

7. Transferts de protons Equilibres acide-base



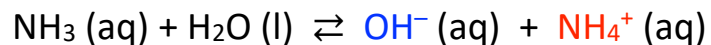
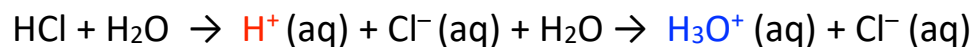
Théorie de Brønsted-Lowry

Les définitions d'un acide et d'une base ont été généralisées par Brønsted et Lowry (1923) : Les acides sont considérés comme des composés capables de libérer un ou plusieurs protons H^+ , qu'ils soient en solution dans l'eau ou non. Les bases sont vues comme des composés capables de capter un ou plusieurs ions H^+ .

La référence à l'eau comme solvant n'existe plus. On peut donc considérer des acides et des bases selon ces définitions en dehors du milieu aqueux.

Dans l'eau, les acides et les bases définis selon Arrhenius (voir §2) correspondent également à la définition de Brønsted-Lowry.

Exemples :



HCl libère un ion H^+ en solution aqueuse. Ce proton "réagit" avec l'eau pour former l'ion hydronium H_3O^+ : L'acide chlorhydrique est donc à la fois un acide de Brønsted et un acide d'Arrhenius. L'ammoniac NH_3 capte un proton H^+ de l'eau pour former NH_4^+ . De même, il réagit avec l'eau pour former un ion OH^- : L'ammoniac est donc à la fois une base de Brønsted et une base d'Arrhenius.

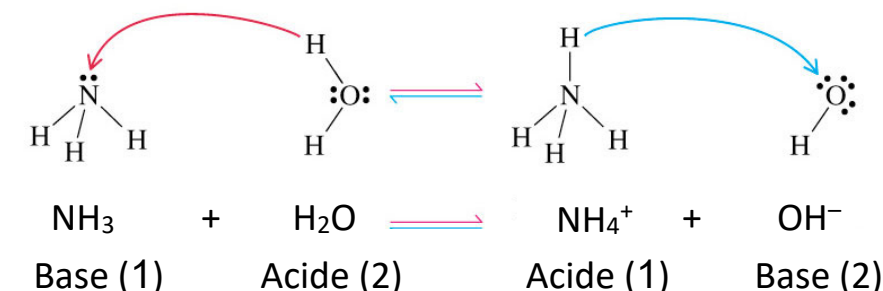
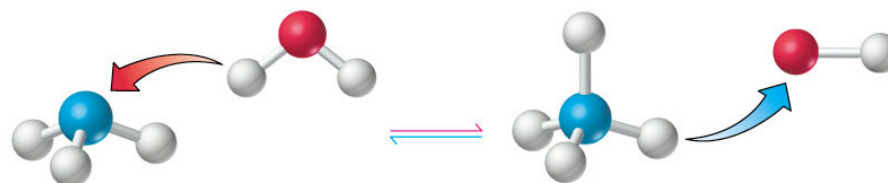
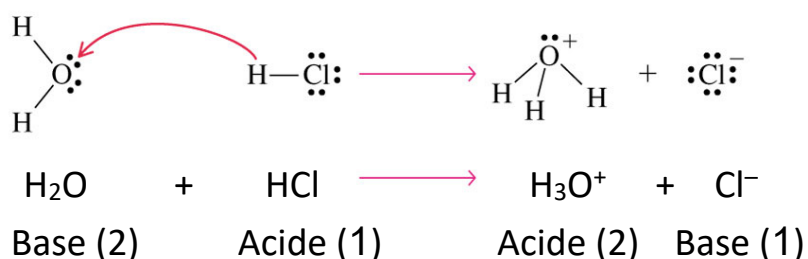
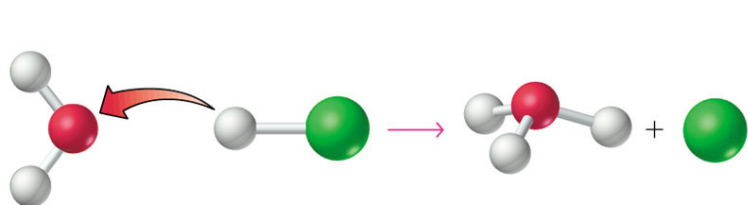


Johannes Brønsted
(1849-1947)



Thomas Lowry
(1874-1936)

L'eau amphiprotique



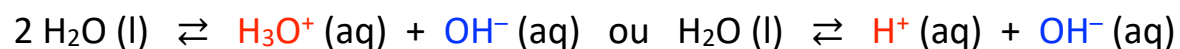
HCl est un acide fort. Son **hydrolyse** (réaction avec l'eau) est complète. Dans ce cas H₂O capte le proton libéré par l'acide. H₂O agit donc comme une base.

NH₃ est une base faible. Son ionisation est partielle et un équilibre s'établit avec les produits de l'hydrolyse. Ici, l'eau cède un proton qui est capté par l'ammoniac. H₂O agit donc dans cet équilibre comme un acide.

H₂O peut à la fois agir comme une base ou un acide de Brønsted. H₂O est dite **amphiprotique** (on dit aussi que H₂O est un **ampholyte**).

Dissociation de l'eau

Nous avons vu que l'eau est amphiprotique. Les protons migrent entre les molécules d'eau, même en l'absence d'un autre acide ou d'une autre base :



Le transfert de proton dans l'eau est l'une des réactions les plus rapides que l'on connaisse. L'équilibre entre H_2O , H^+ et OH^- existe donc toujours dans l'eau et dans les solutions aqueuses.

La réaction de dissociation de H_2O est appelée *l'autoprotolyse* de l'eau. Sa constante d'équilibre est aussi appelée *produit ionique de l'eau*:

$$K_e = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})} \cong [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / (c^0)^2 \quad (\text{adimensionnelle})$$

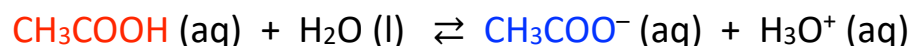
Dans l'eau pure et dans les solutions diluées, l'activité de H_2O est pratiquement égale à 1, et en conséquence $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ n'apparaît pas dans l'expression de K_e .

L'expérience montre que les activités de H^+ et OH^- dans l'eau pure à 25 °C sont de $a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = 9,965 \cdot 10^{-8}$ et donc que $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \approx 10^{-7} \text{ M}$. Il en découle:

$$K_e = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = (9,965 \cdot 10^{-8})^2 \Rightarrow \underline{K_e = 9.93 \cdot 10^{-15} \approx 10^{-14} \quad (T = 25^\circ\text{C})}$$

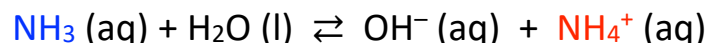
Acides et bases conjugués

Lorsqu'on dissout, par exemple, l'acide acétique CH_3COOH dans l'eau, on obtient des ions hydronium H^+ et des ions acétate:



Dans la réaction en retour, l'ion acétate peut capter un proton H^+ pour reformer l'acide acétique. L'ion acétate est donc une base. Comme l'ion acétate dérive de l'acide acétique par perte d'un proton, on dit qu'il est la *base conjuguée* de l'acide acétique.

De même, lorsqu'on dissout, par exemple, de l'ammoniac NH_3 dans l'eau, on obtient des ions hydroxydes OH^- et des ions ammonium NH_4^+ :



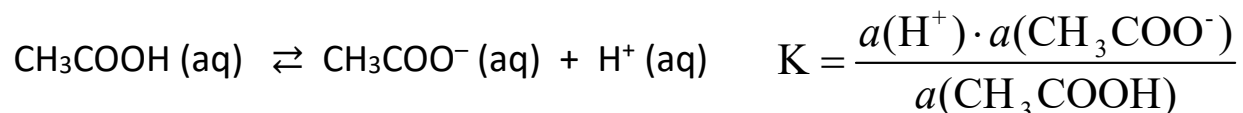
Dans la réaction en retour, l'ion ammonium peut libérer un proton H^+ pour reformer l'ammoniac. L'ion ammonium est donc un acide. Comme l'ion ammonium forme l'ammoniac par libération d'un proton, on dit qu'il est l'*acide conjugué* de l'ammoniac.

De manière générale, on a donc :

$$\begin{array}{lcl} \text{acide} & \rightleftharpoons & \text{base conjuguée} + \text{H}^+ \\ \text{base} & \rightleftharpoons & \text{acide conjugué} - \text{H}^+ \end{array}$$

Constante d'acidité

Les équilibres de transfert de proton sont décrits par des constantes d'équilibre. Pour une solution diluée de l'acide acétique dans l'eau, par exemple :



Pour des solutions suffisamment diluées, les coefficients d'activité des solutés $\gamma \approx 1$. On peut donc exprimer la constante d'équilibre en termes de concentrations. L'expression résultante, où toutes les concentrations sont divisées par $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est appelée la **constante d'acidité** (ou constante de dissociation de l'acide) et est notée K_a :

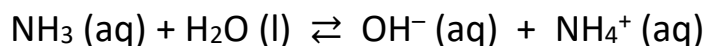
$$K_a = \frac{([\text{H}^+] / c^0) \cdot ([\text{CH}_3\text{COO}^-] / c^0)}{([\text{CH}_3\text{COOH}] / c^0)}$$

La valeur expérimentale de K_a pour l'acide acétique est de $1.8 \cdot 10^{-5}$. De manière générale, on a donc pour un acide AH et sa base conjuguée A^- dans l'eau :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{AH}] \cdot c^0}$$

Constante de basicité

On peut aussi écrire une constante d'équilibre pour l'équilibre de transfert de proton d'une base dans l'eau. Pour l'ammoniac aqueux, par exemple :



On postule que dans les solutions diluées $a(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$ reste pratiquement inchangée. En admettant des coefficients d'activité pour chacune des espèces $\gamma \approx 1$, avec $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on obtient l'expression de la **constante de basicité** :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot c^0}$$

La valeur expérimentale de K_b pour l'ammoniac dans l'eau à 25°C est $1.8 \cdot 10^{-5}$.

Pour éviter de devoir écrire des puissances, on donne souvent les constantes d'acidité et de basicité sous la forme de l'opposé de leur logarithme, en définissant:

$$\underline{pK_a = -\log K_a} \quad \text{et} \quad \underline{pK_b = -\log K_b}$$

Plus un acide sera fort, plus la valeur de K_a sera élevée et plus celle de pK_a sera faible. De même, plus une base sera forte, plus la valeur de K_b sera élevée et plus celle de son pK_b sera faible.

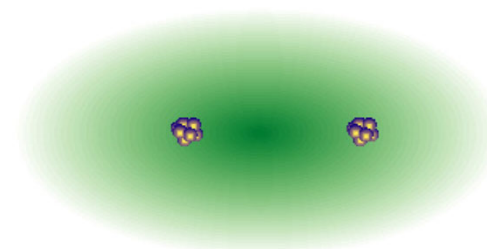
Raison de la force d'un acide

L'ionisation d'un acide $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ peut être vue comme la succession de deux étapes virtuelles: (1) Dans la première, la liaison A–H doit être rompue. Cette étape est naturellement endothermique ($\Delta H_{\text{liaison}} > 0$). (2) La seconde étape consiste en la solvatation des ions par les molécules de solvant. Ce processus qui crée des liaisons ions-solvant est spontané. L'enthalpie libre du processus $\Delta G < 0$.

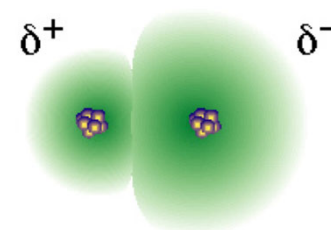
Pour des molécules de structures voisines, l'enthalpie libre de solvatation des ions (H^+ et A^-) sera relativement semblable. C'est donc l'énergie de la liaison A–H qui déterminera dans une grande mesure la force relative de l'acide.

Une liaison A–H à caractère fortement covalent (avec mise en commun des électrons de valence dans une orbitale moléculaire liante) correspondra à une énergie de liaison élevée. Au contraire, une liaison fortement polarisée correspondra à une liaison à caractère ionique plus prononcé et de plus faible énergie.

Comme la polarité de la liaison A–H augmente avec l'électronégativité de A, on peut prévoir que plus l'électronégativité de A est grande et plus l'acide AH est fort.



liaison covalente

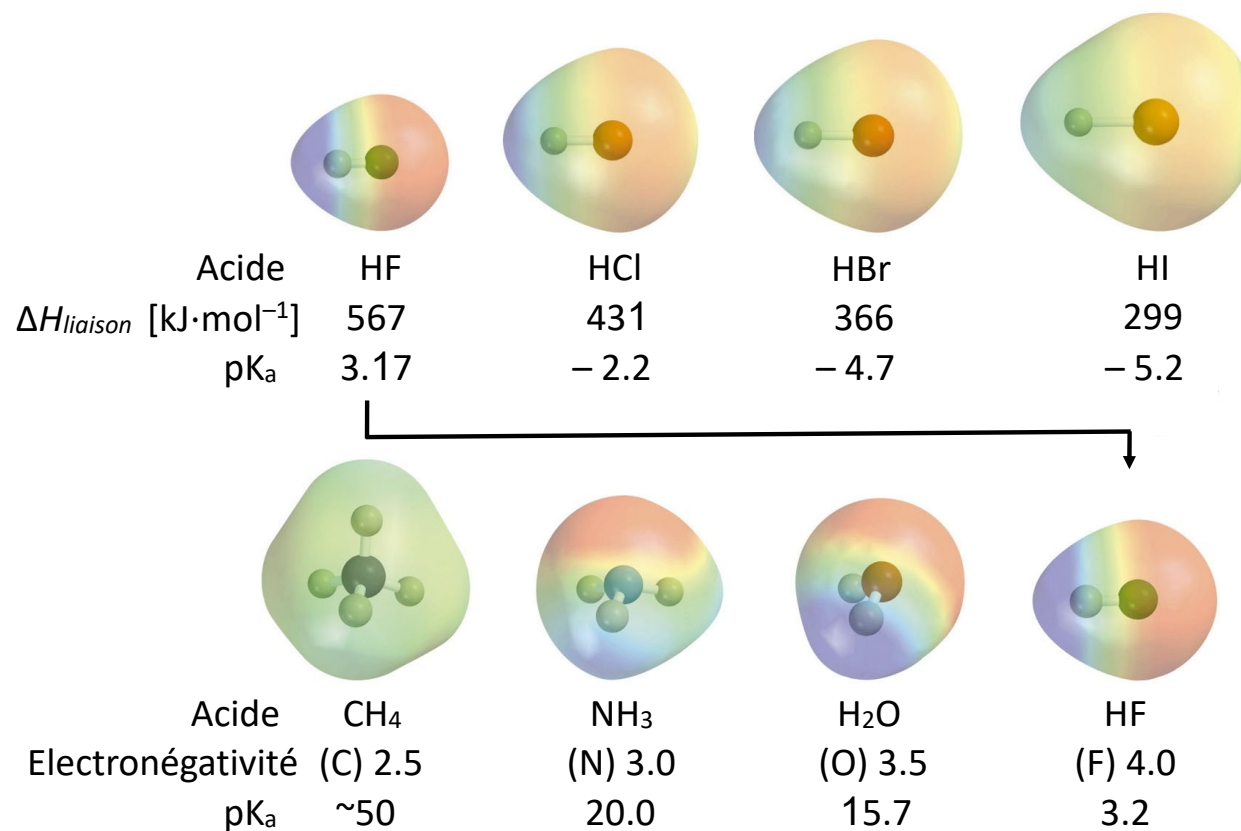


liaison polarisée



liaison ionique

Prédiction de la force d'un acide



Constantes d'ionisation

$T = 25^{\circ}\text{C}$

Acide	pK _a	Base	pK _b
Trichloracétique CCl_3COOH	0,52	Urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	13.9
Benzènesulfonique $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	0,7	Aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	9,37
Iodique HIO_3	0,77	Pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	8,75
Phosphorique H_3PO_4	2.12	Hydroxylamine NH_2OH	7,97
Chloracétique CH_2ClCOOH	2,85	Nicotine $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	5,98
Fluorhydrique HF	3,45	Morphine $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	5,79
Formique HCOOH	3,75	Hydrazine NH_2NH_2	5,77
Benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	4.19	Ammoniac NH_3	4,75
Acétique CH_3COOH	4,75	Triméthylamine $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	4.19
Carbonique H_2CO_3	6,37	Méthylamine CH_3NH_2	3,44
Hypochloreux HClO	7,53	Diméthylamine $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	3,27
Cyanhydrique HCN	9.31	Ethylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	3.19
Phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10.64	Triéthylamine $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	2,99

La “bascule” conjuguée

Considérons l'équilibre général:



Un acide fort est un acide dont l'équilibre de dissociation dans l'eau est fortement déplacé dans la direction de la perte d'un proton (sa **déprotonation**) et la formation de sa base conjuguée. Plus l'acide sera faible, au contraire, et plus l'équilibre sera déplacé dans le sens de la capture d'un ion H^+ par sa base conjuguée (la **protonation** de la base). Il s'en suit les correspondances générales suivantes :

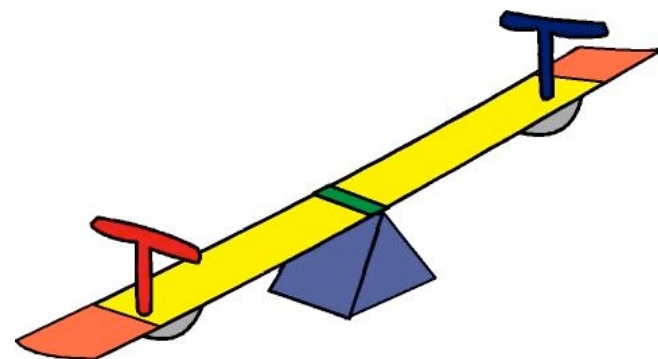
Acide fort	$\longleftrightarrow$	Base conjuguée très faible
Acide faible	$\longleftrightarrow$	Base conjuguée faible
Acide très faible	$\longleftrightarrow$	Base conjuguée forte

Le même raisonnement peut bien entendu être fait pour un équilibre général :



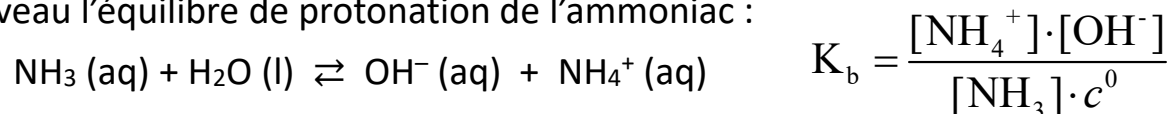
Il aboutit au mêmes correspondances :

Base forte	$\longleftrightarrow$	Acide conjugué très faible
Base faible	$\longleftrightarrow$	Acide conjugué faible
Base très faible	$\longleftrightarrow$	Acide conjugué fort

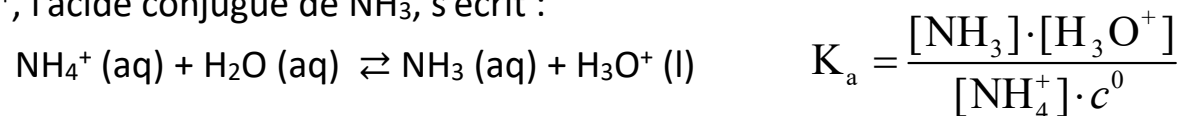


Couples acide-base conjugués

Considérons à nouveau l'équilibre de protonation de l'ammoniac :



L'hydrolyse de NH_4^+ , l'acide conjugué de NH_3 , s'écrit :



En multipliant les constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyse des deux constituants du ***couple conjugué*** :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\cancel{\text{NH}_3}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\cancel{\text{NH}_4^+}] \cdot c^0} \cdot \frac{[\cancel{\text{NH}_4^+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\cancel{\text{NH}_3}] \cdot c^0} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] / (c^0)^2$$

$$\underline{K_a \cdot K_b = K_e}$$

Cette relation importante s'applique à tous les couples conjugués acide-base en solution aqueuse.

L'échelle des pH

Il est en pratique très utile de pouvoir indiquer l'acidité d'une solution. Pour éviter de manipuler des puissances de 10, l'activité des ions H^+ , $a(H^+)$, est indiquée sur une échelle logarithmique en définissant le **pH** d'une solution par :

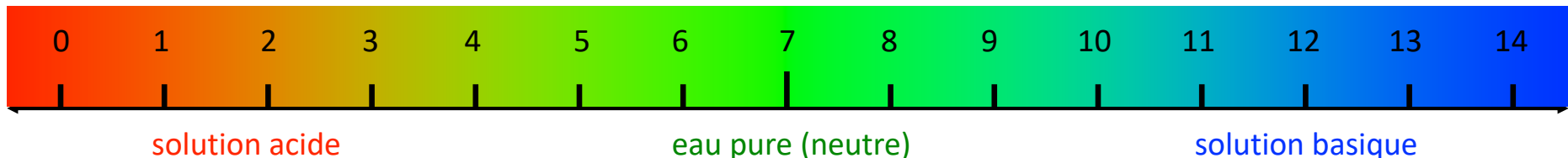
$$pH = -\log a(H^+) = -\log (g \cdot [H^+] / c^0)$$

où g est le coefficient d'activité des ions H^+ dans la solution et $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans des solutions suffisamment diluées, on peut admettre que $g \approx 1$ et donc que :

$$pH \approx -\log ([H^+] / c^0)$$

Le pH de l'eau pure à 25°C, où $[H^+] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, sera donc $pH = -\log (10^{-7}) = 7,00$.

Plus la solution sera acide, plus grande sera la concentration $[H^+]$ et plus basse sera la valeur du pH .



Une solution acide contiendra une concentration $[H^+]$ supérieure à celle de l'eau pure : $[H^+] > 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ et sera donc caractérisée par un $pH < 7.0$. Une solution basique contiendra elle une concentration $[H^+]$ inférieure à celle de l'eau pure :

$[H^+] < 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ et sera donc caractérisée par un $pH > 7.0$.

pH et pOH

De nombreuses expressions impliquant des acides et des bases sont nettement simplifiées lorsqu'on exprime les quantités sous la forme de leurs logarithmes. La quantité pX est une généralisation de la définition du pH :

$$pX = -\log a(X) = -\log (\gamma \cdot [X] / c^0) , \text{ et pour des solutions diluées :}$$

$$pX \approx -\log ([X] / c^0)$$

Par exemple, pOH est défini pour des solutions diluées par :

$$pOH \approx -\log ([OH^-] / c^0)$$

De même, pK_e signifie:

$$pK_e = -\log K_e = -\log (1.00 \cdot 10^{-14}) = 14.00$$

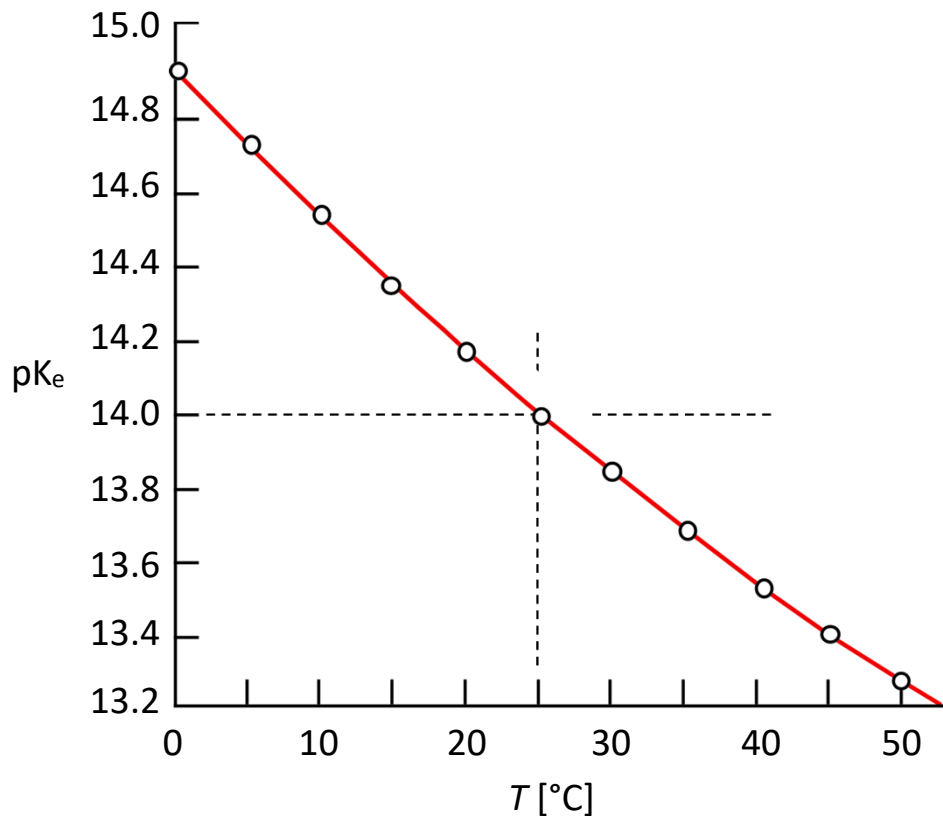
$$pK_e = -\log ([H_3O^+] \cdot [OH^-] / (c^0)^2) = pH + pOH$$

Cette dernière relation permet de déterminer plus aisément le pH d'une solution d'une base forte.

Exemple : Une solution de KOH 10^{-4} M (une base forte) contient des ions OH^- à raison de $[OH^-] = 10^{-4}$ M. Cette concentration correspond à une valeur de $pOH = 4.0$. Le pH de la solution basique sera donc:

$$pH = pK_e - pOH = 14.0 - 4.0 = 10.0.$$

Effet de la température



La dissociation d'un acide faible HA, dont la tendance à céder un proton dépend de l'énergie de la liaison H–A, est un processus endothermique. On s'attend donc, en vertu de la règle de Le Chatelier, que l'acide faible soit caractérisé par une constante d'acidité K_a plus élevée à plus haute température et donc par un pK_a plus faible.

L'eau ne fait pas exception à cette tendance. La constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau (produit ionique) K_e n'est pas indépendante de la température. K_e augmente avec T et donc pK_e diminue lorsque la température augmente.

A 37°C, par exemple, $pK_e = 13.6$; ce qui signifie que dans les conditions physiologiques la neutralité correspond à un pH de 6.8 et non pas de 7.0.

Degré d'ionisation / de protonation

Les acides faibles fournissent en solution aqueuse une concentration d'ions H_3O^+ inférieure à celle que fournissent les acides forts à la même **concentration initiale** (ou **concentration analytique**), c'est-à-dire à la concentration de l'acide supposé non-ionisé lors de la préparation de la solution.

Exemple : Le pH d'une solution aqueuse de HCl 0.01 M est égal à 2. La concentration en ions H_3O^+ d'une solution de CH_3COOH de même molarité est dix fois plus faible, et on trouve $pH = 3$. Pour obtenir un $pH = 2.5$, il suffit de préparer une solution à $3.2 \cdot 10^{-3}$ M de HCl , alors qu'il faut une près de 1 M de CH_3COOH pour arriver au même résultat.

Si on connaît $[\text{H}_3\text{O}^+]$, on peut calculer la fraction des molécules d'un acide AH qui sont dissociées (ionisées) dans l'eau selon $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Cette fraction est appelée le **degré d'ionisation** de l'acide:

Degré d'ionisation de l'acide faible: $\alpha = [\text{A}^-] / \text{concentration initiale de AH}$.

De manière similaire, on définit le **degré de protonation** d'une base faible B s'hydrolysant selon:

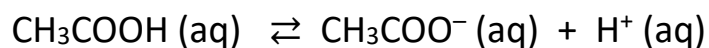
$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ par:

Degré de protonation de la base faible: $\alpha = [\text{BH}^+] / \text{concentration initiale de B}$.

Les degrés d'ionisation et de protonation d'acides et de bases faibles, respectivement, varient avec la concentration et dépendent de la force de l'acide ou de la base.

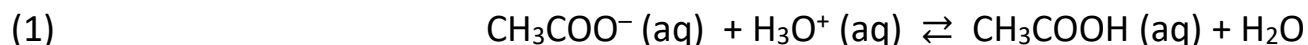
Hydrolyse des ions basiques

Des ions peuvent agir comme acides ou bases, de la même façon que des molécules neutres. Dans la discussion de l'acide acétique, la réaction :



a été écrite comme une réaction réversible. Si l'acétate de sodium (CH_3COO^-)(Na^+) (électrolyte fort) est dissout dans l'eau, une partie des ions acétate réagit avec les ions H^+ de H_2O pour former l'acide acétique non dissocié. CH_3COO^- est une base.

Lorsque les ions H^+ de l'eau sont utilisés dans une telle réaction, une quantité supplémentaire d'eau se dissocie pour maintenir le produit $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]$ constant.



Cette réaction est appelée **réaction d'hydrolyse** de l'ion acétate. Sa constante d'équilibre K_h est reliée à la constante d'acidité K_a de l'acide conjugué CH_3COOH par :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot c^0} \quad K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot c^0} \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] / (c^0)^2$$

Hydrolyse des ions acides

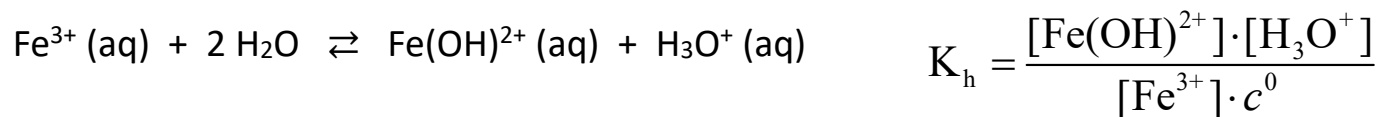
Une réaction analogue a lieu avec les ions positifs qui peuvent se comporter comme des acides en solution aqueuse et donner la base conjuguée. Ainsi, une solution de chlorure d'ammonium (NH_4^+)(Cl^-) (un électrolyte fort) sera acide à cause de la réaction:



Cette dernière réaction est la **réaction d'hydrolyse** de l'ion ammonium. Sa constante d'équilibre K_h est reliée à la constante de basicité de la base conjuguée NH_3 par :

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot c^0} \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot c^0} \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] / (c^0)^2 = K_h \cdot K_b$$

Autre exemple :

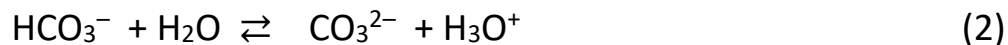


Acides et bases polyprotiques

Les acides de Brønsted qui peuvent céder plus d'un proton sont appelés **acides polyprotiques** (ou polyacides). L'acide sulfurique H_2SO_4 et l'acide carbonique H_2CO_3 peuvent, par exemple, céder deux protons par molécule. L'acide phosphorique H_3PO_4 peut en céder trois.

Une **base polyprotique** est une base qui peut fixer plus d'un proton par molécule, comme par exemple l'anion carbonate CO_3^{2-} et l'anion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, qui peuvent fixer deux protons chacun, ou l'anion phosphate PO_4^{3-} qui peut en fixer trois.

Chacune des étapes de l'ionisation possède sa propre constante d'équilibre. On utilise généralement les indices 1, 2, 3, ... pour distinguer les différentes constantes d'acidité ou de basicité d'un même composé polyprotique.

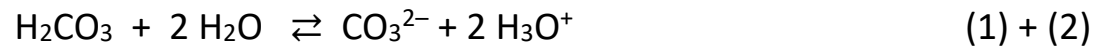


$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot c^0} \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-] \cdot c^0}$$

HCO_3^- , qui est la base conjuguée de l'acide carbonique dans le premier équilibre, se comporte dans le second comme un acide, où il produit à son tour sa propre base conjuguée CO_3^{2-} .

Ionisations partielle et globale

L'équation de l'ionisation totale est la somme des deux équations partielles (1) et (2) ci-dessus:



La constante d'acidité globale K_a , caractéristique de cette dernière, est donnée par le produit des constantes d'équilibre des réactions d'ionisation partielles K_{a1} et K_{a2} :

$$K_a = K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\cancel{\text{HCO}_3^-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot c^0} \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\cancel{\text{HCO}_3^-}] \cdot c^0} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+])^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot (c^0)^2}$$

La constante d'équilibre de la seconde ionisation d'un polyacide est toujours plus faible que celle de la première ionisation ($K_{a2} < K_{a1}$). La troisième, si elle existe est inférieure à la deuxième ($K_{a3} < K_{a2}$), et ainsi de suite.

Dans le cas d'une base polyprotique, telle que CO_3^{2-} par exemple, la relation

$$K_b = K_{b1} \cdot K_{b2}$$

est également vérifiée. Cette relation est une expression de *l'effet d'ion commun*, qui impose que pour deux équilibres comprenant un ion commun on ait toujours $K_{1+2} = K_1 \cdot K_2$.

pKa d'acides polyprotiques

$T = 25^{\circ}\text{C}$

Acide	pK ₁	pK ₂	pK ₃
acide sulfurique H ₂ SO ₄	fort	1.92	
acide oxalique (COOH) ₂	1.23	4.19	
acide sulfureux H ₂ SO ₃	1.81	6.91	
acide phosphoreux H ₃ PO ₃	2	6,59	
acide phosphorique H ₃ PO ₄	2.12	7.21	12.68
acide tartrique C ₂ H ₄ O ₂ (COOH) ₂	3,22	4,82	
acide carbonique H ₂ CO ₃	6,37	10.25	
acide sulfhydrique H ₂ S	6,89	14.15	