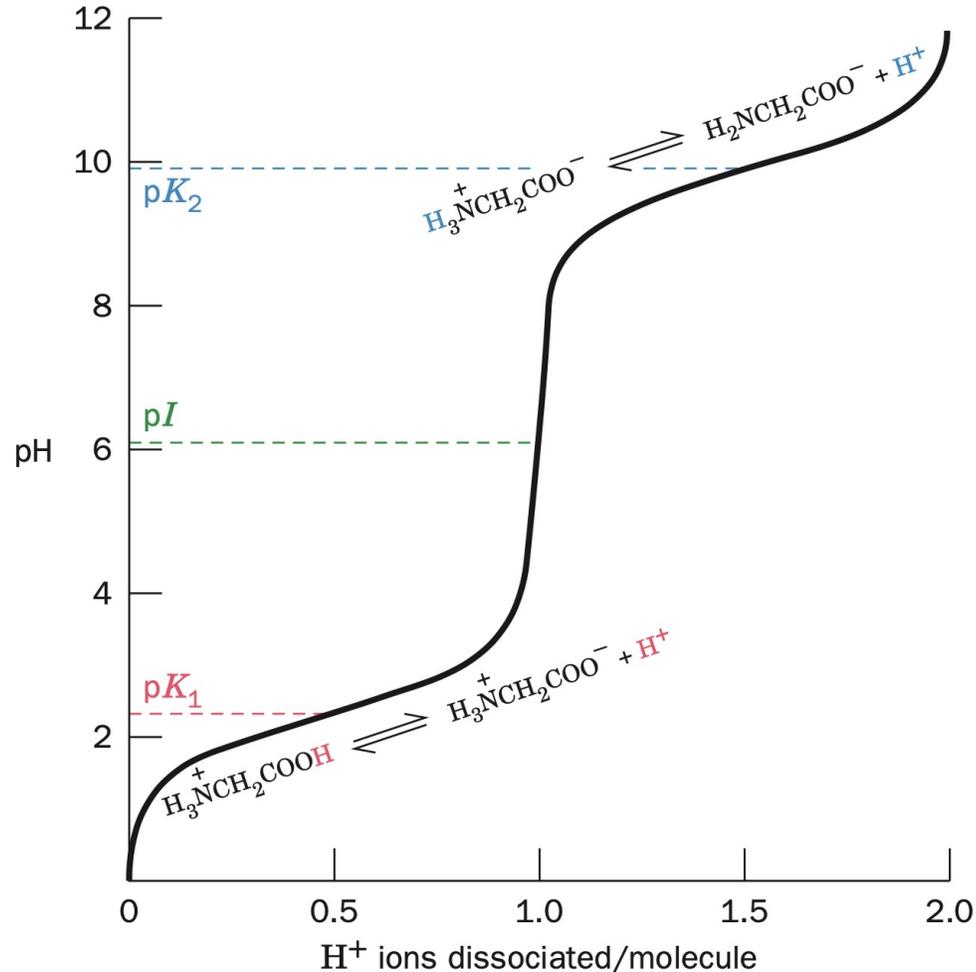
A la fois acide & base : la glycine

Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{pK} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

$$\text{pI} = \frac{1}{2} (\text{pK}_i + \text{pK}_j)$$

100% du Zwitterion



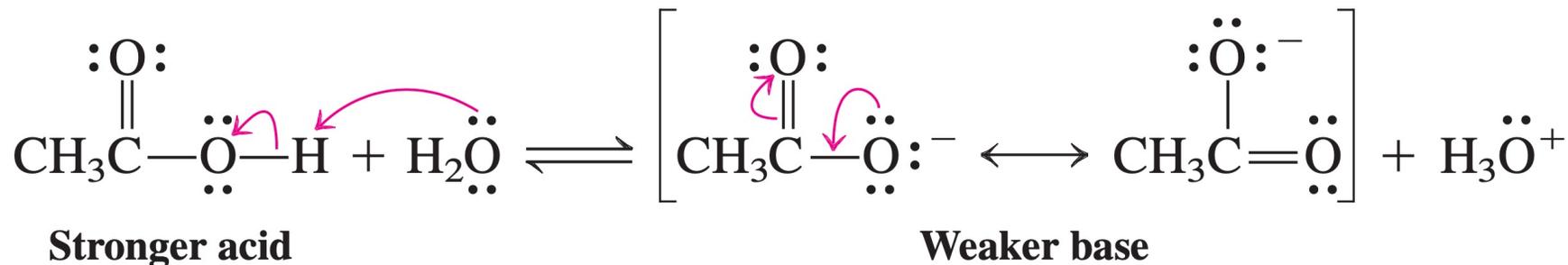
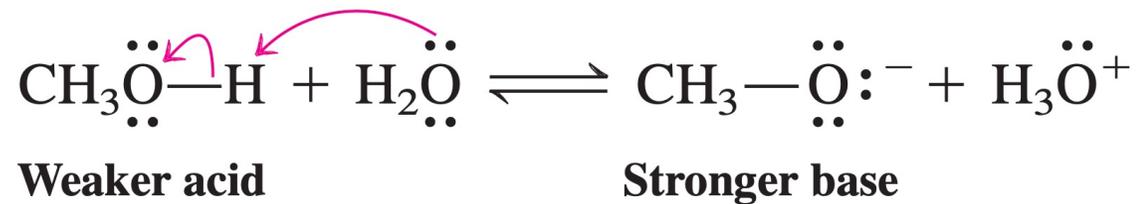
- Donald Voet, Judith G. Voet, **Biochemistry, 4th Edition, Wiley, 2010** (ISBN: 978-0-470-57095-1) page 72

Figure 4-6 Titration curve of glycine. Other monoamino, monocarboxylic acids ionize in a similar fashion. [After Meister, A., *Biochemistry of the Amino Acids* (2nd ed.), Vol. 1, p. 30, Academic Press (1965).]  See the Animated Figures

La force des acides et des bases est mesurée par la constante de dissociation K :

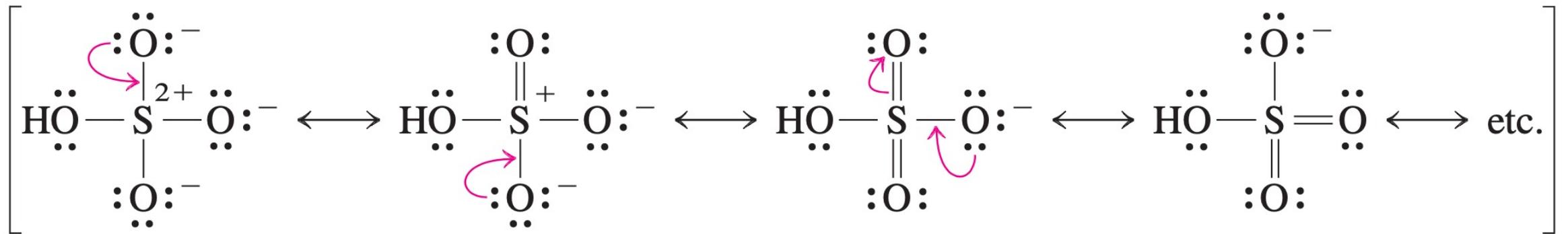
- En rapport avec la stabilité des espèces chimique en équilibre

Acetic Acid Is Stronger than Methanol Because Acetate Is Stabilized by Resonance



La force des acides et des bases est mesurée par la constante de dissociation K :

- En rapport avec la stabilité des espèces chimique en équilibre
- Acide très fort $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

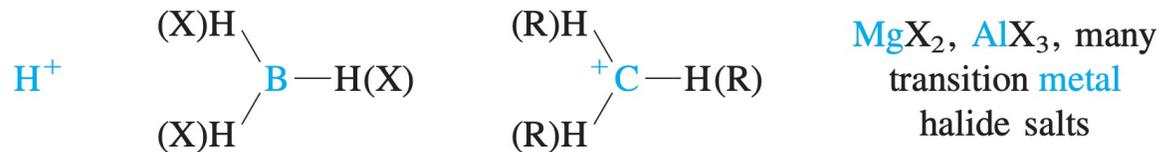


Hydrogen sulfate ion

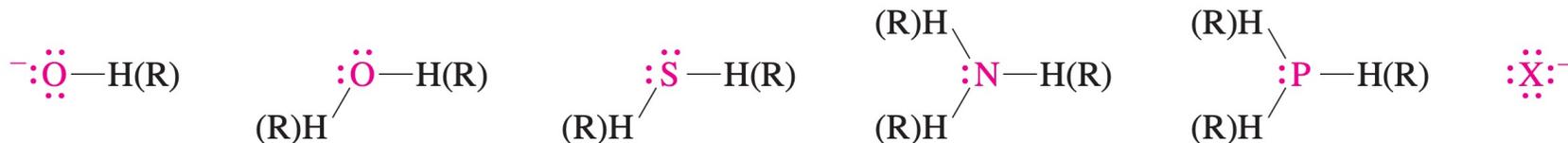
Acides & base selon Lewis

- Certain éléments ont des OA / OM vides dans leur CV et peuvent accepter des électrons d'autres qui ont des paires non partagées

Lewis Acids have unfilled valence shells

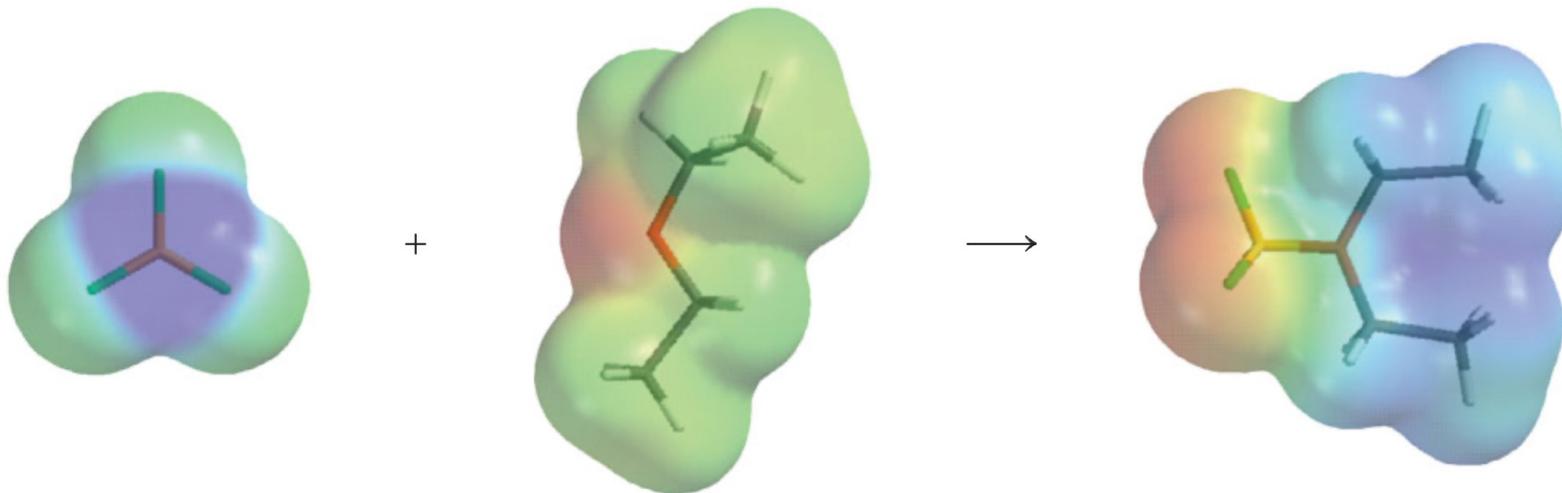
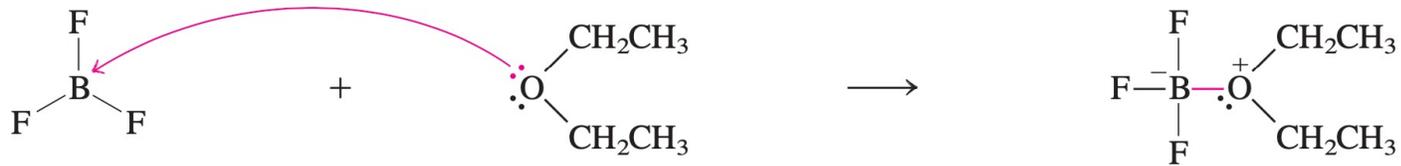
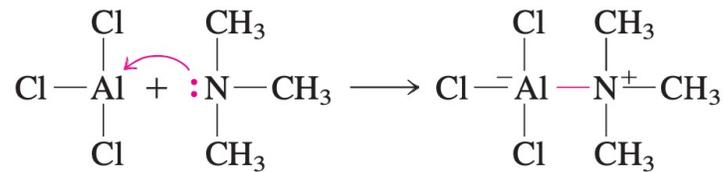
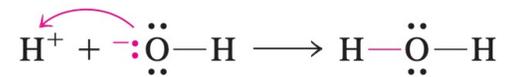


Lewis Bases have available electron pairs



Acides & base selon Lewis

Lewis Acid-Base Reactions



Concepts vu dans la partie acides-bases

- Définition des équilibres chimiques
- Notion de différence d'énergie libre
- Définition de la constante d'équilibre
- Définition d'un acide ou d'une base selon Bronsted et Lowry
- définition du pH, du pKa ; Henderson-Hasselbalch.
- fort/faible, zone tampon
- Extension aux acides et bases selon Lewis.