Acido-basicité en solvant non aqueux

Hagop Demirdjian

29 avril 2003

On considère ici des solvants HS amphiprotiques, c'est à dire pouvant capter ou céder un proton. L'équilibre d'autoprotolyse du solvant est :

$$2\ \mathrm{SH} = \mathrm{H_2S^+} + \mathrm{S^-}$$

Le solvant intervient donc dans le bilan de mise en solution d'un acide ou d'une base. Par la suite on considérera la mise en solution d'un acide.

Équilibres observés lors de la mise en solution d'un acide

La mise en solution d'un acide A-H dans le solvant HS fait intervenir deux équilibres :

Ionisation (ou protolyse) :

$$(\mathrm{A\text{-}H})_{\text{solvaté}} + \mathrm{HS} = (\mathrm{A^-},\ \mathrm{H_2S^+})_{\text{solvaté}} \qquad K_\mathrm{i} = \frac{\mathrm{a(A^-,H_2S^+)}}{\mathrm{a(AH)}}$$

Dissociation :

$$(\mathrm{A^-},\ \mathrm{H_2S^+})_{\text{solvaté}} = (\mathrm{A^-})_{\text{solvaté}} + (\mathrm{H_2S^+})_{\text{solvaté}} \qquad K_\mathrm{d} = \frac{\mathrm{a(A^-).a(H_2S^+)}}{\mathrm{a(A^-,H_2S^+)}}$$

<u>Définition</u> : le pH est défini par la relation

$$\mathrm{pH} = \text{-}\log(\mathrm{a(H_2S^+)})$$

c'est donc une mesure de la quantité de protons solvatés. Il ne tient pas compte des protons présents dans les paires d'ions.

On peut déjà constater une première différence avec les solutions aqueuses : le pH d'une solution concentrée d'acide totalement ionisé n'est pas nécessairement très faible. Ce que l'on vérifie sur l'exemple suivant. L'acide perchlorique est un acide totalement ionisé dans deux solvants : l'eau et l'acide acétique. Toutefois, l'eau est un solvant très dissociant ($\varepsilon_r \simeq 80$) alors que l'acide acétique ne l'est pas ($\varepsilon_r \simeq 6$). On attend donc un pH

plus faible dans l'eau que dans l'acide acétique pour une solution de même concentration. Effectivement, le pH d'une solution molaire dans l'eau est proche de 0 tandis qu'il avoisine 2,4 dans l'acide acétique.

Définition : la constante d'acidité est définie par la relation

$$K_{\mathrm{a}} = \frac{\mathrm{a(A^-).a(H_2S^+)}}{\mathrm{a(AH) + a(A^-, H_2S^+)}}$$

soit

$$\mathrm{p}K_{\mathrm{a}} = \mathrm{p}K_{\mathrm{d}} + \log(1+\frac{1}{K_{\mathrm{i}}})$$

Il faut remarquer que

- K_{a} est une constante thermodynamique reliant deux équilibres distincts.
- $\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}$ est une fonction décroissante de K_{i}. Or K_{i} traduit le déplacement de l'équilibre d'ionisation de l'acide, donc le $\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}$ décroît avec la dissociation de l'acide (résultat classique en solution aqueuse).
- $\mathrm{p}K_{\mathrm{a}} \simeq \mathrm{p}K_{\mathrm{d}}$ pour un acide totalement ionisé.

Attention, le $\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}$ des acides totalement ionisés dans l'eau est négatif, mais ce n'est pas le cas dans tous les solvants. C'est vrai dans l'eau car c'est un solvant dissociant, donc K_{d} est élevé et $\mathrm{p}K_{\mathrm{d}} \simeq \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} \leq 0$. Ce n'est plus le cas dans des solvants peu dissociants. Par exemple, l'acide perchlorique est totalement ionisé dans l'acide acétique, mais le $\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}$ du couple acide perchlorique/perchlorate est proche de 5.

- Dans les solvants dissociants ($\varepsilon_r \geq 40$), la concentration en paires d'ions est très faible[1]. On peut alors négliger le terme d'activité de la paire d'ions devant celui de l'acide non dissocié dans l'expression de K_{a}. On retrouve ainsi l'expression "classique" du K_{a} pour un acide non totalement ionisé.

Domaine de pH accessible

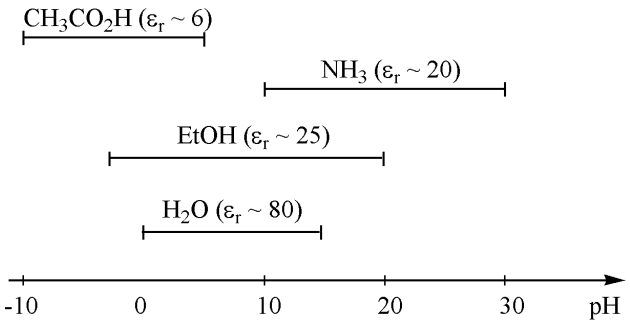
L'étendue du pH accessible est l'intervalle $[0, \mathrm{p}K_{\mathrm{s}}]$ où K_{s} est la constante d'autoprotolyse du solvant : $K_{\mathrm{s}} = a(\mathrm{H_2S^+}).a(\mathrm{S^-})$

Remarque : en pratique, il est impossible de couvrir toute cette étendue dans les solvants peu dissociants. En effet, la quantité de protons solvatés est toujours relativement faible, même si l'acide est totalement ionisé. Par exemple, bien que le $\mathrm{p}K_{\mathrm{s}}$ de l'acide acétique soit de 15, le domaine de pH accessible en pratique est limité entre 2 et 12 !

Échelle de pH

De telles échelles permettent de déterminer les acidités/basicités relatives des solvants ainsi que les étendues de pH accessibles (même si il faut tenir compte du pouvoir dissociant du solvant *c.f.* remarque précédente).

[1] En fait, cette affirmation n'est vérifiée que pour les ions mono-chargés.



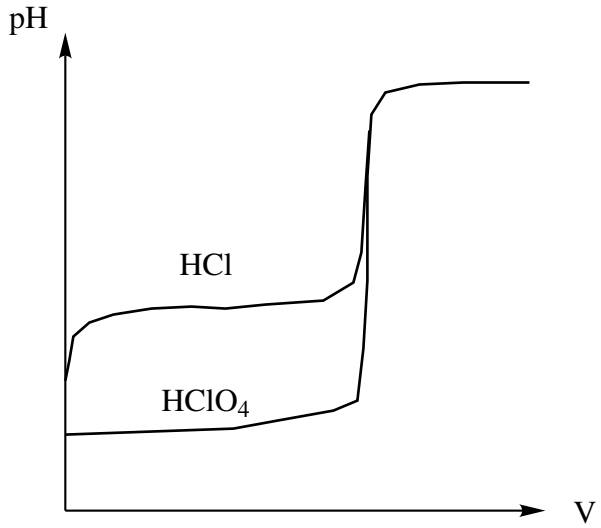
On constate que certains solvants (ici l'acide acétique) sont plus acides que l'eau. On peut exploiter cette caractéristique pour :

- doser séparément des acides nivelés dans l'eau (comme HCl, HBr et $HClO_4$).
- Doser une base trop faible dans l'eau pour y repérer un saut de pH.

Il faut remarquer qu'il existe des solvants à la fois plus basiques et plus acides que l'eau. C'est ici le cas de l'éthanol.

Courbes de titrage

Les équations des courbes de titrage sont plus complexes qu'en solution aqueuse, mais les principales caractéristiques de leur allure sont conservées. On peut le vérifier sur le schéma suivant qui donne le pH de solutions d'acide chlorhydrique et perchlorique dans l'acide acétique en fonction du volume de base versé (hydrogénophtalate de potassium). La valeur des pentes à l'origine ainsi que la hauteur du saut de pH sont deux caractéristiques qui permettent de différencier les acides totalement ionisés ($HClO_4$) et peu ionisés (HCl).



Bibliographie

- B. Trémillon, *La chimie en solvants non aqueux*, p 93-99, PUF, 1971.
- F. Brénon-Audat, F. Rafflegeau, D. Prévoteau, *Chimie inorganique et générale, TP commentés*, p 141-145, Dunod, 1999.
- B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson, C. Mingotaud, *Chimie physique expérimentale*, p 71-72, Hermann, 2000.