

A propos des pK_a des couples acido-basiques de l'eau

par A. TALLEC,

Professeur à l'Université de Rennes I.

Un article récent de notre collègue BERNARD montre clairement les difficultés qui apparaissent lorsque l'on veut attribuer des valeurs numériques aux pK_a des couples acido-basiques de l'eau (B.U.P. n° 658, p. 213).

Cependant, l'approche thermodynamique utilisée ne me paraît pas la mieux adaptée car les constantes d'acidité, telles qu'elles sont définies et mesurées, sont des constantes relatives à un solvant donné. Elles traduisent l'aptitude d'un acide (ou d'une base) à céder (ou à arracher) un proton au solvant considéré.

Pour ma part, je préfère une approche comparative, plus simple (voire plus simpliste !) qui présente en outre l'avantage d'être applicable à l'eau et à tout solvant amphiprotique. Elle repose sur l'étude d'une réaction acide-base dans un tel solvant.

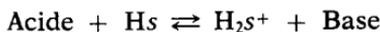
REACTION ACIDE-BASE EN SOLVANT AMPHIPROTIQUE.

Considérons un solvant amphiprotique que nous symbolisons par H_s et qui donne lieu à un équilibre d'autoprotolyse.



avec : $K_s = a_{H_2s^+} \cdot a_{s^-}$ (constante d'autoprotolyse).

Dans ce solvant, la constante d'acidité, relative à l'équilibre :



est définie par :

$$K_a(H_s) = \frac{a_{H_2s^+} \cdot a_{\text{Base}}}{a_{\text{Acide}}}$$

De la même façon, la constante de basicité, relative à l'équilibre :



est définie par :

$$K_b(H_s) = \frac{a_{s^-} \cdot a_{\text{Acide}}}{a_{\text{Base}}}$$

et l'on a : $K_a(H_s) \cdot K_b(H_s) = K_s$.

Envisageons alors dans ce solvant, une réaction acide-base faisant intervenir un couple 1 (Acide₁, Base₁, constantes K_{a1} et K_{b1}) et un couple 2 (Acide₂, Base₂, constantes K_{a2} et K_{b2}) :



L'équilibre de transfert du proton entre ces deux couples est caractérisé par la constante :

$$K = \frac{a_{\text{Base } 1} \cdot a_{\text{Acide } 2}}{a_{\text{Acide } 1} \cdot a_{\text{Base } 2}}$$

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{K_{b2}}{K_{b1}}.$$

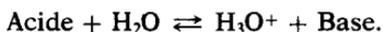
Les couples acide-base ont même force si K_{a1} = K_{a2} et K_{b1} = K_{b2} c'est-à-dire si K = 1.

Ce formalisme est valable quel que soit le solvant et quelle que soit la nature des couples acide-base considérés.

APPLICATION AUX COUPLES DE L'EAU.

Couple H₃O⁺/H₂O.

En solution aqueuse, un couple acide-base quelconque (couple 1) possède la même force que le couple H₃O⁺/H₂O (couple 2) si la constante d'équilibre K, relative au transfert du proton entre l'acide et H₂O, est égale à 1 :

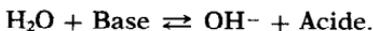


Mais on a alors K = K_a(H₂O), constante d'acidité en solution aqueuse (ou relative au solvant eau) (à condition que a_{H₂O} = 1).

On en déduit qu'un acide de même force que H₃O⁺ en solution aqueuse est caractérisée par K_a(H₂O) = 1. Il en résulte que pour H₃O⁺/H₂O, pK_a(H₂O) = 0.

Couple H₂O/OH⁻.

En solution aqueuse, un couple acide-base quelconque (couple 2) possède la même force que le couple H₂O/OH⁻ (couple 1) si la constante d'équilibre K, relative au transfert du proton entre H₂O et la base est égale à 1 :



Mais on a alors K = K_b(H₂O), constante de basicité en solution aqueuse.

On en déduit qu'une base de même force que OH^- en solution aqueuse est caractérisée par :

$$K_b(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ ou } K_a(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-14}.$$

Il en résulte pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, $\text{p}K_a = 14$.

EXTENSION A D'AUTRES SOLVANTS.

Le raisonnement précédent est transposable à tout solvant amphiprotique. Ainsi dans le solvant Hs considéré précédemment :

- le couple $\text{H}_2\text{s}^+/\text{Hs}$ est caractérisée par $\text{p}K_a(\text{Hs}) = 0$,
- le couple Hs/s^- par $\text{p}K_b(\text{Hs}) = 0$ et $\text{p}K_a(\text{Hs}) = \text{p}K_s$.

Par exemple l'échelle des $\text{p}K_a$ s'étend de :

0 ($\text{CH}_3\text{OH}_2^+/\text{CH}_3\text{OH}$) à 16,7 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-$) dans le méthanol,

0 ($\text{HCO}_2\text{H}_2^+/\text{HCO}_2\text{H}$) à 6,2 ($\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$)

dans l'acide formique,

0 ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) à 32 ($\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$) dans l'ammoniac liquide.

Enfin, cette démarche permet d'insister sur le fait que les constantes d'acidité et de basicité sont des grandeurs relatives à un solvant :

- $\text{p}K_a(\text{NH}_3) = 0$ (couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) n'est pas directement comparable à $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}) = 0$,
- $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O})$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ n'est pas directement comparable à $\text{p}K_a(\text{NH}_3)$ du même couple.