

06/01/2003

Département de Pharmacie d'Alger
Laboratoire de Chimie Analytique

Equilibres Acido basiques (En solution aqueuse)

Dr N.LAOUFI
Maître Assistante en Chimie Analytique

2^{ème} année Pharmacie 2015/2016

PLAN

- Introduction
- Historique
- I- Les 03 principales théories
Arrhenius; Bronsted et Lowry; Lewis
- II- Conséquences de la théorie de Bronsted
- 1- Couple acide/base conjuguée
- 2- Equilibre acidobasique
- 3- Ampholytes
- 4- Autoprotolyse
- 5- Polyacide/polybase
- 6- Vocabulaire

06/01/

Nicolas LEMERY (1645-1715) / cours de Chimie 1675

« je dirai que l'acidité d'une liqueur consiste dans des parties de sel pointues, lesquelles sont en agitation ; et je ne crois pas que l'on me conteste que l'acide n'ait des pointes, puisque toutes les expériences le montrent » et « L'alkali est une matière composée de parties roides et cassantes, dont les pores sont figurés de façon que les pointes acides y étant entrées, elles se brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement et selon que les parties qui composent cette matière sont plus ou moins solides, les acides trouvant plus ou moins de résistance, ils font une plus forte ou une plus faible effervescence ». La force d'un acide dépend de la finesse des pointes de ses particules, c'est-à-dire de la capacité à pénétrer les pores des corps qu'il attaque. La réaction entre un acide et un alkali est vue comme un combat dans lequel l'acide perd ses pointes : « [...] l'acide rompt ses pointes, principalement dans les alkalis bien compactes, en sorte que quand on le veut retirer il a perdu presque toute son acidité et il retient seulement une certaine âcreté »

.....Boyle, Lémery, Lavoisier, Berthollet, Davy, Thenard, Gay-Lussac, Liebig, Arrhenius, Brønsted, Lewis, etc.

.....Des propriétés perceptives à la théorie électronique

I- LES 03 PRINCIPALES THEORIES

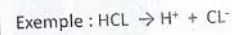
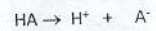
- 1-La théorie d'Arrhenius = théorie aqueuse, dissociation ionique
- 2- La théorie de Bronsted et Lowry = théorie protonique
- 3- La théorie de Lewis = théorie électronique

1- THEORIE D'ARRHENIUS (1887)

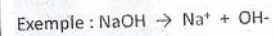
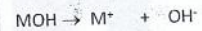
- ✗ Svante Auguste Arrhenius (1859-1927);
- ✗ Chimiste suédois. Prix Nobel de Chimie 1903;
- ✗ Théorie publiée en 1887.



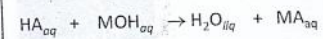
- ✗ Théorie aqueuse de dissociation ionique;
- ✗ Un acide d'Arrhenius est une substance qui, *en solution aqueuse*, libère un ou plusieurs hydrogènes (H^+);



- ✗ Une base d'Arrhenius est une substance qui, *en solution aqueuse*, libère un ou plusieurs ions hydroxydes (OH^-);



- ✗ Le mélange, dans l'eau, entre un acide et une base d'Arrhenius:



- ✗ Intérêt historique;
- ✗ N'envisage les acides et les bases qu'en solution aqueuse (exclut les autres solvants);
- ✗ Exclut des bases telles que NH_3 .

2- THEORIE DE BRONSTED et LOWRY (1923)

- ✗ Johannes Nicolaus Bronsted (Danemark; 1879-1947) et Thomas Martin Lowry (Angleterre; 1874 - 1936)



- ✗ Les 02 chimistes ont formulé, indépendamment et en 1923:

- de transfert de protons d'un acide vers une base.
- dans tous les solvants protoniques.



□ Théorie PLUS générale que celle d'Arrhenius:

□ Théorie protonique de Bronsted /Lowry, selon laquelle:

✗ Un acide HA est une substance capable de céder des ions H^+ . c'est un donneur de protons. $HA \rightarrow H^+ + A^-$

✗ Une base B est une substance capable de capter des ions H^+ . c'est un accepteur de protons. $B + H^+ \rightarrow BH^+$

✗ La réaction de neutralisation se fait par transfert de (H^+) d'un acide vers une base:



NOUS Y REVIENDRONS !!!!

3- THORIE DE LEWIS (1923)

✗ Gilbert Newton Lewis (1875-1946);

✗ Physicien Chimiste Américain;

✗ Théorie électronique des acides et des bases proposée en 1923;

✗ La plus générale des théories acido-basiques.

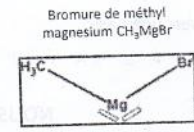
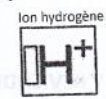
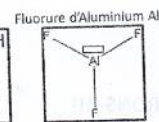
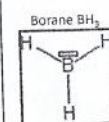


□ Un acide de Lewis est une entité :

✗ possédant une lacune électronique;

✗ Qui accepte un doublet d'électrons = électrophile ,

✗ Représentée par une case vide au-dessus de l'atome portant la lacune.

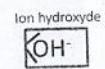
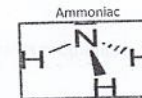
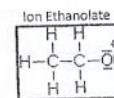


□ Une base de Lewis est une entité :

✗ possédant un doublet électronique;

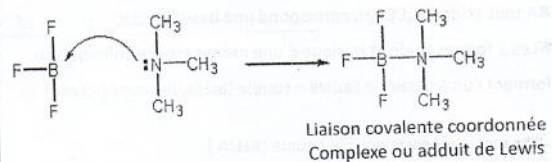
✗ Qui partage un doublet d'électrons = nucléophile ,

✗ Représentée par un doublet au-dessus de l'atome concerné.



La réaction acido-basique selon Lewis:

- ✗ Mise en commun du doublet d'électrons porté par la base de Lewis;
- ✗ La liaison établie est covalente,
- ✗ Aboutit à la formation d'un adduit de Lewis.



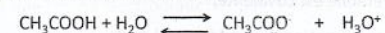
Rq: Les réactions acido-basiques de Lewis n'entraînent pas de modification du nombre d'oxydation (contrairement aux réactions redox).

II- CONSEQUENCES DE LA THEORIE DE BRONSTED ET LOWRY

- 1- Couple acide/base conjuguée
- 2- Equilibre acido-basique
- 3- Substance amphotère ou ampholyte
- 4- Polyacide/ polybase
- 5- Autoprotolyse de l'eau

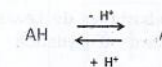
1- Couple (acide/base conjuguée)

Considérons l'équilibre d'ionisation de l'acide acétique dans l'eau:



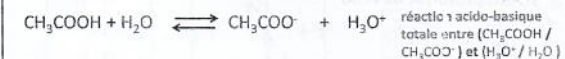
- ✗ A tout acide CH_3COOH , correspond une base CH_3COO^-
- ✗ Les 2 formes acide et basique d'une même espèce chimique se forment l'un à partir de l'autre = couple (acide/base conjuguée)

De façon générale pour le couple (AH/A⁻):

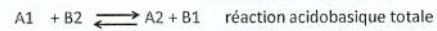
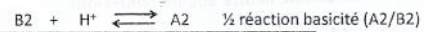


2- Le transfert de proton se fait entre deux couples (acide/base conjuguée) = réaction de neutralisation

- Les protons (H^+) ne peuvent exister libres.
- Un acide ne libère ses protons que s'il se trouve une base pour les capter; tout est équilibre!!!!



-De façon générale; soient les couples acide/base conjuguée (A1/B1) et (A2/B2)



3- Les ampholytes

✗ Un ampholyte est une substance pouvant se comporter à la fois comme un acide et comme une base.

□ Exemple 1 : H₂O

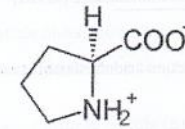
On dit: H₂O est un ampholyte ou H₂O est amphotère.



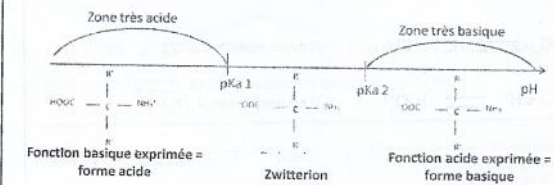
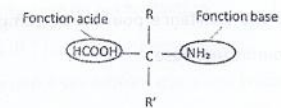
□ Exemple 2 : acide aminé

✗ Les AA portent à la fois une fonction carboxylique acide (-COOH) et une autre amine basique (-NH₂)

✗ A pH neutre, les acides aminés subissent une réaction acidobasique interne donnant lieu à un ion double neutre appelé zwitterion.

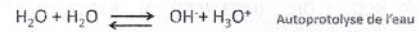


Forme zwitterionique de la proline



4- Autoprotolyse de l'eau / autodissociation de l'eau

✗ L'eau se décompose spontanément en ions hydroxyde (OH^-) et oxonium (H_3O^+) => **autoprotolyse de l'eau**.



✗ Cet équilibre est régi par une constante thermodynamique appelée produit ionique de l'eau => $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

$K_e = 10^{-14}$, dépend de la température

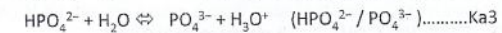
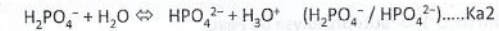
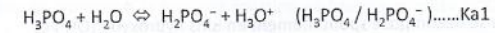
5- Polyacide / polybase

✗ Un polyacide a la propriété de pouvoir libérer plusieurs protons par molécule et de manière successive.

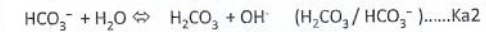
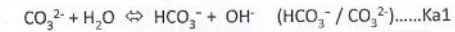
✗ Un poly base a la propriété de capter plusieurs protons par molécule de manière successive.

✗ Chaque capture ou libération de proton correspond à une réaction acido-basique propre.

☐ Exemple 1 : Acide phosphorique H_3PO_4



$$pK_{a_1} = 2,1 \quad ; \quad pK_{a_2} = 7,2 \quad ; \quad pK_{a_3} = 12,4$$



$$pK_{a_1} = 6.35 \quad ; \quad pK_{a_2} = 10.25$$

6- Vocabulaire

✗ **Protolyte**: composé capable d'échanger des protons = acides ou bases.

✗ **Protogénique**: acide (capable de générer des protons).

✗ **Protophilique**: base (capable de capter des protons).

✗ **Protolyse**: réaction de neutralisation (entre acide et base).

6- Solvants et réactions acidobasiques

- ✗ Solvant inerte = aprotique apolaire
- ✗ Solvant protoactifs peu dissociant
- ✗ Solvant protoactifs dissociant.....H₂O

Département de Pharmacie d'Alger
Laboratoire de Chimie Analytique

Equilibres Acido basiques (En solution aqueuse)

Dr N.LAOUI
Maitres Assistante en Chimie Analytique

2^{ème} année Pharmacie 2015/2016

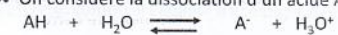
PLAN

III- Force des acides et des bases

- 1- Constante d'acidité Ka, de basicité Kb
- 2- Relation entre Ka et Kb d'un couple acide/base conjuguée
- 3- Protolytes forts
- 4- Protolytes faibles
- 5- Limitation de la force des protolytes forts dans l'eau
- 6- Degré d'avancement d'une réaction acidobasique
- 7- Structure chimique et force des acides et bases
- 8- Comparaison de la force des acides et des bases
- 9- Prévission des réactions acidobasique

1- Constante d'acidité Ka et basicité Kb

- ✗ On considère la dissociation d'un acide AH dans l'eau.



On applique la loi d'action à cet équilibre : $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{AH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$

→ d'autre part la concentration en eau est constante :
[H₂O] = 1000/18 = 55,5 mol/l Mr(H₂O) = 18g/mole.

→ Ceci nous permet d'écrire :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

✗ On considère la dissociation d'un acide AH dans l'eau.



=> On applique la loi d'action à cet équilibre : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

=> La concentration est liée à l'activité par la relation suivante :

$$a = \gamma \cdot C \quad \gamma = \text{coefficient d'activité} \quad \gamma = 1$$

=> On suppose toujours que les solutions sont suffisamment diluées pour confondre activité et concentration.

K_a = caractérise la constante d'acidité

=> La force d'un acide est caractérisée par la valeur de cette constante.

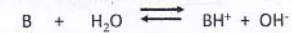
=> Plus K_a est élevée, plus l'acide est fort.

=> On définit : $\text{p}K_a = -\log K_a$

acide fort : $K_a \uparrow$ $\text{p}K_a \downarrow$

Lorsque K_a augmente, $\text{p}K_a$ diminue → acide fort

✗ On considère une base B dans l'eau :



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

=> K_b représente la constante de basicité

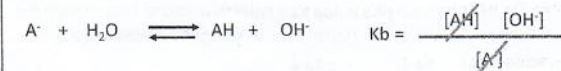
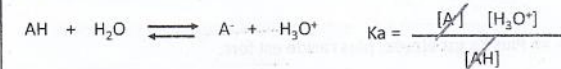
=> On définit $\text{p}K_b = -\log K_b$

=> base fort : $K_b \uparrow$ $\text{p}K_b \downarrow$

Lorsque K_b augmente, $\text{p}K_b$ diminue → base forte

2- Relation entre K_a et K_b d'un couple (acide/base conjuguée)

✗ Soit le couple (AH/A⁻)



→ $K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$ à 25°C

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$-\log K_a \cdot K_b = -\log K_e = -\log 10^{-14}$$

$$pK_a + pK_b = pK_e = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$



Pour un couple (AH/A⁻) => plus l'acide (AH) est fort ($K_a \nearrow$ $pK_a \searrow$), plus sa base conjuguée (A⁻) est faible ($K_b \searrow$ $pK_b \nearrow$)

La base conjuguée d'un acide fort (exp. HCl) est de force nulle (exp. Cl⁻)

L'acide conjugué d'une base forte (exp. NaOH) est de force nulle (exp. Na⁺)

Plus un protolyte est faible, plus son protolyte conjugué est fort

Mais !!!!

Le protolyte conjugué d'un protolyte faible n'est pas forcément fort

Un couple (AH/A⁻) peut être défini par son

K_a , pK_a , K_b , pK_b

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

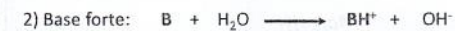
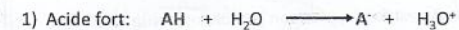
$$pK_a + pK_b = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

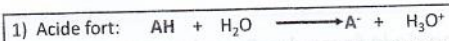
3- Protolytes forts

✗ un Protolyte fort dans l'eau est un acide ou une base qui se **dissocie totalement** dans l'eau.

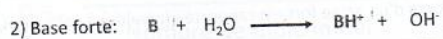
✗ Généralement **minéraux**.

✗ **Subissent l'effet de nivellement** par le solvant.





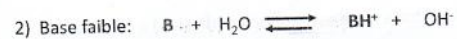
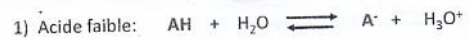
Acides forts / Base conjuguée	Nom	pKa
HI/I ⁻	Acide iodhydrique	-10.0
HBr/Br ⁻	Acide bromhydrique	-9.4
HClO ₄ /ClO ₄ ⁻	Acide perchlorique	-8.6
HCl/Cl ⁻	Acide chlorhydrique	-5.0
(H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻) puis (HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻)	Acide sulfurique	-3.0 ; 1.94
HNO ₃ /NO ₃ ⁻	Acide nitrique	-1.8
H ₃ O ⁺ /H ₂ O	Ion hydronium	-1.74



Bases fortes	Nom	pKb
LiOH	Hydroxyde de Lithium	-0.36
NaOH	Hydroxyde de sodium	0.2
KOH	Hydroxyde de potassium	0.5
Ba(OH) ₂	Hydroxyde de barium	-2.02

4- Protolytes faibles

✗ un Protolyte faible dans l'eau est un acide ou une base qui se dissocie partiellement dans l'eau.



✗ Majoritairement organiques.

✗ Définis par leurs constantes K_a, K_b, pK_a, pK_b.

5- Limitation de la force des Protolytes forts dans l'eau => effet de nivellement

✗ Les protolytes forts et malgré la différences entre leur K_a:

✗ Les acides sont totalement transformés en H₃O⁺



✗ La force d'un acide fort est rapportée (nivelée) à celle de H₃O⁺

=> L'acide le plus fort dans l'eau est H₃O⁺

✗ Les bases sont totalement transformées en OH⁻



✗ La force d'une base forte est rapportée (nivelée) à celle de OH⁻

=> La base la plus forte dans l'eau est OH⁻

6- Degré d'avancement d'une réaction acidobasique

* Un équilibre peut être défini par le paramètre α :

Coefficient (ou degré) de dissociation (ou d'ionisation)

$$\alpha = \frac{\text{Nombre de mole dissociées}}{\text{Nombre de mole initial}}$$

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

Electrolyte fort $\alpha = 1$
(Protolytes forts)

Electrolyte faible $\alpha < 1$
(Protolytes faibles)



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{\alpha^2 c^2}{c - \alpha c}$$

$$K_a = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$K_a = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\alpha < 0,05$$

$$K_a = c \alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

$$\alpha > 0,05$$

$$K_a(1 - \alpha) = c \alpha^2$$

$$c \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2c}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

$$\alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2c}$$

Loi de dilution d'Ostwald

- Plus la concentration est grande, plus la dissociation est faible.
- Plus la concentration est faible, plus la dissociation est grande.

↓

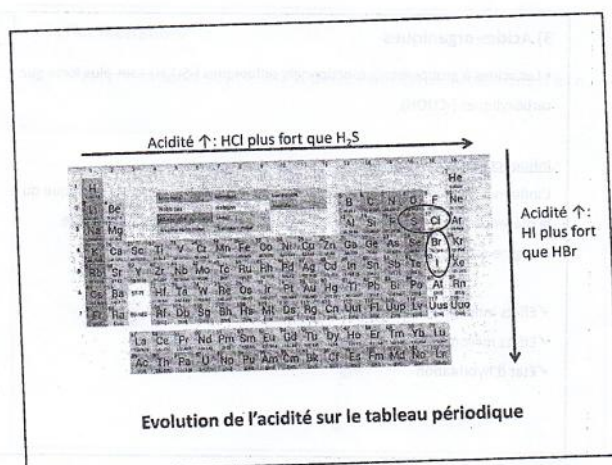
Un protolyte faible et à faible concentration, se comporte comme un protolyte fort (se dissocie fortement)

7- Structure chimique et force des acides et des bases

- L'aptitude à donner des protons est liée à la structure de l'anion qui demeure (base conjuguée) après le départ de H^+ .
- Détaillons le cas des acides. Un raisonnement analogue peut être mené pour les bases.

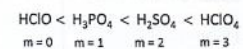
1) Acides minéraux binaires

- L'acidité croît avec la diminution de la charge de l'ion, donc avec le numéro de la colonne de la classification périodique.
- Dans une même colonne, l'acidité croît avec la masse de l'anion



2) Acides minéraux oxygénés $Xo_m(OH)_n$

- L'acidité croît avec la valence positive de l'élément et donc avec le nombre d'atome d'oxygène.
- L'acidité augmente lorsque le nombre m augmente



3) Acides organiques

- Les acides à groupements fonctionnels sulfoniques ($-SO_3H$) sont plus forts que carboxyliques ($-COOH$).

Influences des substituants:

L'influence sur l'acidité dépend de la stabilité induite par l'effet électronique du à la présence du substituant : plus la base conjuguée est stable, plus l'acide d'origine est fort.

- ✓ Effets inductifs (+, -)
- ✓ Effets mésomères
- ✓ État d'hybridation

a) Effets inductifs.

La polarisation de la liaison induit un déplacement d'électrons le long de la liaison σ .

▪ Effet inductif donneur (I+) => pKa ↑ => acidité ↓

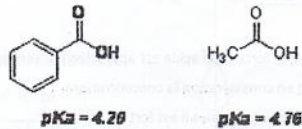
Forme acide	Forme basique	pKa
<chem>O=C(O)</chem>	<chem>[O-]C(O)</chem>	3.77
<chem>CC(=O)O</chem>	<chem>CC(=O)[O-]</chem>	4.76
<chem>CC(C)C(=O)O</chem>	<chem>CC(C)C(=O)[O-]</chem>	4.86

▪ Effet inductif attracteur (I-) => pKa ↓ => acidité ↑

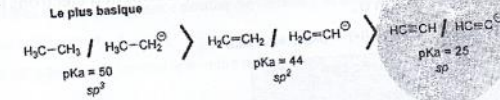
Acide	Electronégativité de X = {I, Br, Cl, F}	pKa
<chem>I-CH2-C(=O)O</chem>	2.5	3.17
<chem>Br-CH2-C(=O)O</chem>	2.8	2.87
<chem>Cl-CH2-C(=O)O</chem>	3.0	2.85
<chem>F-CH2-C(=O)O</chem>	4.0	2.66

b) Effet mésomère

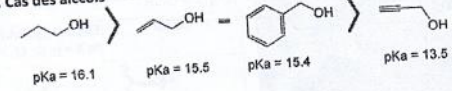
Les effets mésomères sont dus à la délocalisation des électrons π et n .



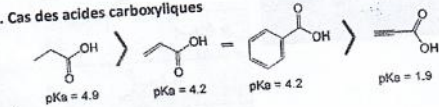
▪ Etat d'hybridation:



Exp. Cas des alcools



Exp. Cas des acides carboxyliques



8- Comparaison de la force des acides et des bases

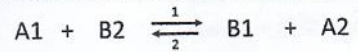
▪ Dans un même solvant et pour une même concentration, la comparaison de K_a suffit à classer les acides les uns par rapport aux autres
Plus $K_a \uparrow$, plus l'acide est fort

▪ De façon générale, la force d'un acide est appréciée par son degré de dissociation (prend en considération la concentration).
Plus un acide se dissocie ($\alpha \uparrow$), plus il est fort

$$\alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_aC}}{2C}$$

9- Sens de la réaction de protolyse

Soient les 2 couples (A1/B1) et (A2/B2) définis par Ka1 et Ka2



✖ L'équilibre est régi par la constante K $K > 1 \Rightarrow$ sens 1 favorisé

$$K = \frac{[A2] [B1]}{[A1] [A2]}$$

$K < 1 \Rightarrow$ sens 2 favorisé

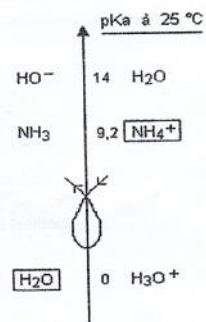
✖ Une réaction est considérée comme totale (quantitative) si:

❖ $K \geq 10^4 \Rightarrow$ totalement sens 1

❖ $K \leq 10^{-4} \Rightarrow$ totalement sens 2

✖ La réaction de protolyse se déroule dans le sens de formation des produits les plus stable = les plus faibles

✖ L'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte pour donner la base la plus faible et l'acide le plus faible.



Exp. Règle du gamma pour la prévision d'une réaction acido-basique