



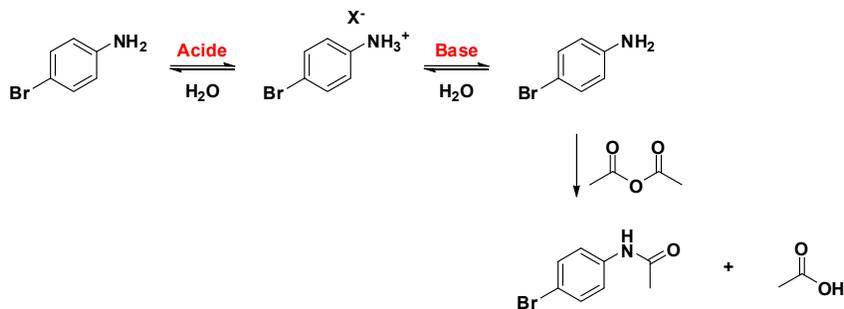
## pH et pKa

1

## Pourquoi est-ce utile?

Beaucoup de réactions se font en conditions acides ou basiques, et le chimiste doit être en mesure de pouvoir choisir le "bon acide" ou la "bonne base".

Par exemple lors de l'acétylation de la 4-bromo-aniline:



2

# Définition

La définition que nous utiliserons : **Brønsted-Lowry** (1923)

**Un acide est une espèce qui a tendance à perdre un proton.**



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad [\text{H}_2\text{O}] \text{ est très grand et } \sim \text{constant}$$

$$\text{Constante d'acidité} \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$



**Plus la valeur de pKa est faible, plus le Ka est grand, plus l'acide est fort.**

3

# Table de pKa

pKa's of Inorganic and Oxo-Acids

Chem 206

Substrate	pKa	H <sub>2</sub> O (DMSO)	Substrate	pKa	H <sub>2</sub> O(DMSO)	Substrate	pKa	H <sub>2</sub> O (DMSO)	Substrate	pKa	H <sub>2</sub> O (DMSO)
<b>INORGANIC ACIDS</b>			<b>CARBOXYLIC ACIDS</b>			<b>ALCOHOLS</b>			<b>PROTONATED SPECIES</b>		
H <sub>2</sub> O	15.7	(32)	X=CH <sub>3</sub>	4.76	(12.3)	HOH	15.7	(31.2)			-12.4
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-1.7		CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	1.68		MeOH	15.5	(27.9)			-7.8
H <sub>2</sub> S	7.00		CH <sub>2</sub> F	2.66		t-BuOH	17.0	(29.4)			-6.2
HBr	-9.00	(0.9)	CH <sub>2</sub> Cl	2.86		o-hexyCOH	24.0				-5.5
HCl	-8.0	(1.8)	CH <sub>2</sub> Br	2.86		CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	12.5	(23.5)			-3.8
HF	3.17	(15)	CH <sub>2</sub> I	3.12		(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	9.3	(18.2)			-2.05
HOCl	7.5		CHCl <sub>2</sub>	1.29		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	9.95	(18.0)			-1.8
HClO <sub>2</sub>	-10		CCl <sub>3</sub>	0.65		m-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	8.4				-2.2
HCN	9.4	(12.9)	CF <sub>3</sub>	-0.25		p-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	7.1	(10.8)			-1.8
HN <sub>3</sub>	4.72	(7.9)	H	3.77		p-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	10.2	(19.1)			-1.8
HSCN	4.00		HO	3.6, 10.3		2-naphthol	17.1	(17.1)			-1.8
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1.9, 7.21		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.2	(11.1)	<b>OXIMES &amp; HYDROXAMIC ACIDS</b>					
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-3.0, 1.99		o-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.17			11.3	(20.1)			
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.12, 7.21, 12.32		p-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.44			8.88	(13.7)			
HNO <sub>2</sub>	-1.3		o-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.94			7.9	(14.8)			
HNO <sub>3</sub>	3.29		m-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.83			18.5				
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	-0.99, 6.50		p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.59							
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	-2.6	(1.6)	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.37							
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	-14	(0.3)	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.43							
NH <sub>4</sub> Cl	9.24		p-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.47							
BiCl <sub>3</sub>	9.23			4.25							
HOCH	11.6		trans-CO <sub>2</sub> H	3.02, 4.38							
			cis-CO <sub>2</sub> H	1.92, 6.23							

\*Values <0 for H<sub>2</sub>O and DMSO, and values >14 for water and >35 for DMSO were extrapolated using various methods.  
For a comprehensive compilation of Bordwell pKa data see: <http://www.chem.wisc.edu/reas/eich/pkatable/index.htm>

[http://evans.harvard.edu/pdf/evans\\_pKa\\_table.pdf](http://evans.harvard.edu/pdf/evans_pKa_table.pdf)

4

$P_{ka}(H_3O^+/H_2O) = -1.75$  Dans l'eau l'acide c'est  $H_3O^+$   
Si  $P_{ka}(AH/A^-) \ll -1.75 \Rightarrow$  la forme acide AH n'existe pas dans l'eau  
 $P_{ka}(H_2O/OH^-) = 15.75$  Dans l'eau la base c'est  $OH^-$   
Si  $P_{ka}(AH/A^-) \gg 15.75 \Rightarrow$  la forme basique  $A^-$  n'existe pas dans l'eau

## Dans l'eau: mesure de pH

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

→ Échelle logarithmique !

Il s'agit d'une mesure de l'acidité de la solution  
Aucune (peu) d'information sur la force de l'acide

1 unité de pH = facteur 10  $[H_3O^+]$

3 unités de pH = facteur 1000  $[H_3O^+]$

Une solution contenant un acide fort a un pH inférieur à celui d'une solution de même concentration d'un acide faible  
( $[HCl]$  0.1 M, pH < 1;  $[CH_3COOH]$  0.1 M, pH = 3.7)

5

## Exercices

1) Le  $K_a$  d'un acide est  $8 \cdot 10^{-3}$ . Quel est son pKa?

- A) 2.1                      B) 8                      C) 3

2) Le pKa d'un acide est 9.4. Quel est son  $K_a$ ?

- A) 109.4                      B)  $4 \times 10^{-10}$                       C)  $9.4 \times 10^{-10}$

3) Si  $pK_{a1} < pK_{a2}$ ,

- A) l'acide  $A_1$  est plus fort que l'acide  $A_2$   
B) l'acide  $A_1$  est plus faible que l'acide  $A_2$   
C) les acides  $A_1$  et  $A_2$  sont de force moyenne

4) Dans la théorie de Brønsted, un acide est un :

- A) donneur de proton(s)  
B) capteur de proton(s)  
C) donneur ou capteur de proton(s) selon le cas

5) Une solution est acide quand

- A)  $[H_3O^+] < [OH^-]$                       B)  $[H_3O^+] = [OH^-]$                       C)  $[H_3O^+] > [OH^-]$

6

## Calcul de pH

Le pH (potentiel hydrogène) d'une solution aqueuse est :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- **pH d'une solution d'un monoacide fort**



L'intégralité de AH donne  $\text{A}^- + \text{H}^+$  :

$$\text{pH} = -\log [\text{A}^-]$$

- **pH d'une solution de base forte**

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{B}^-]$$

7

## Calcul de pH

Formule générale pour le pH de solutions d'acide/base faible:

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

- **pH d'une solution d'acide faible**

il faut négliger  $[\text{OH}^-]$  par rapport à  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{A}^-]$ .  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est très négligeable devant  $[\text{A}^-]$ .

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\log [\text{A}^-]$$

- **pH d'une solution de base faible**

il faut négliger  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  par rapport à  $[\text{OH}^-]$  et  $[\text{B}^-]$ .  $[\text{OH}^-]$  est très négligeable devant  $[\text{B}^-]$ .

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\log [\text{B}^-]$$

- **pH d'un mélange d'acide faible avec sa base conjuguée**

il faut négliger  $[\text{OH}^-]$  par rapport à  $[\text{A}^-]$  et  $[\text{B}^-]$ .

il faut négliger  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  par rapport à  $[\text{A}^-]$  et  $[\text{B}^-]$ .

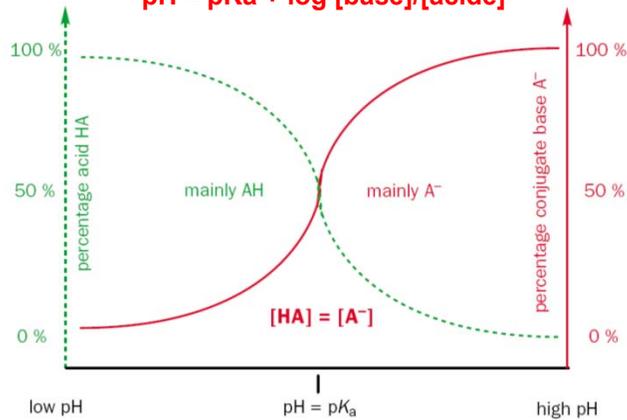
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{A}^-]}$$

8

## pH et pKa / domaines d'existence dans l'eau

En utilisant le pKa du couple, la relation entre pKa et pH s'écrit :  

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

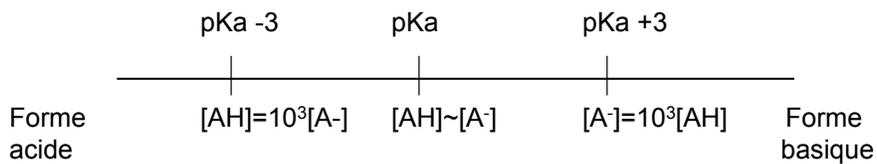


- À  $\text{pH} = \text{pKa}$  → l'acide est à moitié dissocié
- À  $\text{pH} > \text{pKa}$  → l'acide est majoritairement dissocié
- À  $\text{pH} < \text{pKa}$  → l'acide est majoritairement associé

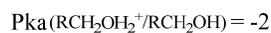
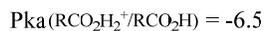
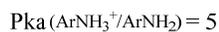
9

## Domaines d'existence dans l'eau

On considère qu'une forme est négligeable par rapport à l'autre quand le rapport des concentrations est supérieur à  $10^3$ .



Exercice: Dessiner les domaines d'existence des formes acide et basique dans l'eau Pour chacun des couples acide/base ci-dessous.



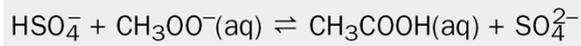
Règle du Pka + ou - 3

Extraction liquide-liquide

10

## pKa et constante d'équilibre

Soit le mélange d'un acide et d'une base faibles:



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{HSO}_4^-][\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{HSO}_4^-][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_{\text{eq}} = K_a(\text{HSO}_4^-) \times \frac{1}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{10^{-2}}{10^{-4.8}} = 10^{2.8} \approx 600$$

D'où viennent ces valeurs??

$$K_a = 10^{-\text{pKa}}$$

Keq = ?  
Formule  
générale

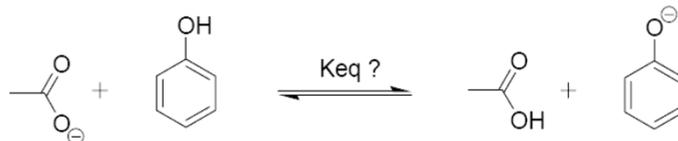
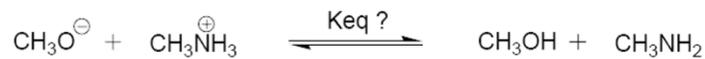
Tables de pKa de vos notes de cours

11

Question: les réactions acido-basiques n'ont-elles lieu que dans l'eau ?

### Exercice

prédire, à l'aide d'une table des pKa le cours des réactions suivantes :



CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> pKa = 15.2

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> pKa = 10

AcOH/AcO<sup>-</sup> pKa = 4.8

PhOH/PhO<sup>-</sup> pKa = 9.95

12

## Exercice

prédire, à l'aide d'une table des pKa le cours des réactions suivantes :



$\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-$  pKa<sub>1</sub> = 15.2

$\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$  pKa<sub>2</sub> = 10

$\text{AcOH}/\text{AcO}^-$  pKa<sub>3</sub> = 4.8

$\text{PhOH}/\text{PhO}^-$  pKa<sub>4</sub> = 9.95

$$\text{Keq} = 10^{-\text{pKa}_2}/10^{-\text{pKa}_1} = 10^{-5.2} = 158\,489$$

$$\text{Keq} = 10^{-\text{pKa}_4}/10^{-\text{pKa}_3} = 10^{-5.15} = 7.08 \times 10^{-6}$$

13

Choix d'un acide AH pour protoner une molécule B



Si  $\text{pKa}(\text{BH}^+/\text{B}) > 3-4 \Leftrightarrow \text{pKa} - 3 \Leftrightarrow \text{pH} = 1$   $\text{BH}^+$  domine

Si  $\text{pKa}(\text{BH}^+/\text{B}) < 3$  ou si réaction irréalisable dans l'eau

$$\text{Keq} > 10^3 \Leftrightarrow \boxed{\text{pKa}(\text{AH}/\text{A}^-) = \text{pKa}(\text{BH}^+/\text{B}) - 3}$$

Exercice: je veux protoner un acide carboxylique (pas un carboxylate): choix de l'acide ?

Choix d'une base B pour déprotoneur une molécule AH

Si  $\text{pKa}(\text{AH}/\text{A}^-) < 10-11 \Leftrightarrow \text{pKa} + 3 \Leftrightarrow \text{pH} = 13$   $\text{A}^-$  domine

Si  $\text{pKa}(\text{AH}/\text{A}^-) > 11$  ou si réaction irréalisable dans l'eau

$$\text{Keq} > 10^3 \Leftrightarrow \boxed{\text{pKa}(\text{BH}^+/\text{B}) = \text{pKa}(\text{AH}/\text{A}^-) + 3}$$

Exercice: je veux déprotoneur l'éthyne HCCH (Pka = 25): choix de la base ?

14

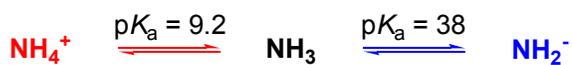
Je veux déprotoner l'éthyne ( $pK_a = 25$ ) dans l'eau.



$$K_{eq} = \frac{10^{-25}}{10^{-15.7}} = 1 \times 10^{-9.3}$$

ce qui correspond à  $\approx 1$  molécule sur 2 milliards de déprotonnée!

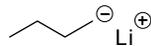
Je vais donc le faire dans l'ammoniac.



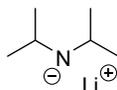
$$K_{eq} = \frac{10^{-25}}{10^{-38}} = 1 \times 10^{13} \rightarrow \text{Réaction complète!}$$

15

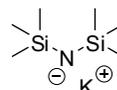
## Bases fortes courantes



*n*-Butyllithium  
*n*-BuLi  
 $pK_{aH} = 48$



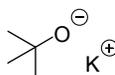
Di-*iso*-propylamide de lithium  
LDA  
 $pK_{aH} = 38$



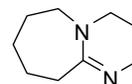
Hexaméthylidisilazane de potassium  
KHMDS  
 $pK_{aH} = 28$



Hydruide de sodium  
NaH  
 $pK_{aH} = 35$



*tert*-butanoate de potassium  
*t*-BuOK  
 $pK_{aH} = 19$

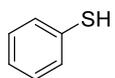


1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène  
DBU  
 $pK_{aH} = 13$

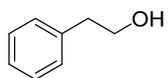
16

## Exercice

1) Suggérez une base *raisonnable* pour déprotonner :



pKa = 6.6



pKa = 15

2) Suggérez un acide *raisonnable* pour protoner :

