

## 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.

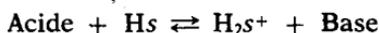
### REACTION ACIDE-BASE EN SOLVANT AMPHIPROTIQUE.

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



avec :  $K_s = a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{s}^-}$  (constante d'autoprotolyse).

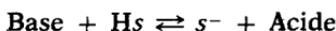
Dans ce solvant, la constante d'acidité, relative à l'équilibre :



est définie par :

$$K_a(\text{Hs}) = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{Base}}}{a_{\text{Acide}}}$$

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



est définie par :

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

et l'on a :  $K_a(\text{Hs}) \cdot K_b(\text{Hs}) = K_s$ .

Envisageons alors dans ce solvant, une réaction acide-base faisant intervenir un couple 1 (Acide<sub>1</sub>, Base<sub>1</sub>, constantes K<sub>a1</sub> et K<sub>b1</sub>) et un couple 2 (Acide<sub>2</sub>, Base<sub>2</sub>, constantes K<sub>a2</sub> et K<sub>b2</sub>) :



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

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

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

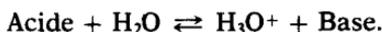
Les couples acide-base ont même force si K<sub>a1</sub> = K<sub>a2</sub> et K<sub>b1</sub> = K<sub>b2</sub> c'est-à-dire si K = 1.

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 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O.*

En solution aqueuse, un couple acide-base quelconque (couple 1) possède la même force que le couple H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O (couple 2) si la constante d'équilibre K, relative au transfert du proton entre l'acide et H<sub>2</sub>O, est égale à 1 :

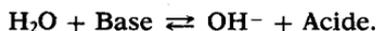


Mais on a alors K = K<sub>a</sub>(H<sub>2</sub>O), constante d'acidité en solution aqueuse (ou relative au solvant eau) (à condition que a<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1).

On en déduit qu'un acide de même force que H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> en solution aqueuse est caractérisé par K<sub>a</sub>(H<sub>2</sub>O) = 1. Il en résulte que pour H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O, pK<sub>a</sub>(H<sub>2</sub>O) = 0.

##### *Couple H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>.*

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



Mais on a alors K = K<sub>b</sub>(H<sub>2</sub>O), constante de basicité en solution aqueuse.

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

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

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  $\text{Hs}$  considéré précédemment :

— le couple  $\text{H}_2\text{S}^+/\text{Hs}$  est caractérisée par  $\text{p}K_a(\text{Hs}) = 0$ ,

— le couple  $\text{Hs}/\text{S}^-$  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.

