

Relations entre la structure et le pK_A des acides

Comment peut-on discuter de l'acidité relative des acides minéraux ?

Patrick Chaquin

Résumé Dans les acides organiques RCO_2H , la règle classique liant le pouvoir attracteur de R à l'acidité implique des approximations qui la rendent peu fondée pour interpréter de faibles variations de pK_A . On constate cependant que l'acidité en phase aqueuse est approximativement corrélée à l'énergie de déprotonation en phase gazeuse, aussi bien pour les acides organiques que minéraux (formule générale AH). L'acidité relative de ces derniers peut alors s'interpréter essentiellement à partir de l'énergie de la liaison A-H et de l'affinité électronique de A. Cette donnée n'étant pas souvent accessible, comme pour les oxyacides, elle peut être discutée à partir d'un modèle électrostatique classique simple de l'anion A^- . On justifie ainsi la règle empirique de Pauling. Ce modèle peut être étendu aux acidités successives des polyacides.

Mots-clés Acidité, pK_A , acides organiques, acides inorganiques, enseignement.

Abstract **Relations between structure and pK_A of acids. How to deal with relative acidity of mineral acids?** The classical rule according to which the acidity of RCO_2H increases with the attracting power of R involves such approximations that it is ill-founded to explain small variation of pK_A . Nevertheless, the water phase acidity is roughly correlated to gas phase deprotonation energy, as well for organic as for inorganic acids (AH). Thus their relative acidity can be interpreted from the bond energy of A-H and electron affinity of A. The latter data are not often available, especially in the case of oxygenated acids, but can be discussed from a simple classical electrostatic model of the anion A^- . So by this way, the empirical "Pauling rule" is justified. This model can be extended to the successive acidities of polyacids.

Keywords Acidité, pK_A , organic acids, inorganic acids, education.

Les cours de chimie organique s'efforcent de rendre compte des variations de l'acidité des acides carboxyliques sous l'effet de substituants, et la plupart des étudiants sont capables de prévoir et justifier le fait que, par exemple, l'acide chloracétique est plus fort que l'acide acétique. Ces tentatives sont beaucoup plus rares avec les acides minéraux, de sorte que les mêmes étudiants pensent souvent que l'acide fluorhydrique est plus fort que l'acide iodhydrique, « parce que le fluor est plus électro-négatif que l'iode et que, la liaison HF étant la plus polarisée, elle se dissocie plus facilement en H^+ et F^- . » Or, on sait que la force des acides halohydriques suit l'ordre $HI > HBr > HCl > HF$, exactement inverse de celui des l'électronégativité des halogènes, donc de la polarité des liaisons.

Nous nous proposons de présenter quelques remarques sur l'interprétation classique de l'acidité des acides organiques et d'en induire quelques pistes prudentes pour une rationalisation de la force des acides inorganiques à partir de données familières.

Acidité des composés RCO_2H

L'acidité est caractérisée par le pK_A de l'équilibre de dissociation en solution aqueuse $AH_{aq} + H_2O = A^-_{aq} + H_3O^+_{aq}$:

$$\ln K_A = \frac{\Delta_r G^0}{RT},$$

$$\text{soit } pK_A \approx 0,18 \Delta_r G^0,$$

à la température ambiante, si l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^0$ est en kJ/mol.

L'acidité des acides RCO_2H semble bien obéir à la règle : « l'acidité augmente avec le pouvoir électronique attracteur de R » (règle 1). Cette règle est justifiée habituellement en deux temps : (i) l'effet dominant du substituant est celui exercé sur l'anion RCO_2^- (et non sur le neutre RCO_2H) ; (ii) un substituant attracteur stabilise cet anion par un effet de « dispersion de la charge » en accaparant une partie de la charge du groupement $-CO_2^-$. Ceci renvoie à un modèle électrostatique classique de l'anion : un conducteur sphérique de charge Q et de rayon R a pour énergie $Q^2/4\pi\epsilon_0 R$. À charge Q égale, la stabilité augmente quand R augmente. L'argument de dispersion de charge, très général en chimie organique, s'étend, quant au substrat, aux carbocations, carbanions, etc., et, quant aux substituants, aux effets inductifs, méso-mères, conjuguants.

Cette interprétation de la règle 1 sous-entend un certain nombre d'approximations. Tout d'abord, la variation d'entropie est négligée, et l'on raisonne donc uniquement sur la variation d'enthalpie. Considérons le cycle de transformations de la figure 1. L'acide AH en solution est porté à l'état gazeux en échangeant $-\Delta H_s(AH)$, énergie de solvation de AH, puis dissocié de manière homolytique en recevant D_{AH} , énergie de dissociation de la liaison A-H. Les ions A^- et H^+ gazeux sont formés par apport de $E_I(H)$, énergie d'ionisation de H, et perte de $A_E(A)$, affinité électronique de A. Les ions sont ensuite remis en solution en libérant leurs énergies de

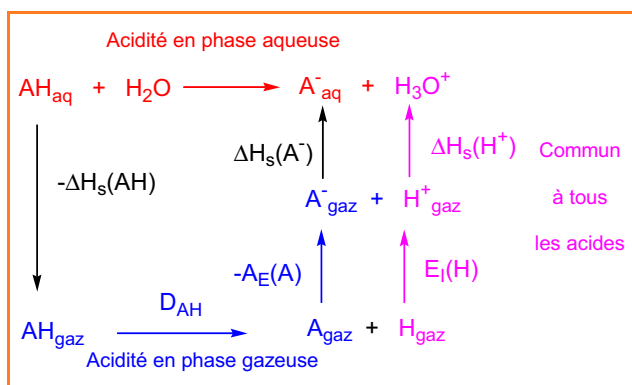


Figure 1 - Cycle de transformations acide/base entre phase aqueuse et phase gazeuse.

solvatation $\Delta H_s(\text{A}^-)$ et $\Delta H_s(\text{H}^+)$. Les termes $E_I(\text{H})$ et $\Delta H_s(\text{H}^+)$ sont les mêmes pour tous les acides et n'interviennent donc pas dans leur comparaison. Parmi les grandeurs thermodynamiques restantes, la différence des énergies de solvatation de AH et A^- est considérée comme n'étant pas prépondérante. Tout ceci revient donc à supposer que le pK_A en solution est proportionnel à l'enthalpie de déprotonation en phase gazeuse, soit :

$$\text{pK}_A \propto [D_{\text{AH}} - A_E(\text{A})] + \text{constante} \quad (\text{Éq. 1})$$

En outre, dans les acides carboxyliques, la liaison A-H est toujours une liaison O-H. La règle 1 implique encore que son énergie de dissociation D_{OH} est pratiquement constante, soit :

$$\text{pK}_A \propto [-A_E(\text{A})] + \text{constante} \quad (\text{Éq. 2})$$

La « stabilité de RCO_2^- » s'identifie finalement à l'affinité électronique du radical RCO_2 en phase gazeuse.

Bien des observations mettent en cause la validité des approximations implicites dans la justification de la règle 1, dont le succès (incontestable) peut donc sembler assez souvent résulter d'heureux hasards. Par exemple, dans la série $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}/\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$ en solution aqueuse, la variation du terme $T\Delta_r S^0$ (-28/-21/+2,5 kJ/mol) est beaucoup plus importante que celle du terme $\Delta_r H^0$ (-0,4/-4,6/+6,3 kJ/mol) [1] mais va dans le « bon » sens (alors que l'enthalpie ne varie pas de façon monotone). Ceci peut s'interpréter par le fait que, quand la charge est plus concentrée (CH_3CO_2^-), la solvatation de l'ion est plus forte et la cage de solvant présente moins de degrés de liberté, d'où une diminution de l'entropie standard de l'ion en solution et donc de $\Delta_r S^0$. Dans certains cas, l'acidité en milieu aqueux ne suit pas celle en phase gazeuse. Ainsi, en milieu aqueux, on a par ordre d'acidité croissante de RCO_2H , selon la nature de R : $\text{iPr} < \text{Et} \approx \text{Pr} < \text{Me} < \text{H}$, et en phase gazeuse : $\text{Me} < \text{Et} < \text{Pr} < \text{iPr} < \text{H}$. De même, on observe pour les acides haloacétiques en phase aqueuse : $\text{CH}_2\text{I} < \text{CH}_2\text{Br} < \text{CH}_2\text{Cl} < \text{CH}_2\text{F}$, et un ordre inverse en phase gazeuse. Dans ces deux exemples, quand de gros groupements polarisables sont présents, ils stabilisent l'ion en phase gazeuse par une interaction charge-dipôle induit qui peut l'emporter sur l'effet de substituant. En phase aqueuse, milieu polaire et polarisable, cet effet devient peu discriminant, de sorte qu'ici, paradoxalement, la règle 1 s'applique mieux en phase aqueuse. Cependant, pour obtenir théoriquement des

valeurs de pK_A des acides haloacétiques comparables aux valeurs expérimentales, il faut tenir compte de l'entropie et inclure explicitement des molécules d'eau dans un calcul statistique [2].

D'un autre côté, si on renonce à interpréter de faibles différences de pK_A en se plaçant à plus grande échelle (il faut se rappeler qu'une différence de pK_A de 0,1 ne correspond qu'à une différence de moins de 0,6 kJ/mol d'enthalpie libre), on constate malgré tout un net parallélisme entre les comportements en solution (caractérisés par le pK_A) [3] et en phase gazeuse (caractérisés par l'enthalpie libre de déprotonation $\Delta G/\text{RT}$) (figure 2), avec des écarts maximaux de 0,5 unité de pK_A , mais inférieurs à 0,2 dans 70 % des cas.

On observe que la corrélation est aussi bonne avec les enthalpies qu'avec les enthalpies libres et que, la différence $\Delta H - \Delta G$ étant pratiquement constante (30 kJ/mol), les deux droites sont parallèles [4]. On peut alors tenter de rationaliser, sur les mêmes bases et avec les mêmes risques, les variations d'acidité des acides minéraux.

Acidité des acides minéraux

Constatons tout d'abord qu'une corrélation linéaire est approximativement observée également pour les acides inorganiques entre les pK_A en solution aqueuse et les constantes thermodynamiques de déprotonation en phase gazeuse (figure 3). Les résultats sont assez semblables à

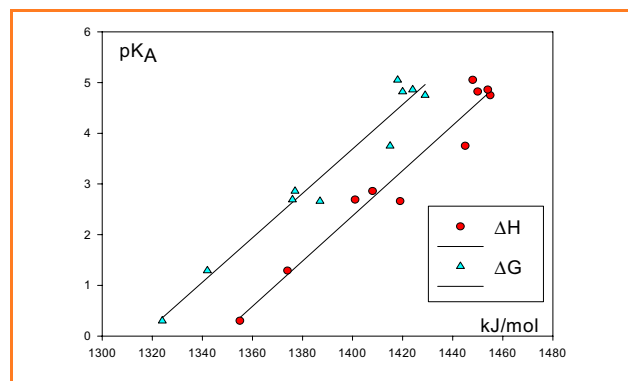


Figure 2 - Évolution du pK_A en solution aqueuse en fonction de l'enthalpie ΔH et de l'enthalpie libre ΔG de déprotonation en phase gazeuse dans les acides RCO_2H (R = H, Me, Et, Pr, iPr, CH_2Cl , CHCl_2 , FCH_2 , CF_3 , CH_2Br).

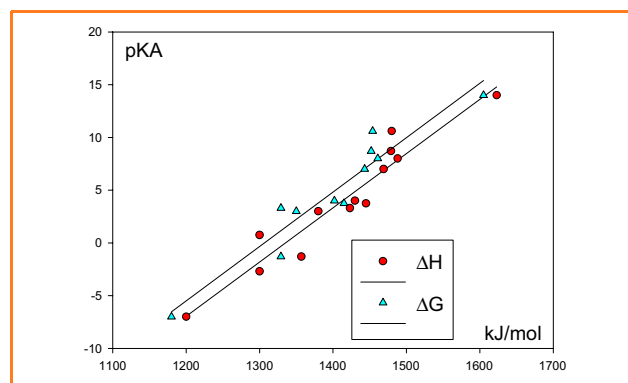


Figure 3 - pK_A en solution aqueuse en fonction de ΔH et ΔG de déprotonation en phase gazeuse d'une série de treize acides minéraux (HNO_2 , HNO_3 , HIO , HIO_3 , HBrO , HClO_4 , HClO_3 , HClO_4 , H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te) et HCO_2H .

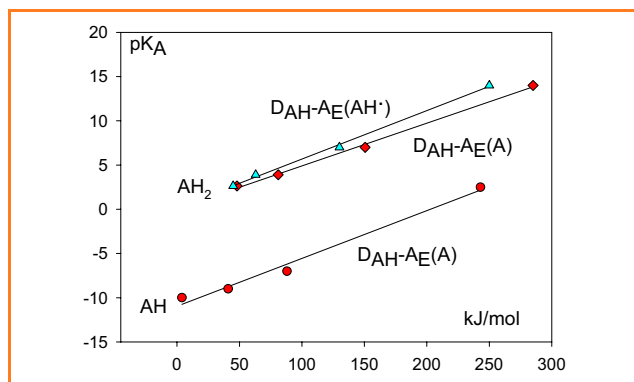


Figure 4 - pK_A des acides AH ($A = F, Cl, Br, I$) (cercles) en fonction de $D_{AH} - A_E(A)$ et pK_A des acides AH_2 ($A = O, S, Se, Te$) en fonction de $D_{AH} - A_E(A)$ (losanges) et de $D_{AH} - A_E(AH)$ (triangles).

ceux de la figure 2, bien que l'écart avec la droite de corrélation atteigne ici trois unités de pK_A dans un cas, restant inférieur à deux unités dans les autres cas. La différence $\Delta H - \Delta G$ est de l'ordre de 20 à 30 kJ/mol.

Hydracides AH_n

L'équation 1 s'applique ici :

$$pK_A \approx [D_{AH} - A_E(A)] + \text{constante.}$$

Dans la série des acides halohydriques AH, l'affinité électronique de l'atome d'halogène varie assez peu (en kJ/mol) : 322 (F), 349 (Cl), 325 (Br) et 295 (I). En effet, la diminution d'électronégativité, traduisant la force exercée par le noyau écranté sur l'électron supplémentaire de l'anion, est à peu près compensée par l'augmentation de la taille de l'ion qui diminue la répulsion électronique. En revanche, l'énergie de dissociation de A-H diminue régulièrement et fortement (kJ/mol) [5] : 565 (HF), 431 (HCl), 366 (HBr), 299 (HI). Le graphe de la figure 4, $pK_A = f(D_{AH} - A_E(A))$, fournit une vérification satisfaisante de l'équation 1 en reproduisant à une unité près les pK_A de la série.

Dans la série des acides AH_2 de la colonne de l'oxygène, H_2O ($pK_A = 14$), H_2S ($pK_A = 7$), H_2Se ($pK_A = 4$) et H_2Te ($pK_A = 2,6$), c'est l'affinité électronique du radical AH^\bullet qui intervient en toute rigueur dans l'équation 1. On peut supposer cependant, en première approximation, qu'elle varie comme l'affinité de l'atome A lui-même, respectivement, en kJ/mol : 141 (O), 200,4 (S) 195 (Se) et 190 (Te). Compte tenu des énergies de liaison, en kJ/mol : 426 (OH), 351 (SH), 276 (SeH) et 238 (TeH), on obtient à nouveau une bonne corrélation selon l'équation 1. Les affinités électroniques du radical AH^\bullet , 176 (OH), 221 (SH), 213 (SeH) et 193 (TeH), disponibles dans la base NIST [4], donnent des résultats très semblables.

Signalons que si la variation de D_{AH} est prépondérante dans ces deux familles, la corrélation est cependant nettement moins bonne si on néglige l'affinité électronique dans l'équation 1.

Il est plus difficile d'étendre ce traitement aux acides AH_3 et AH_4 des familles de l'azote et du carbone. La corrélation est mauvaise quand on utilise l'affinité électronique de l'atome A. Les quelques données disponibles dans la base NIST montrent en effet que les affinités des radicaux AH_2^\bullet et AH_3^\bullet peuvent être très différentes de celle de l'atome central. Ainsi, l'affinité électronique de NH_2 est de 72 kJ/mol contre - 7 kJ/mol pour l'atome d'azote.

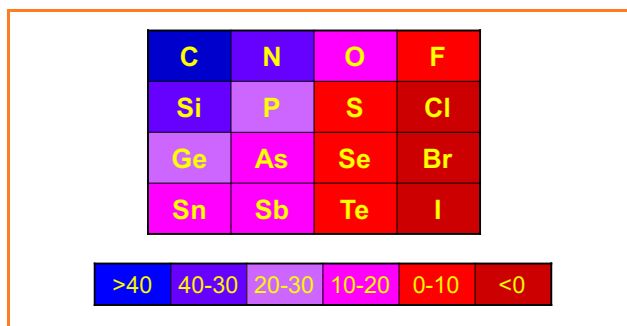


Figure 5 - pK_A de la première acidité des acides AH_n .

La « classification périodique des acides AH_n » (figure 5) montre que l'acidité augmente de haut en bas d'une colonne, dans le sens décroissant de l'énergie de la liaison A-H [6]. Mais elle augmente de gauche à droite dans une période, alors que l'énergie de liaison ne varie pas de façon monotone. Par exemple, celles-ci se classent selon $NH < CH < OH < FH$.

Oxyacides

Avec les acides oxygénés, on a toujours affaire à la rupture d'une liaison O-H, dont l'énergie est présumée ne varier que dans un faible intervalle. L'équation 2 est donc supposée s'appliquer : $pK_A \approx [-A_E(A)] + \text{constante}$.

Nous proposons de rendre compte de l'affinité électronique de A par un modèle électrostatique simple de l'anion, déjà évoqué pour les acides organiques.

Première acidité

Il existe une « règle de Pauling » [7] donnant le pK_A approximatif de la première acidité des acides de la forme $YO_n(OH)_p$: quand $n = 0$, $pK_A \approx 8$; quand $n = 1$, $pK_A \approx 2$; quand $n = 2$, $pK_A \approx -3$; quand $n = 3$, $pK_A \approx -10$. Le pK_A est en première approximation indépendant de p et de la nature de Y. Cette règle est parfois donnée sous la forme : $pK_A \approx 8 - 5n$, qui conduit à des valeurs un peu différentes des précédentes. À notre connaissance, ces résultats empiriques n'ont pas reçu d'interprétation physique.

Dans la forme basique $YO_{n+1}(OH)_{p-1}^-$ de ces acides (figure 6), la charge négative est répartie, d'après les formules mésomères de Lewis, sur n + 1 atomes d'oxygène. On s'attend donc effectivement à ce que la stabilité de l'anion augmente avec n. Cependant, la présence de

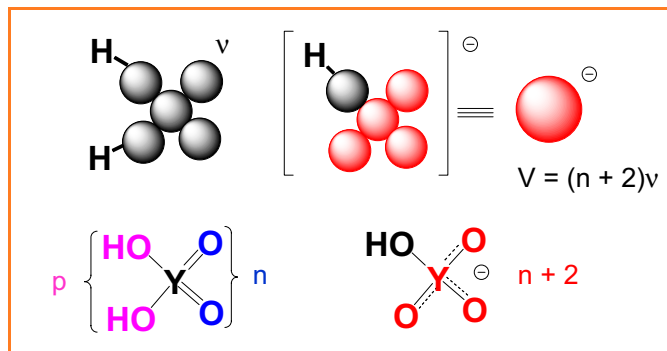


Figure 6 - Modèle électrostatique de l'anion d'un acide $YO_n(OH)_p$. La charge est répartie sur les sphères rouges.

l'atome Y contribue à cette stabilité en augmentant le volume total offert à la charge. Nous proposons donc de modéliser l'anion par une sphère conductrice dont le volume V est égal au volume total des atomes Y et des n + 1 oxygènes, soit en première approximation n + 2 sphères identiques, chacune de volume v. Le rayon R de la sphère modèle est tel que :

$$4/3\pi R^3 = (n + 2)v$$

$$R \propto \sqrt[3]{n + 2}$$

Son énergie électrostatique W est proportionnelle à Q^2/R , soit :

$$W \propto \frac{Q^2}{\sqrt[3]{n + 2}} \quad (\text{Éq. 3})$$

avec Q = 1 pour la première acidité, d'où :

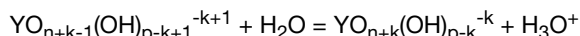
$$pK_A \propto \frac{1}{\sqrt[3]{n + 2}}$$

La figure 7 montre les pK_A d'une série d'acides en fonction de $(n + 2)^{-1/3}$. Le coefficient de corrélation de 0,92 est plutôt satisfaisant si on considère l'extrême rusticité du modèle, et atteint 0,99 dans la série des acides chloriques.

Il faut convenir que des corrélations empiriques comparables, mais qui ne reposent pas sur un modèle physique, peuvent être trouvées avec d'autres fonctions décroissantes en n. On a ainsi, avec un coefficient de corrélation de 0,89 : $pK_A = 8,5 - 5n$, qui correspond à la règle de Pauling.

Acidités successives des polyacides

Le modèle précédent permet également de rendre compte des variations des pK_A associées aux équilibres de dissociation successifs des polyacides $YO_n(OH)_p$. Lors de l'équilibre relatif à la k^{ième} acidité,



La variation d'énergie de l'anion dans cette transformation est, en utilisant l'équation 3, proportionnelle à ΔW_k :

$$\Delta W_k = \frac{k^2}{\sqrt[3]{n+k+1}} - \frac{(k-1)^2}{\sqrt[3]{n+k}}, \quad pK_{Ak} \propto \Delta W_k.$$

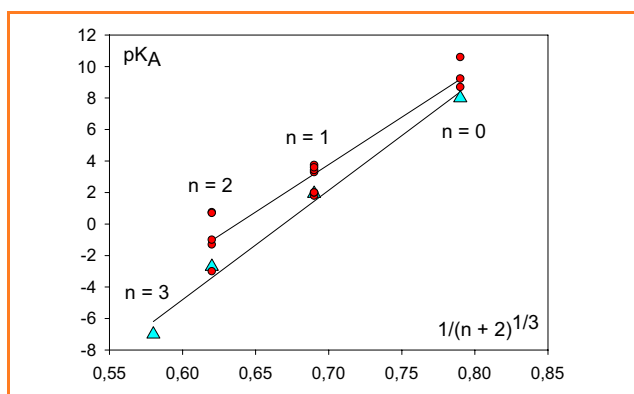


Figure 7 - pK_A en solution aqueuse d'une série d'acides $HYO_n(OH)_p$ en fonction de $1/(n + 2)^{1/3}$.

La série des acides chloriques a été particularisée (triangles). Les autres acides sont $HBrO$, HIO , H_3BO_3 (n = 0) ; HCO_2H , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_2CO_3 [8], $HBrO_2$, HNO_2 (n = 1) ; $HClO_3$, HIO_3 , HNO_3 , $HBrO_3$, H_2CrO_4 , H_2SO_4 (n = 2).

Plus concrètement, sur l'exemple de l'acide phosphorique, on a :

Pour la première acidité :

$$\begin{array}{lll} H_3PO_4 & Q = 0 & W = 0 \\ H_2PO_4^- & Q = 1, \text{ portée par 3 atomes} & W \sim 1/(3^{1/3}) = 0,693 \\ & & \Delta W_1 = 0,693 \end{array}$$

Pour la deuxième acidité :

$$\begin{array}{lll} H_2PO_4^- & Q = 1, \text{ portée par 3 atomes} & W \sim 1/(3^{1/3}) = 0,693 \\ HPO_4^{2-} & Q = 2, \text{ portée par 4 atomes} & W \sim 4/(4^{1/3}) = 2,520 \\ & & \Delta W_2 = 1,826 \end{array}$$

Pour la troisième acidité :

$$\begin{array}{lll} HPO_4^{2-} & Q = 2, \text{ portée par 4 atomes} & W \sim 4/(4^{1/3}) = 2,520 \\ PO_4^{3-} & Q = 3 \text{ portée par 5 atomes} & W \sim 9/(5^{1/3}) = 5,263 \\ & & \Delta W_3 = 2,74 \end{array}$$

La figure 8 montre que les pK_A des polyacides croissent avec ΔW avec des pentes voisines. Les acides de type n = 1 donnent des droites pratiquement confondues. Le modèle électrostatique de l'anion rend donc assez bien compte de la variation du pK_A pour les acidités successives des polyacides.

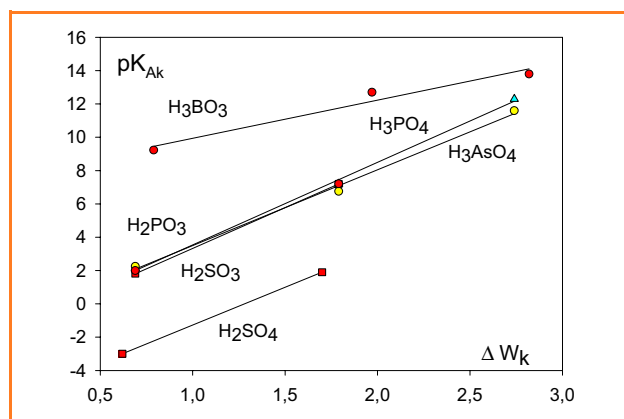


Figure 8 - pK_{Ak} successifs de polyacides en fonction de ΔW_k .

Remarque sur la solvation

Le fait que le pK_A en solution aqueuse puisse se discuter, au moins approximativement, d'après l'énergie de déprotonation en phase gazeuse suggère que les termes négligés (pourtant non négligeables comme nous l'avons vu) ne varient pas de façon aléatoire en fonction de cette dernière. Plus précisément, si on se reporte à la figure 3, on trouve comme relation approchée de pK_A (en solution aqueuse) en fonction de $\Delta_r G_g^0$, enthalpie libre de réaction en phase gazeuse :

$$pK_A = 0,05 \Delta_r G_g^0 - 68 \quad (\text{Éq. 4})$$

Or, cette pente de 0,05 est nettement inférieure à celle reliant ces deux grandeurs en phase aqueuse (voir le paragraphe sur l'acidité des composés RCO_2H) :

$$pK_A \approx 0,18 \Delta_r G^0$$

L'enthalpie libre en phase aqueuse est la somme de $\Delta_r G_g^0$ et de $\Delta_r G_s^0$ qui représente la différence des enthalpies libres de solvatation des espèces AH et ($A^- + H^+$) :

$$pK_A \approx 0,18 (\Delta_r G_g^0 + \Delta_r G_s^0) \quad (\text{Éq. 5})$$

En combinant les équations 4 et 5, on a :

$$\Delta_r G_s^0 \approx -0,7 \Delta_r G_g^0 - 390$$

Ainsi, l'enthalpie libre provenant de la solvatation décroît linéairement en fonction de l'enthalpie libre de déprotonation en phase gazeuse. En d'autres termes, la solvatation favorise davantage, relativement, la dissociation d'un acide faible que celle d'un acide fort.

Conclusion

Malgré les approximations que cela suppose, l'enthalpie de déprotonation en phase gazeuse apparaît empiriquement comme une assez bonne base de discussion de l'acidité en solution aqueuse. L'acidité d'un acide AH peut alors être interprétée, en première approximation, à partir essentiellement de deux paramètres : l'énergie de la liaison A-H et l'affinité électronique de A. Dans les hydracides des familles des halogènes et de l'oxygène, l'énergie de liaison est le terme prépondérant. Pour les oxyacides, l'affinité électronique de A (« stabilité » de l'anion A^-) apparaît comme prépondérante. Cette donnée n'est généralement pas accessible aisément, mais peut être discutée avec un modèle simple des anions fondé sur l'électrostatique classique, faisant intervenir le volume approximatif offert à la charge négative. On rend compte ainsi de la force relative des oxyacides, tant pour la première acidité (règle empirique de Pauling) que pour les acidités successives des polyacides. Ce modèle reste cependant limité aux grandes tendances de variation des pK_A .

L'auteur exprime sa reconnaissance à Katia Fajerberg, Michel Boyer et Pierre Fellmann pour leurs remarques et leurs suggestions.

Notes et références

- [1] March J., *Advanced Organic Chemistry*, 4^e éd., Wiley, 1992, p. 272.
- [2] Wiberg K.B., Clifford S., Jorgensen W.L., Frisch, M.J., *J. Phys. Chem.*, 2000, 104A, p. 7625
- [3] Les pK_A des acides usuels sont disponibles dans des manuels, par exemple : Paul Arnaud, *Chimie Physique*, 5^e éd., Dunod, 2001. Pour une compilation plus complète, voir R. Williams : http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf, avec les références des articles originaux. Les valeurs peuvent différer légèrement selon les sources pour les acides moyens ou faibles. Les disparités sont parfois importantes pour les acides très forts.
- [4] Les affinités électroniques proviennent de la base de données NIST (« National Institute of Standards and Technology ») : <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [5] Les énergies de dissociation des liaisons A-H sont disponibles sur le site www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html ou dans des ouvrages de chimie inorganique tels que Huheey J.E., *Inorganic Chemistry*, Harper & Row, 1975.

- [6] Ces pK_A proviennent de Bayless P.L., *J. Chem. Ed.*, 1983, 60(7), p. 547. http://en.wikipedia.org/wiki/Acid_dissociation_constant, avec la référence : Greenwood N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, p. 50.
- [8] La valeur utilisée ici (3,6) est relative à la concentration en H_2CO_3 et non à la concentration totale en CO_2 dissous (6,35) ; voir Kern D.M., *J. Chem. Ed.*, 1960, 37(1), p. 14.



Patrick Chaquin

est professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Théorique*.

* UPMC Université Paris 6, UMR 7616 CNRS/Sorbonne Universités, Laboratoire de Chimie Théorique, Case courrier 137, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05. Courriel : chaquin@lct.jussieu.fr

INGREDIENTS

CAPTURING THE ESSENCE OF NATURE

WE CAPTURE WHAT MOVES

www.mane.com

cryptic 2011

MANE