

## Les $pK_A$ des couples acido-basiques de l'eau : [0,14] ou [-1,75, 15,75] ?

par Maurice BERNARD,

*Université de Caen, 14000 Caen.*

Le comportement des couples acide-base de Brönsted dans un solvant moléculaire protonique auto-ionisé tel que l'eau, l'ammoniac, l'acide acétique, etc. est souvent traduit graphiquement par une échelle d'acido-basicité.

Rappelons qu'il s'agit d'une échelle de pH sur laquelle sont portées les valeurs numériques des  $pK_A$  de divers couples acide-base, notamment celles correspondant aux deux « couples limites » du solvant.

Pour l'eau, ces deux couples limites sont  $H_3O^+_{aq}/H_2O$  et  $H_2O/OH^-_{aq}$ ,  $H_3O^+_{aq}$  et  $OH^-_{aq}$  étant respectivement l'acide et la base les plus « forts » dans l'eau.

Le point gênant est que les articles et les livres traitant de cette question attribuent, selon les auteurs, deux valeurs différentes aux  $pK_A$  de chacun de ces deux couples limites, soit 0 et -1,75 pour le couple  $H_3O^+_{aq}/H_2O$ , 14 et 15,75 (valeur arrondie souvent à 16) pour le couple  $H_2O/OH^-_{aq}$ . Pour ne citer que le Bulletin de l'Union des Physiciens, on trouve mentionnées les valeurs 0-14 dans les références [1], [2] et les valeurs -1,75, 15,75 dans [3], [4].

Même disparité dans les articles et manuels anglo-saxons.

Très souvent, ces valeurs sont proposées sans justifications. Lorsque ces justifications existent, elles sont sommaires et apparemment contradictoires. D'où cette tentative d'éclaircissement (\*).

### I. TRADUCTION THERMODYNAMIQUE DES FAITS EXPERIMENTAUX.

a) L'équilibre d'auto-ionisation de l'eau peut s'écrire, en faisant abstraction de toute hypothèse mécanistique et de tout modèle d'interprétation fonctionnelle :



(\*) Cet article a bénéficié d'une relecture et de remarques de mon collègue Y. NOËL que je remercie.

d'où :

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_i$$

$a_{\text{H}^+}$  = activité de  $\text{H}^+_{aq}$ , etc.

Compte tenu de la très faible concentration de  $\text{H}^+_{aq}$  et de  $\text{OH}^-_{aq}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  peut être considéré comme un solvant pratiquement pur,  $\text{H}^+_{aq}$  et  $\text{OH}^-_{aq}$  comme des solutés très dilués. Avec les conventions et les notations thermodynamiques usuelles, on a donc :

$$a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1; \quad a_{\text{H}^+} \approx m_{\text{H}^+}/\text{mol kg}^{-1} (\gamma_{\text{H}^+} \approx 1);$$

$$a_{\text{OH}^-} \approx m_{\text{OH}^-}/\text{mol kg}^{-1} (\gamma_{\text{OH}^-} \approx 1).$$

A 25°C,

$$m_{\text{H}^+} = m_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$$

d'où :  $K_i = 10^{-14}$  (produit ionique de l'eau pure).

Les tables thermodynamiques [5] permettent de vérifier que :

$$-RT \ln K_i = \Delta G^{\circ}_f \text{OH}^-_{aq} - \Delta G^{\circ}_f \text{H}_2\text{O}_l \quad (2)$$

$$(-RT \ln 10^{-14} = -79,90 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$\Delta G^{\circ}_f \text{OH}^-_{aq} - \Delta G^{\circ}_f \text{H}_2\text{O}_l = -157,3 - (-237,2) = -79,9 \text{ kJ mol}^{-1}).$$

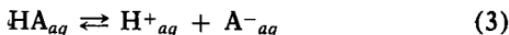
Rappelons que par convention  $\Delta G^{\circ}_f \text{H}^+_{aq} = 0$ .

Notons également que l'écriture usuelle  $2 \text{H}_2\text{O}_l \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  peut induire en erreur puisqu'elle semble justifier l'introduction dans la relation (2) du terme  $-2 \Delta G^{\circ}_f \text{H}_2\text{O}_l$  et, plus généralement, de  $-(x+y) \Delta G^{\circ}_f \text{H}_2\text{O}_l$  si l'on écrit :



Cela tient à ce que l'eau d'hydratation n'est pas prise en compte dans les valeurs des enthalpies libres molaires de formation  $\Delta G^{\circ}_f$ .

b) Pour un couple acide-base  $\text{HA}/\text{A}^-$ , dans l'eau, on a :



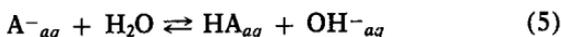
avec :

$$\frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = K_A$$

et :

$$-RT \ln K_A = \Delta G^{\circ}_f \text{A}^-_{aq} - \Delta G^{\circ}_f \text{HA}_{aq} \quad (4)$$

Symétriquement :



avec :

$$\frac{a_{HA} \cdot a_{OH^{-}}}{a_{H_2O} \cdot a_{A^{-}}} = K_B$$

(d'où  $K_A K_B = K_i$ )

et :

$$-RT \ln K_B = (\Delta G^{\circ}_f OH^{-}_{aq} + \Delta G^{\circ}_f HA_{aq}) - (\Delta G^{\circ}_f A^{-}_{aq} + \Delta G^{\circ}_f H_2O_l) \quad (6)$$

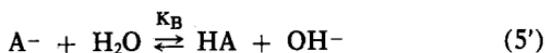
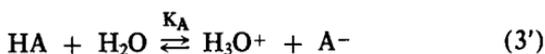
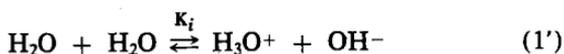
Les équations (4) et (6) peuvent, comme (2), être vérifiées numériquement avec les valeurs des tables.

Conformément à la remarque faite au paragraphe *a*),  $\Delta G^{\circ}_f H_2O_l$  n'apparaît pas dans (3) et (4) (hydratation) mais figure dans (5) et (6) (hydrolyse).

Autrement dit, les transferts de proton ne sont envisagés que lorsqu'ils sont stoechiométriquement indispensables (la solvation n'étant pas explicitement prise en compte), par exemple de  $H_2O$  à  $A^{-}$  (5) mais pas de  $HA$  à  $H_2O$  (3) ou de  $H_2O$  à  $H_2O$  (1).

## II. INTERPRETATION DE L'AUTO-IONISATION DE L'EAU PAR L'INTERVENTION DES COUPLES $H_3O^{+}/H_2O$ EN $H_2O/OH^{-}$ .

Les équations (1) (3) et (5) peuvent s'écrire (avec les réserves faits au paragraphe précédent) :

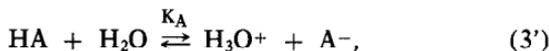


Sous cette forme, elles peuvent *s'interpréter* comme des compétitions équilibrées pour le proton entre deux couples acide-base conjugués de Brönsted :



Désignons par  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$  les valeurs des constantes d'acidité des deux couples  $H_3O^{+}/H_2O$  et  $H_2O/OH^{-}$ .

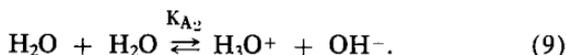
Pour les déterminer, on peut écrire pour chacun d'entre eux, comme le fait par exemple GUGGENHEIM [6] des équations calculées sur celle relative au couple HA/A<sup>-</sup>, c'est-à-dire :



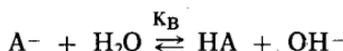
ce qui donne pour le couple H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O l'équation :



et pour H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup> :



De façon identique, la relation (5') :



conduit à :



et :



Les équations (9) et (10) ne sont autres que l'équation (1) traduisant l'équilibre d'auto-ionisation de l'eau, ce qui conduit, avec les conventions usuelles, aux valeurs  $K_{A_2} = K_{B_1} = 10^{-14}$ ; d'où l'on déduit  $K_{B_2} = K_{A_1} = 1$ , puisque  $K_A K_B = K_i$ .

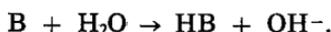
Soient les valeurs 0 et 14 pour les pK<sub>A</sub> des deux couples H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>.

Notons que les valeurs  $K_{A_1} = K_{B_2} = 1$  sont cohérentes avec le bilan thermodynamique  $\Delta G^\circ = 0$  et avec la loi d'action de masse concernant les équations (8) et (11).

#### Remarque.

Les points représentatifs des deux couples limites de l'eau sur une échelle de pH, dans ces conditions, soit pH = 0 et pH = 14 correspondent à des solutions telles que  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$  et  $a_{\text{OH}^-} = 1$ . Ces solutions peuvent être obtenues de deux façons différentes.

Soit par la réaction pratiquement totale (nivellement) d'un acide « fort » (pK ≪ 0) ou d'une base « forte » (pK ≫ 14) sur l'eau avec transfert effectif de proton :



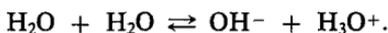
Soit par dissolution dans l'eau de « sels » [7] tels que  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$  ou  $\text{Rb}^+ \text{OH}^-$  (\*) (« sels » contenant préformés les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ ), avec solvatation des ions mais sans transfert de proton ; (toutes les concentrations en quantité de matière étant voisines de l'unité, pour tenir compte des coefficients d'activité).

### III. HYPOTHESE D'UNE DOUBLE FONCTION DE L'EAU.

Pour certains auteurs (cf. par exemple [6]), on peut pousser plus avant l'assimilation des deux réactions :



et :



Puisque dans la première de ces deux réactions, HA est le soluté et  $\text{H}_2\text{O}$  le solvant, pourquoi ne pas considérer, dans la deuxième réaction, la première molécule d'eau comme un soluté,  $\text{H}_2\text{O}_s$ , et la seconde comme un solvant,  $\text{H}_2\text{O}_s$ , ce qui conduit à la relation :

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}_s} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}_s}} = K_{A_2}.$$

Pour l'eau *solvant*  $a_{\text{H}_2\text{O}_s} = 1$ . En ce qui concerne l'eau *soluté*, son activité ne peut être reliée qu'à la molalité totale de l'eau en raison de l'absence expérimentale de distinction entre  $\text{H}_2\text{O}_s$  et  $\text{H}_2\text{O}_s$  (il revient au même de dire que toutes les molécules d'eau sont concernées).

$$\text{Donc, } a_{\text{H}_2\text{O}_s} = \gamma \cdot m / \text{mol kg}^{-1} \text{ avec } m = \frac{10^3}{18} = 55 \text{ mol kg}^{-1}.$$

Nonobstant cette valeur élevée de la molalité, la perfection du « mélange »  $\text{H}_2\text{O}_s$  et  $\text{H}_2\text{O}_s$  qui suit bien évidemment la loi de RAOULT fait que  $\gamma = 1$ , d'où  $a_{\text{H}_2\text{O}_s} = 55$ .

On en déduit alors :

$$K_{A_2} = \frac{10^{-14}}{55}$$

et :

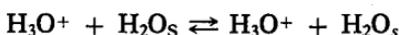
$$\text{p}K_{A_2} = 15,75 \text{ (couple } \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-).$$

Pour le couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ , l'analogie avec HA/A<sup>-</sup>, pour lequel l'équation (3')  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  se traduit par :

(\*) Le cas de  $\text{Na}^+ \text{OH}^-$  est un peu plus compliqué en raison de l'association d'une fraction des ions  $\text{Na}^+_{aq}$  et  $\text{OH}^-_{aq}$  en solution [8].

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = K_{\text{A}}$$

(A<sup>-</sup>, HA et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> étant des solutés), entraîne pour :



$$\frac{a_{\text{H}_2\text{O}_s} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}} = K_{\text{A}_1} = 55$$

soit :  $\text{p}K_{\text{A}_1} = -1,75$ .

Les points représentant, sur l'échelle d'acido-basicité de l'eau, les deux couples H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup> sont donc déplacés symétriquement de 1,75 unité de pK par rapport aux valeurs 0-14, les autres couples acide-base conservant les mêmes positions.

#### IV. DISCUSSION.

Les justifications développées précédemment montrent qu'apparemment aucun des deux couples 0-14 et -1,75-15,75 n'est plus « correct » que l'autre, l'écart provenant de conventions différentes.

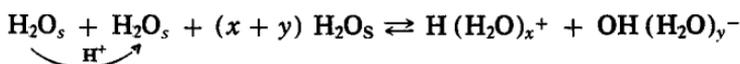
Toutefois, les valeurs 0-14 me semblent être les meilleures pour les raisons suivantes.

— En premier lieu, la distinction entre l'eau « soluté » H<sub>2</sub>O<sub>s</sub> et l'eau « solvant » H<sub>2</sub>O<sub>s</sub> est, de toute évidence, très artificielle, ne serait-ce qu'en raison de la difficulté, voire de l'impossibilité de discriminer expérimentalement ces deux « fonctions ».

A cette difficulté qualitative (conceptuelle) s'ajoutent deux difficultés quantitatives : la fixation de l'activité de l'eau « soluté » à la valeur arbitraire 55 et, corrélativement, la nécessité d'avoir des valeurs numériques différentes pour les enthalpies libres molaires de formation de l'eau « soluté » et de l'eau « solvant » si l'on veut que la relation  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  soit vérifiée (cf. annexe).

On peut même avancer, dans cette optique, que cette distinction entre l'eau soluté et l'eau solvant n'est pas poussée logiquement jusqu'à son terme.

L'écriture  $\text{H}_2\text{O}_s + \text{H}_2\text{O}_s \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  imposée par la définition de Brönsted ne traduit pas, en effet, à la fois le transfert de proton entre deux molécules d'eau « soluté », et la solvation des deux ions ainsi formés. Il serait plus logique d'écrire :

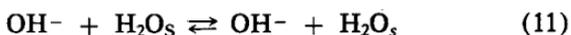


ce qui conduirait à de nouvelles valeurs (aussi arbitraires que les précédentes) pour les constantes d'acidité des deux couples  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ .

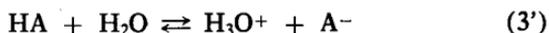
Enfin, l'assimilation des équilibres :



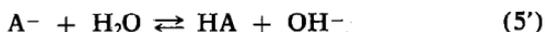
et :



aux équilibres :



et :



me semble reposer sur une analogie artificielle.

En effet (3') et (5') — ainsi que (1') — traduisent une possibilité de *transfert effectif* de proton ( $\Delta G < 0$ ) jusqu'à l'équilibre ( $\Delta G = 0$ ).

En revanche, les relations (8) et (11) me semblent mieux représenter (si l'on supprime la distinction entre  $\text{H}_2\text{O}_s$  et  $\text{H}_2\text{O}_s$ ) les *fluctuations protoniques équilibrées* [9] dont l'eau est le siège et qui sont observées d'emblée lorsqu'on dissout dans l'eau  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$  (mais bien entendu pas  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ ).

Ces « fluctuations » s'observent également, lorsque l'équilibre est atteint, pour les réactions  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+_{aq} + \text{OH}^-_{aq}$ , etc. Ces fluctuations (que l'on peut rapprocher des équilibres d'échange des molécules d'eau de solvation avec le solvant) étant liées au mécanisme particulier de mobilité du proton dans l'eau.

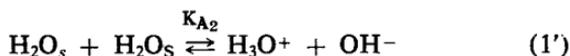
Pour les équations (8) et (11) les valeurs  $\Delta G^\circ = 0$  donc  $K_{A_1} = K_{B_2} = 1$  (sans distinction entre  $\text{H}_2\text{O}_s$  et  $\text{H}_2\text{O}_s$ ) me semblent donc préférables aux valeurs  $\Delta G^\circ = -RT \ln 55$  et  $K_{A_1} = 55$ .

Compte tenu de l'ensemble de ces remarques, je pense donc qu'il faut adopter les valeurs 0-14 de préférence aux valeurs -1,75-15,75.

ANNEXE

---

Soit par exemple l'équation :



avec :

$$K_{A_2} = \frac{10^{-14}}{55}$$

On doit avoir  $\Delta G^0 = -RT \ln \frac{10^{-14}}{55} = \Delta G^0_f \text{OH}^- - \Delta G^0_f \text{H}_2\text{O}_s$ ,

les conventions thermodynamiques rappelées dans le paragraphe 1 étant conservées (hydratation non prise en compte,  $\Delta G^0_f \text{H}^+_{aq} = 0$ ).

Comme l'activité de l'eau solvant  $\text{H}_2\text{O}_s$  est égale à l'unité et celle de l'eau soluté  $\text{H}_2\text{O}_s$  égale à 55 les enthalpies libres molaires standard de formation et les potentiels chimiques standard de ces deux entités sont différentes. Mais puisqu'elles sont en équilibre, les potentiels chimiques sont égaux, soit :

$$\mu = \mu^0_s + RT \ln 1 = \mu^0_s + RT \ln 55$$

$$\mu^0_s = \mu^0_s + RT \ln 55$$

et :

$$\Delta G^0_f \text{H}_2\text{O}_s = \Delta G^0_f \text{H}_2\text{O}_s + RT \ln 55$$

( $\Delta G^0_f \text{H}_2\text{O}_s$  étant la valeur des tables thermodynamiques soit  $-237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

On a donc :

$$-RT \ln \frac{10^{-14}}{55} = \Delta G^0_f \text{OH}^- - (\Delta G^0_f \text{H}_2\text{O}_s - RT \ln 55)$$

soit :

$$-RT \ln 10^{-14} = \Delta G^0_f \text{OH}^- - \Delta G^0_f \text{H}_2\text{O}_s$$

relation identique à (2).

---

## BIBLIOGRAPHIE

- 
- [1] G. GUINIER. — *Le problème du caractère acide ou basique des solutions en classe terminale*, B.U.P. n° 497, p. 669 (1967).
- [2] M. SCHEIDECKER. — *Evolution du concept acide-base*, B.U.P. n° 579, p. 291 (1975).
- [3] SIMON. — *Acides et bases de Brönsted*, B.U.P. n° 471, p. 622 (1963).
- [4] EYRAUD. — *Les équilibres ioniques en théorie de Brönsted*, B.U.P. n° 532, p. 493 (1971).
- [5] M. BERNARD et F. BUSNOT. — *Aide-mémoire de chimie générale et minérale*, tome II. Dunod (1978).
- [6] GUGGENHEIM. — *Thermodynamique*, p. 343. Dunod (1965).
- [7] M. BERNARD. — *Sels, solutions salines*, B.U.P. n° 625, p. 1215 (1980).
- [8] M. BERNARD. — *L'hydroxyde de sodium est-il une base ?* B.U.P. n° 600, p. 514 (1978).
- [9] M. BERNARD. — *Du bon usage des définitions*, B.U.P. n° 615, p. 1246 (1979).
-