

ACIDES ET BASES

Il existe plusieurs définitions pour les acides et les bases:

- Arrhénius a défini les acides et les bases comme des entités pouvant libérer un proton (acides) ou un anion hydroxyle, OH^- (bases). Cette définition trop restrictive est maintenant abandonnée.
- Pour Brønsted, un acide est un donneur de proton et une base un donneur de doublet d'électrons.
- Enfin pour Lewis, un acide est un accepteur de doublet d'électrons et une base un donneur de doublet d'électrons.

Cette dernière notion est la plus large des trois et permet d'associer un caractère acide ou basique à des entités inclassables suivant les autres critères. Par ex. les sels de métaux de transition ont un caractère acide suivant Lewis grâce aux orbitales vacantes présentes sur l'atome métallique, ce qui leur permet d'accepter un doublet d'électrons. En chimie organique c'est la notion d'acide et base selon Lewis qui est retenue. Evidemment cela n'exclut en rien les autres classifications puisqu' un acide ou une base selon Arrhénius ou Bronsted l'est aussi selon Lewis.

- Par définition un acide est une entité capable de capter un doublet d'électrons; c'est un centre possédant une orbitale vacante : le proton H^+ , métaux de transition et leurs sels, cations...
- Une base une entité qui peut céder un doublet d'électrons : les anions, les hétéroatomes portant des doublets non partagés, les doublets π ...

La classification périodique permet d'identifier facilement les atomes à caractère acide ou basique suivant leur position:

| <-----remplissage de la couche périphérique-----> | | | | | | | | | |
|---|----------------|-----|----|----|----|---|---|------|----|
| couche | 0% | 50% | | | | | | 100% | |
| K | H ⁺ | | | | | | | He | |
| L | He | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| M | Ne | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| acides<----- caractère neutre -----> bases | | | | | | | | | |

Il faut bien noter que acidité et basicité ne sont pas des caractères de molécules isolées mais sont des notions réactives. C'est à dire qu'une molécule ne peut être acide qu'en présence d'une base qui lui permet de manifester son caractère. De même pour la base. C'est pourquoi on ne peut parler de réaction acide ou basique isolée mais uniquement de réaction acido-basique associant les deux partenaires réactifs.

A - Force des acides et des bases

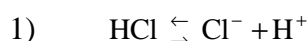
I - Généralités

A tout acide correspond une base conjuguée et vice versa. La relation entre les deux espèces chimiques est la réaction : $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ où AH est l'acide et A^- sa base conjuguée. Pour une base on peut de même écrire ; $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$ où B est la base et BH^+ son acide conjugué.

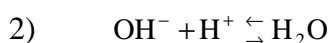
La force d'un acide et de sa base conjuguée sont liées. Si un acide est fort, sa base conjuguée est faible et réciproquement. En effet, une espèce dite faible est une espèce peu réactive, de basse énergie, qui se forme donc facilement. Dans une réaction de dissociation acido-basique que l'on peut toujours considérer comme équilibrée, la formation d'une espèce stabilisée est favorisée pour des raisons thermodynamiques. L'équilibre se déplace donc vers la droite et l'espèce qui réagit facilement soit en cédant son proton (l'acide) soit en captant un (la base) est une espèce réactive que l'on appelle donc "forte".

Inversement si l'espèce formée n'est pas stabilisée, possède une énergie élevée et est réactive, elle a tendance à réagir facilement sur le proton (la base A^-) ou à se dissocier en libérant un (l'acide BH^+). L'équilibre est donc dans ce cas déplacé vers la gauche; la dissociation de AH ou la capture du proton par B seront contrariés; Les acide et base correspondants seront appelés "faibles".

* Exemples :

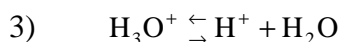


HCl et Cl^- est le couple d'acide - base conjugués. Cl^- possède une couche électronique périphérique saturée et est donc une espèce stable très peu réactive. La réaction de droite à gauche est très défavorisée et l'équilibre est totalement déplacé vers la droite. HCl se dissocie complètement -tout au moins en milieu aqueux- c'est un acide fort et Cl^- une base très faible.



L'oxygène de l'anion OH^- possède trois doublets non partagés et sa densité électronique est importante; l'espèce n'est pas stabilisée. H^+ possède une orbitale vacante qui peut facilement accueillir un des doublets

non partagés de l'ion OH^- . La réaction de gauche à droite est donc favorisée. OH^- est une base forte et son acide conjugué, H_2O est faible.



Dans H_3O^+ la charge positive est portée par l'oxygène qui est un atome très électronégatif. Sa tendance est donc de récupérer ses électrons en libérant le proton. La dissociation est favorisée. H_3O^+ est un acide fort et sa base conjuguée, l'eau est faible. L'eau ayant un caractère acide ou basique faibles selon le réactif qui lui est apposé, est un amphotère.

En conclusion :

La force d'un acide et de sa base conjuguée évolue en sens inverse.

II - Corrélation entre Acidité/Basicité et la classification périodique

a) Cas des composés de type H-Z

- Evolution dans une même colonne

La détermination expérimentale des constantes de dissociation des acides montre que l'acidité des composés de type H-Z croît lorsqu'on descend dans une même colonne et ceci bien que l'électronégativité de Z diminue. Ce résultat est en apparence anormal puisque plus la polarisation de la liaison H-Z est forte et plus Z^- est stabilisé (Z possède un potentiel d'ionisation d'autant plus élevé qu'il est plus électronégatif), plus la dissociation devrait être facile; on devrait donc logiquement trouver une évolution inverse.

En fait il faut considérer la taille de Z. Plus on descend dans la colonne plus la taille de l'atome augmente; dans la base Z^- , l'excédent électronique, dispersé à la périphérie de l'atome, est répartie sur une surface plus grande et **l'excédent de densité électronique superficielle diminue** ce qui entraîne une baisse de réactivité.

La base étant moins réactive, son acide conjugué correspondant H-Z est plus fort.

On trouve les pK suivants pour la série des hydracides:

HF 3,17, HCl -7, HBr -9, HI -10. HF moins acide que HI a pour conséquence F^- plus basique que I^- .

Le même raisonnement justifie l'acidité des thiols (R-SH) et de H_2S supérieure à celle des alcools (R-OH) et de l'eau. $\text{pK}(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 15,7$; $\text{pK}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7$

- Evolution sur une même ligne

La taille des atomes reste sensiblement constante lorsqu'on se déplace sur une même ligne. La facilité de la rupture de la liaison H-Z dépend donc uniquement de la polarisation de la liaison donc de la différence d'électronégativité entre H et Z. L'acidité du proton augmente donc de la liaison C-H à la liaison H-F.

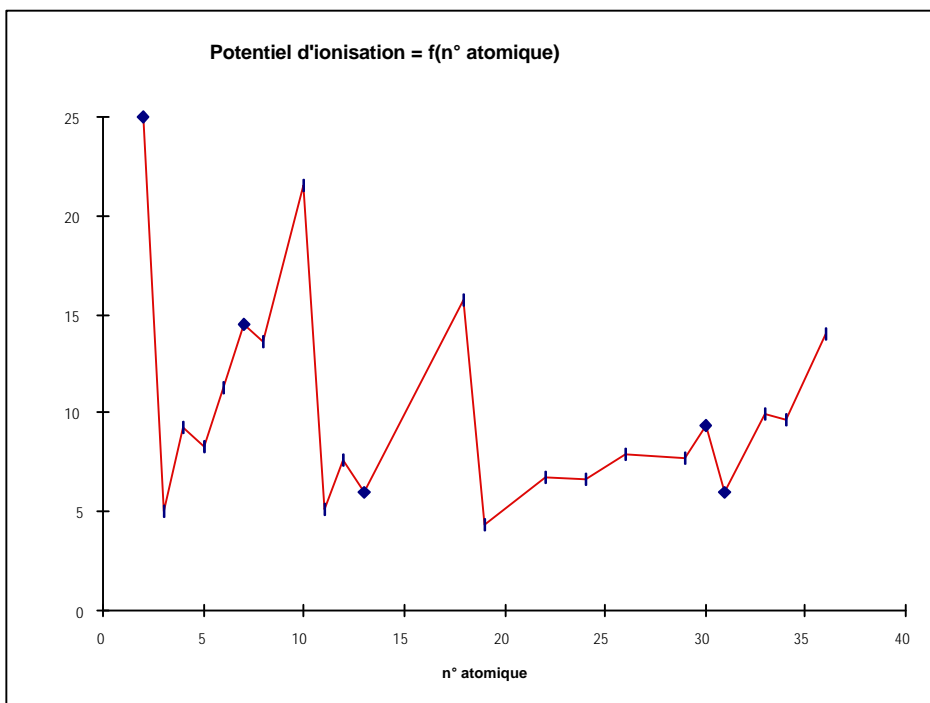
| | | | | |
|----|-----------------|-----------------|------------------|------|
| | CH ₄ | NH ₃ | H ₂ O | HF |
| pK | 48 | 38 | 15,7 | 3,17 |

CH₃⁻ et NH₂⁻ sont des bases très fortes, alors que OH⁻ est forte et F⁻ faible.

b) Acidité des sels métalliques (acides de Lewis)

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|----|----|-----|-----|------|------|------|------|-----|-----|----|
| Elément | He | Li | Be | B | C | N | O | Ne | Na | Mg | Al |
| n° atomique | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| E1 (eV) | 25 | 5 | 9,3 | 8,3 | 11,3 | 14,5 | 13,6 | 21,5 | 5,1 | 7,6 | 6 |

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|----|
| Elément | Ar | K | Ti | Cr | Fe | Cu | Zn | Ga | As | Se | Kr |
| n° atomique | 18 | 19 | 22 | 24 | 26 | 29 | 30 | 31 | 33 | 34 | 36 |
| E1 (eV) | 15,7 | 4,3 | 6,8 | 6,7 | 7,9 | 7,7 | 9,4 | 6 | 9,9 | 9,7 | 14 |



Le graphique Potentiel d'ionisation = f(n° atomique) montre que les structures correspondant à un remplissage à 100% ou à 50% de la couche périphérique ou d'une sous couche électronique bénéficient d'une stabilité relative. La réaction $\text{Metal} \rightarrow \text{Metal}^+ + e^-$ est plus facile si la structure électronique de (Métal⁺) est dans ce cas. Ainsi, pour le zinc et le gallium, on a les potentiels d'ionisation respectivement de 9eV et 6eV. Le gallium a pour configuration électronique ... 4s², 4p¹ ; l'arrachement d'un électron conduit à Ga⁺ = ...4s², 4p⁰ avec libération de la sous couche p ce qui correspond à une stabilité particulière. Pour le zinc (... 4s²) l'arrachement d'un électron conduit à Zn⁺ (... 4s¹). La sous couche n'est remplie qu'à 50% et la stabilité est moindre; par contre Zn²⁺ (...4s⁰) est plus stable car la couche N est libérée.

Dans le graphique précédent, les minima correspondent à des structures de ce type:

K⁺ : sous couche 4s libre, sous couche 3p saturée

Cr⁺ : sous couche 4s libre, couche 3d⁵ remplie à 50%

Cu⁺ : sous couche 4s libre, sous couche 3d¹⁰ saturée

Se⁺ : sous couche 4p³ remplie à 50% etc...

Dans la réaction acide de Lewis- base de Lewis, il y a capture d'un doublet de la base par l'acide



Le complexe se forme d'autant plus facilement que Métal⁻ correspond à une des structures électroniques pour lesquelles il y a stabilisation.

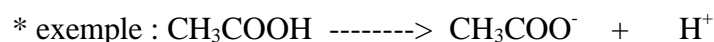
Pour le chlorure de gallium (GaCl₃), le gallium (... 4s², 4p¹ → ... 4s¹, 4p²) passe par la capture d'un doublet à ... 4s¹, 4p³ soit une sous couche remplie à 50%. La capture d'un électron conduit à un état de stabilité particulière. Le chlorure de gallium est plus acide que le chlorure de zinc ZnCl₂ dans lequel la capture d'un doublet par le zinc (... 4s¹, 4p¹) conduit à la structure ... 4s¹, 4p² sans stabilisation particulière.

Evolution dans une même colonne :

Plus l'atome est petit, plus l'attraction électrostatique exercée par le noyau de l'atome sur le doublet situé en périphérie est grande; La force d'un acide de Lewis diminue lorsqu'on descend une colonne. AlCl₃ moins acide que BCl₃. C'est une évolution normalement liée à l'électronégativité.

III - Influence des effets structuraux sur la force des acides et des bases

Les effets inductifs, mésomères, liaisons H et stériques ont une influence sur la force des acides et des bases en modifiant la stabilisation des espèces formées ou présentes. Il faut retenir que toute espèce stabilisée quelqu'en soit la raison, se forme plus facilement qu'une espèce non stabilisée.



L'ion acétate, base conjuguée de l'acide acétique est stabilisée par mésomérie; la charge négative est délocalisée sur les deux oxygènes, chacun ne portant donc en fait qu'une 1/2 charge. La réactivité de l'ion acétate s'en trouve affaiblie et sa tendance à réagir avec le proton amoindrie.

L'ion acétate est stabilisé, sa formation sera facile.

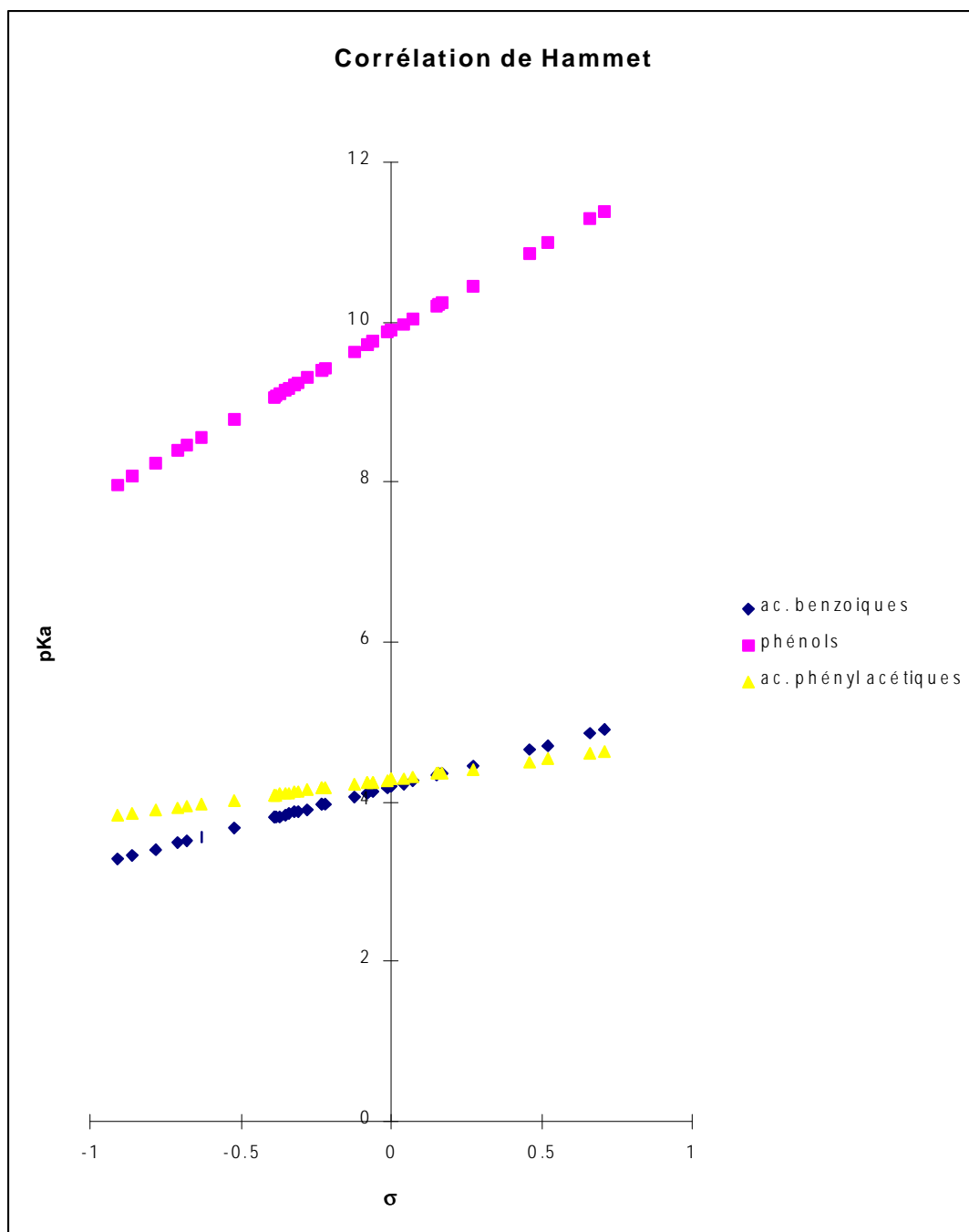
On montrerait par un raisonnement identique que l'ion méthylate CH₃O⁻ n'est pas stabilisé, que c'est une espèce très réactive et qu'en présence d'un proton il donne très facilement et de façon totale, du méthanol. C'est une base forte.

La stabilité est une notion inverse de la réactivité.

- *Corrélation de Hammet*

| Substituant | s | ac. benzoïques | phénols | ac. phényl acétiques |
|---|-------|----------------|---------|----------------------|
| H para | 0 | 4.19 | 9.89 | 4.28 |
| CH ₃ p | 0.17 | 4.36 | 10.25 | 4.36 |
| C ₂ H ₅ p | 0.15 | 4.34 | 10.21 | 4.35 |
| C ₆ H ₅ p | -0.01 | 4.18 | 9.87 | 4.28 |
| CHO p | -0.22 | 3.97 | 9.43 | 4.17 |
| CH ₂ OH p | -0.08 | 4.11 | 9.72 | 4.24 |
| COCH ₃ p | -0.52 | 3.67 | 8.79 | 4.03 |
| CO ₂ CH ₃ p | -0.39 | 3.8 | 9.07 | 4.09 |
| CN p | -0.63 | 3.56 | 8.56 | 3.97 |
| OH p | 0.46 | 4.65 | 10.86 | 4.51 |
| OCH ₃ p | 0.27 | 4.46 | 10.46 | 4.41 |
| NH ₂ p | 0.66 | 4.85 | 11.28 | 4.60 |
| N(CH ₃) ₃ ⁺ p | -0.86 | 3.33 | 8.08 | 3.86 |
| NO ₂ p | -0.78 | 3.41 | 8.24 | 3.90 |
| F p | -0.06 | 4.13 | 9.76 | 4.25 |
| Cl p | -0.23 | 3.96 | 9.40 | 4.17 |
| Br p | -0.23 | 3.96 | 9.40 | 4.17 |
| I p | -0.28 | 3.91 | 9.30 | 4.14 |
| H m | 0 | 4.19 | 9.89 | 4.28 |
| CH ₃ m | 0.07 | 4.26 | 10.04 | 4.31 |
| C ₂ H ₅ m | 0.04 | 4.23 | 9.97 | 4.30 |
| C ₆ H ₅ m | -0.06 | 4.13 | 9.76 | 4.25 |
| CHO m | -0.38 | 3.81 | 9.09 | 4.09 |
| CH ₂ OH m | -0.08 | 4.11 | 9.72 | 4.24 |
| COCH ₃ m | -0.31 | 3.88 | 9.24 | 4.13 |
| CO ₂ CH ₃ m | -0.32 | 3.87 | 9.21 | 4.12 |
| CN m | -0.68 | 3.51 | 8.46 | 3.95 |
| OH m | 0 | 4.19 | 9.89 | 4.28 |
| OCH ₃ m | -0.12 | 4.07 | 9.64 | 4.22 |
| NH ₂ m | 0.16 | 4.35 | 10.23 | 4.36 |
| N(CH ₃) ₃ ⁺ m | -0.91 | 3.28 | 7.97 | 3.83 |
| NO ₂ m | -0.71 | 3.48 | 8.39 | 3.93 |
| F m | -0.34 | 3.85 | 9.17 | 4.11 |
| Cl m | -0.37 | 3.82 | 9.11 | 4.10 |
| Br m | -0.39 | 3.8 | 9.07 | 4.09 |
| I m | -0.35 | 3.84 | 9.15 | 4.11 |
| ONa p | 0.52 | 4.71 | 10.99 | 4.53 |
| ONa m | 0.71 | 4.9 | 11.39 | 4.63 |

| Groupe acide | OH | CO ₂ H | NH ₃ ⁺ | CH ₂ -CO ₂ H | OCH ₂ -CO ₂ H | CH ₂ -NH ₃ ⁺ |
|--------------|------|-------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|
| ρ | 2.11 | 1(définition) | 2.89 | 0.49 | 0.30 | 1.06 |



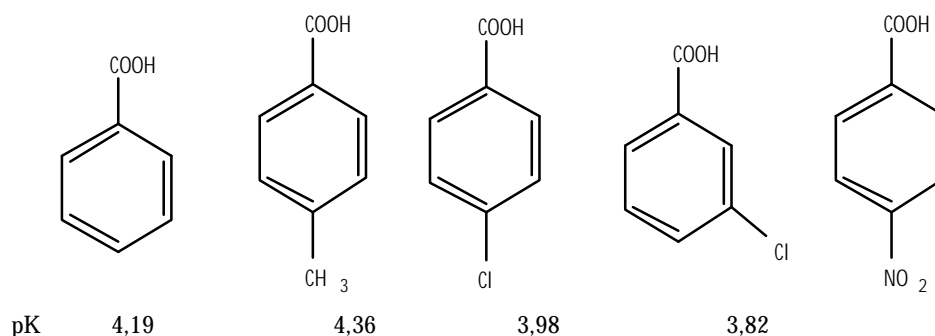
$$\rho K_x = \rho K_H + \rho \sum \sigma_x$$

L'influence des effets structuraux n'a été considéré jusqu'ici que de façon qualitative. Hammett a tenté de quantifier ces effets en comparant l'acidité de composés appartenant à des séries homologues : phénols, acides phényl acétiques, acides benzoïques. L'étude de nombreux acides benzoïques monosubstitués

montre que l'introduction d'un substituant sur le noyau aromatique modifie le pK de l'acide. Cette modification dépend de la nature et de la position du substituant.

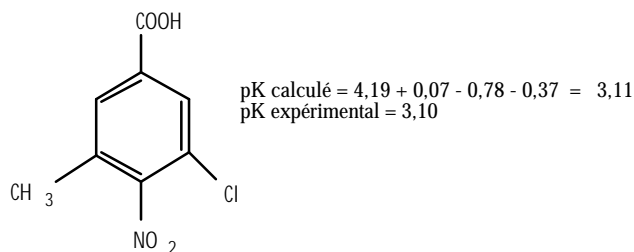
En prenant le pK_H de l'acide benzoïque comme référence, la différence entre le pK_X d'un acide substitué par un groupement X, et pK_H, donne une estimation quantitative de l'effet structural apporté par X.

On note $\sigma_X = pK_X - pK_H$



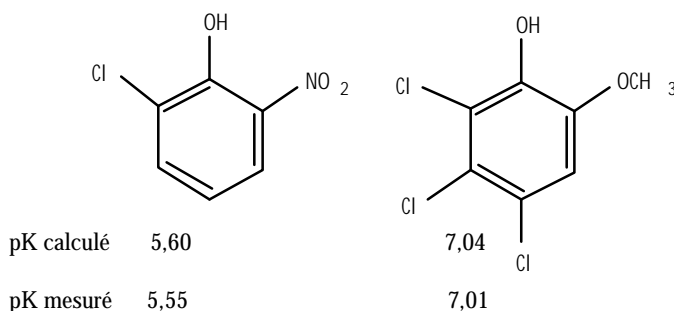
On remarquera que des groupement à effet donneur (inductif ou mésomère) augmentent le pK ($\sigma_X > 0$) et diminuent l'acidité alors que les groupements à effet attracteur ont un σ_X négatif et augmentent l'acidité. Ces mesures montrent par ex. que le chlore en para (effet +M et -I) a un effet résultant attracteur, alors que la valeur de σ_X en méta correspond à son effet inductif -I seul. Différentes valeurs de σ_X sont données dans le tableau.

Les incréments σ_X peuvent s'additionner et on peut calculer le pK d'acides benzoïques polysubstitués. Les résultats sont très satisfaisants pour des substituants placés en para ou méta c'est à dire lorsque seuls des effets électroniques, inductifs ou mésomères sont concernés. Pour la position ortho des effets stériques et l'existence d'éventuelles liaisons H conduisent à des résultats plus dispersés. $pK_A = pK_H + \sum \sigma_X$



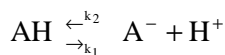
On a vu précédemment que l'intensité d'un effet structural dépendait de l'éloignement entre le groupe qui crée l'effet et le centre qui le subit. Il est donc logique que l'on obtienne des pK différents si l'on étudie l'acidité de la série des phénols ou des acides phényl benzoïques. Si l'on trace les variations de pK de différents acides

appartenant à des séries homologues, on obtient des droites dont la pente est d'autant plus forte que le centre acide subit plus intensément les effets des substituants du cycle. L'équation de ces droites est donnée par la relation : $pK_A = pK_H + \rho \cdot \sum \sigma_X$ où ρ est représentatif de la transmission des effets inductifs et mésomères ($\rho = 1$ par définition pour les acides benzoïques). Cette équation est la corrélation de Hammett. Elle permet d'obtenir une estimation quantitative des effets structuraux et de la façon dont ils s'exercent. La concordance entre les valeurs mesurées et calculées est satisfaisante :



B - Réaction Acide - Base

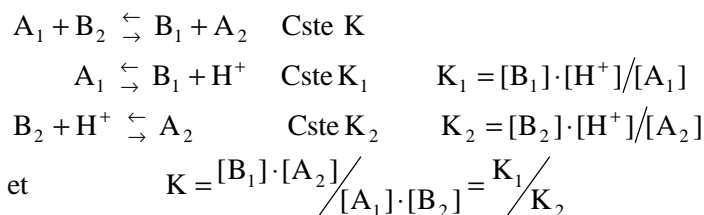
En solution aqueuse, un acide se dissocie suivant une réaction d'équilibre; cette situation est atteinte lorsque la vitesse de la réaction directe est égale à la vitesse de la réaction inverse.



$$v = k_1[AH] - k_2[A^-][H^+] = 0 \text{ à l'équilibre}$$

$$k_1/k_2 = K = [A^-][H^+]/[AH] \text{ et } pK = -\log K$$

Une réaction acido-basique peut être considérée comme la résultante de deux réactions élémentaires :



L'équilibre (1) est d'autant plus déplacé vers la droite que K est grand c'est à dire que K_1 est grand et K_2 petit, donc pK_1 petit et pK_2 grand. Ce qui signifie que l'acide A_1 est plus fort que l'acide A_2 (ou que la base B_2 est plus forte que la base B_1). Si $pK_1 \ll pK_2$, la réaction est totalement déplacée vers la droite; sinon on a un équilibre.

La loi de faisabilité d'une réaction acido-basique peut alors s'énoncer :

Lorsque deux couples acide-base sont mis en présence, le couple dont le pK est le plus bas fournit l'acide et l'autre fournit la base.

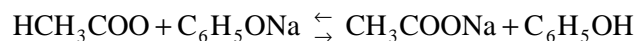
- exemple 1 : réaction entre l'eau et l'ion amidure NH_2^- ($\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} = 15.7$, $\text{pK}_{\text{NH}_3/\text{NH}_2^-} = 38$),

Le couple eau/ hydroxyle fournit l'acide (H_2O) et le couple ammoniac/amidure la base. La réaction est totale (s'il y a stœ chiométrie des réactifs) et s'écrit : $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NH}_3$ $K = 10^{22,26}$

L'ion amidure ne peut pas exister en solution aqueuse.

- * exemple 2 : réaction acide acétique/phénate de sodium

L'ion phénate est la base conjuguée du phénol. $\text{pK}_{\text{phénol}/\text{phénate}} = 10$, $\text{pK}_{\text{ac. acétique}/\text{acétate}} = 4,7$. L'acide acétique fournit l'acide et le phénate la base. La réaction s'écrit :



Toutefois la réaction n'est pas absolument totale $K = 10^{5,3}$ quoique très déplacée vers la droite.

Conséquence :

On ne pourra pas former une base B_2 à partir d'un acide A_2 en utilisant une base B_1 plus faible que B_2 . La prévision de la faisabilité d'une réaction acido-basique dans un sens déterminé est facile à partir des valeurs des pK.

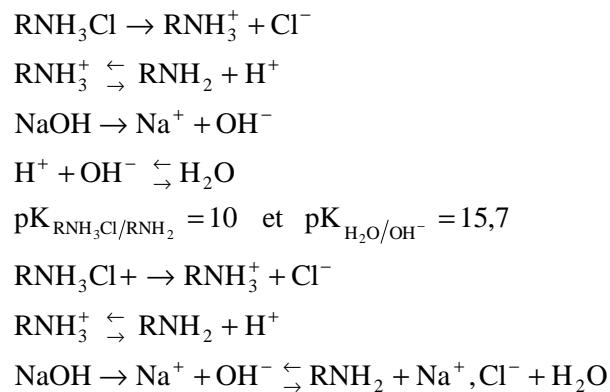
Ainsi si on veut préparer du méthylate de sodium à partir du méthanol ($\text{pK}_{\text{méthanol}/\text{méthylate}} = 17$) on ne peut pas utiliser de la soude ($\text{pK}_{\text{eau}/\text{OH}^-} = 15,7$) mais on peut utiliser de l'amidure de sodium ($\text{pK}_{\text{ammoniac}/\text{amidure}} = 38$).

Application : Déplacement d'un acide ou d'une base de son sel.

L'anion d'un sel d'acide faible est la base conjuguée de cet acide; de même, le cation d'un sel de base faible est l'acide conjugué de cette base.

Un acide faible ou une base faible peuvent être déplacés de leurs sels par un acide ou une base plus forte. Le sens de la réaction se justifie par les lois de déplacement de l'équilibre. Si on veut un déplacement total, il faut choisir des couples pour lesquels la différence de pK est grande ou utiliser un excès de réactif pour déplacer l'équilibre dans le sens souhaité (loi de Le Chatellier).

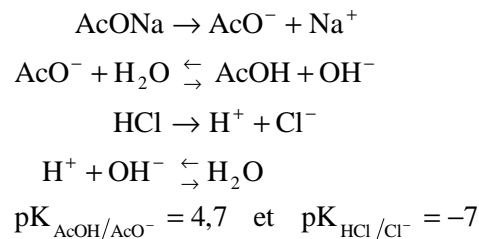
- exemple : action de la soude sur un chlorhydrate d'amine



En solution aqueuse le sel d'amine et la soude (base forte) sont complètement dissociés; Le proton, acide fort et l'ion OH^- base forte réagissent l'un sur l'autre de façon totale pour donner de l'eau. H^+ et OH^- sont ainsi consommés ce qui déplace l'équilibre vers la droite avec formation de l'amine libre.

Un excès de soude est nécessaire si on veut un déplacement total ($K = 10^{5,7}$ pour un rapport soude / sel d'amine = 1).

*exemple 2 : action de l'acide chlorhydrique sur l'acétate de sodium



Un raisonnement identique montrerait que l'acide acétique est totalement déplacé de son sel par l'acide chlorhydrique.

Ces deux exemples permettent d'énoncer les deux lois très importantes:

Un acide faible est totalement déplacé de son sel par un acide fort.

Une base faible est totalement déplacée de son sel par une base forte.