

Méthode de la réaction prépondérante : proposition d'une approche quantitative systématisée

par **Ludovic LOPES**

Lycée Léonard de Vinci - 62228 Calais Cedex

ludovic.lopes@ac-lille.fr

RÉSUMÉ

Cet article traite de l'évaluation du pH des solutions aqueuses. Il vise à proposer une nouvelle approche quantitative de la méthode de la « réaction prépondérante ». Dans un premier temps, la notion de « solution équivalente » est présentée afin d'unifier la description des solutions aqueuses. Puis une définition de la « réaction prépondérante », basée sur la notion d'avancement volumique, est proposée. Cette approche permet d'établir des critères quantitatifs de choix des réactions prépondérantes, pour tout type de transfert de proton. Ainsi, la nécessité de tenir compte de la concentration des espèces acido-basiques, afin de sélectionner plus rigoureusement les échanges protoniques à considérer, est établie. L'application de la méthodologie développée à de nombreux exemples montre qu'elle permet un traitement systématique, unique et unitaire de tout système. Une comparaison avec les autres approches usuellement utilisées est finalement proposée, et commentée sur le plan méthodologique et pédagogique.

INTRODUCTION

Usuellement, l'évaluation du pH d'une solution aqueuse repose sur la notion de « réaction prépondérante », à partir de laquelle la distribution des espèces acido-basiques majoritaires en solution est calculée. Cependant, il est assez rare de trouver une définition applicable à toute situation. La réaction prépondérante a été présentée comme la réaction de constante d'équilibre la plus élevée [1]. L'impact de la concentration de travail a également été proposé et quantifié pour certains transferts de protons simples (solvolysé d'un acide faible ou protonation d'une base faible dans l'eau) [2]. Certains auteurs vont même jusqu'à proposer une approche en deux temps de la réaction prépondérante, en se fondant sur la valeur de la constante d'équilibre dans un premier temps, puis affinent en tenant compte de la concentration des espèces présentes s'il y a lieu [3].

Le plus souvent, y compris dans la littérature « récente » [4-5], cette « réaction prépondérante » est simplement conjecturée comme étant le transfert de proton entre l'acide le plus fort, et la base la plus forte en solution (ce qui revient à isoler la réaction de constante d'équilibre la plus élevée), sans plus tenir compte des concentrations des espèces acido-basiques en solution. Des discussions avec de nombreux collègues montrent que cela

reste la définition généralement retenue et présentée. Toutefois, certains ouvrages attirent l'attention sur la dilution, dont « il faudra se méfier » [5].

Les approches de la méthode de la réaction prépondérante sont donc encore actuellement loin d'être unifiées. Il arrive assez souvent que les réactions présentées comme étant prépondérantes soient de types très différents. En effet, parfois la réaction prépondérante correspond à une réaction considérée comme totale (solvolyse d'un acide fort), un équilibre peu quantitatif (solvolyse d'un acide faible), ou un équilibre qui ne modifie pas la distribution des espèces (échange d'un proton entre un acide faible et sa base conjuguée) [4]. D'autres auteurs [5] proposent un formalisme introduisant les notions de réaction prépondérante quantitative, de réaction prépondérante principale, de réaction prépondérante et de réaction prépondérante secondaire afin d'aborder l'étude des transferts de protons en solution aqueuse. La réaction prépondérante est alors définie comme la réaction « qui fixe majoritairement les concentrations à l'équilibre ». Néanmoins, pour certains systèmes, des équilibres laissant le milieu invariant (échange protonique entre l'eau et l'ion oxonium par exemple) sont proposés comme étant réaction prépondérante, alors que par nature ils ne peuvent « fixer » aucune concentration, leur impact macroscopique étant nul. Des échanges avec des collègues aboutissent souvent à un embarras quant à la proposition d'une définition unifiée (et surtout applicable à tout type de système) de la notion de réaction prépondérante.

L'idée directrice de cet article est de proposer une approche unique de tout système impliquant des transferts protoniques. Ainsi, le premier stade sera de présenter un mode de traitement systématique des solutions aqueuses ; en particulier pour ce qui est de l'établissement du bilan des espèces acido-basiques à considérer, *i.e.* de la construction de ce que l'on peut appeler la « solution équivalente ».

Dans un second temps, nous aborderons la recherche de la réaction prépondérante d'un point de vue quantitatif, en utilisant comme critère de sélection une estimation de l'avancement volumique des réactions chimiques non quantitatives à l'équilibre. Ce paramètre, qui intègre l'impact du facteur concentration, et plus seulement la notion de constante de réaction, nous permettra de sélectionner quantitativement une (ou parfois plusieurs) réaction prépondérante, quelle que soit la situation. Des résultats analogues à certains résultats préalablement publiés, concernant les transferts de protons simples [2] seront établis *via* cette autre approche.

Ainsi, des critères de comparaison d'avancement concernant des transferts protoniques fréquents et fortement dépendants de la concentration de travail (solutions d'ampholytes ou solutions contenant un acide et une base faible non conjugués par exemple) seront enfin établis.

Quelques situations classiques seront finalement passées en revue en appliquant systématiquement l'approche ici développée. Ceci sera l'occasion d'établir des comparaisons avec les autres méthodes usuellement pratiquées. Le cas particulier des solutions siége d'un échange de proton quantitatif, mais non total sera également intégré.

1. SOLUTION ÉQUIVALENTE ET RÉACTION PRÉPONDÉRANTE

1.1. Solution équivalente

Plusieurs phénomènes se manifestent lors de la « préparation » d'une solution aqueuse. Tout d'abord, certaines transformations peuvent raisonnablement être traitées comme des **réactions totales** telles :

- ◆ La dissolution de sels ioniques : NaOH, NaOOCCH₃ ou NH₄Cl par exemple.
- ◆ La solvolyse d'acides forts : HCl par exemple.
- ◆ Le nivellement des bases fortes par protonation avec l'eau : formation d'ammoniaque après dissolution d'amidure de sodium par exemple.
- ◆ Certains transferts de protons entre acides et bases en solution. Des critères quantitatifs fiables permettant de conclure quant au caractère total de ces transformations ont été publiés [6].

Nommons par la suite « **solution équivalente** » la distribution des espèces majoritaires présentes après traitement de ces réactions « totales ».

1.2. Réaction prépondérante

Ainsi, au sein d'une solution équivalente, deux types de transformations acido-basiques peuvent être isolés : les transformations quantitatives non totales, ou bien les transformations peu quantitatives, *i.e.* peu avancées. Les cinq grandes classes de transferts de protons peu quantitatifs envisageables sont dès lors :

- ◆ l'autoprotolyse de l'eau ;
- ◆ les solvolyses d'acides faibles ;
- ◆ les protonations de bases faibles ;
- ◆ les réactions entre acides faibles et bases faibles, non quantitatives ;
- ◆ les transferts de protons qui ne modifient pas macroscopiquement la solution équivalente.

Proposons d'appeler **réaction prépondérante** toute réaction acido-basique :

- ◆ Se manifestant au sein de la solution équivalente (*i.e.* après traitement des réactions « totales »).
- ◆ Ayant un impact macroscopique non nul (on peut s'attendre que pour être « prépondérante », une réaction soit déjà susceptible de modifier la solution équivalente).
- ◆ Possédant un avancement (volumique) nettement supérieur aux avancements de tous les autres transferts de protons envisageables.

Notons que si plusieurs équilibres manifestent des avancements du même ordre de grandeur, et nettement plus grands que ceux des autres équilibres envisageables, alors le système possède plusieurs réactions prépondérantes.

2. AVANCEMENTS DES ÉQUILIBRES ACIDO-BASIQUES PEU QUANTITATIFS

S'il apparaît évident et donc incontournable de traiter les équilibres quantitatifs se manifestant au sein de la solution équivalente (et donc de calculer leur avancement volumique), une des idées directrices de la méthode de la réaction prépondérante (et de la chimie des solutions plus généralement) est de limiter le traitement des équilibres peu quantitatifs.

Dans ce but, et afin de proposer une méthode de sélection quantitative de la (ou des) réaction(s) prépondérante(s) dans une solution aqueuse, estimons l'ordre de grandeur des avancements volumiques des transferts de proton peu quantitatifs, susceptibles de se manifester dans la solution équivalente.

2.1. Autoprotolyse de l'eau

En solution aqueuse l'autoprotolyse du solvant (de constante d'équilibre le produit ionique K_e) est une réaction qui peut modifier la spéciation des espèces acido-basiques en solution. En isolant formellement cet équilibre, considérons l'avancement volumique (x) de cette réaction à l'équilibre^(1, 2) :



Ainsi, la relation de GULDBERG et WAAGE appliquée à cet équilibre fournit :

$$x = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (1)$$

à la température de 25 °C.

2.2. Solvolysse d'un acide faible

Un autre équilibre peu avancé usuel est la solvolysse d'un acide faible (noté AH) présent à la concentration molaire volumique C dans l'eau. Afin de proposer une estimation de l'avancement de ce transfert de proton, isolons cet équilibre. En notant (x) l'avancement volumique de la solvolysse acide (de constante d'équilibre K_a) :

- (1) Dans cet article, nous développerons les activités (a_i) des solutés dans l'échelle des concentrations, en supposant les coefficients d'activité (γ_i) proches de l'unité. De plus, afin d'alléger les écritures nous emploierons la notation usuelle simplifiée $a_i \simeq C_i$ qui présuppose que toutes les concentrations sont implicitement exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- (2) Cet article traitant des solutions aqueuses, afin d'alléger les écritures, les indices précisant les états de référence thermodynamique « (aq) » et « (liq) » ne sont pas mentionnés.



En appliquant la relation de GULDBERG et WAAGE à cet équilibre, on peut simplement évaluer l'ordre de grandeur de cet avancement, en effectuant l'hypothèse d'avancement faible (par rapport à la concentration en acide AH dans la solution équivalente) $x \ll C$, ce qui fournit :

$$x = \sqrt{K_a C} \tag{2.}$$

2.3. Protonation d'une base faible dans l'eau

Une autre réaction souvent peu quantitative est la réaction entre une base faible (symbolisée par B), introduite en solution à hauteur de la concentration C, et le solvant. Cet échange de proton est associé à la constante d'équilibre K_c/K_a où K_a représente la constante d'acidité du couple BH^+/B . Si on considère cette seule protonation, en notant (x) l'avancement volumique :

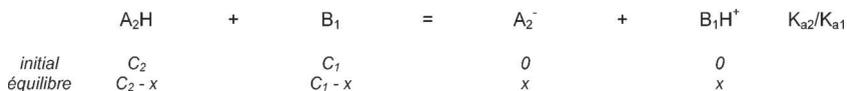


En appliquant la relation de GULDBERG et WAAGE à cet équilibre, on peut simplement évaluer l'ordre de grandeur de cet avancement, en effectuant l'hypothèse d'avancement faible $x \ll C$, ce qui fournit :

$$x = \sqrt{\frac{K_c}{K_a} C} \tag{3.}$$

2.4. Transfert de proton entre une base faible et un acide faible

La dernière réaction peu avancée qui sera considérée est la réaction acido-basique entre un acide faible (A_2H), présent à la concentration C_2 , et associé à la constante d'acidité K_{a2} , et une base faible (B_1), non conjuguée de A_2H , de concentration C_1 et de constante d'acidité K_{a1} , relative au couple B_1H^+/B_1 . Afin d'estimer l'avancement volumique (x) de ce seul échange protonique de constante d'équilibre K_{a2}/K_{a1} , négligeons tout autre équilibre acido-basique. Le tableau d'avancement à l'équilibre peut s'écrire :



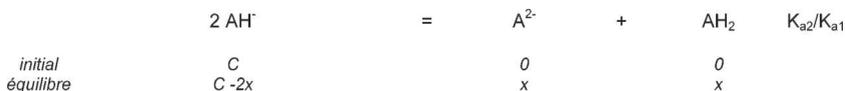
En appliquant la relation de GULDBERG et WAAGE à cet équilibre, on peut simplement

évaluer l'ordre de grandeur de cet avancement, en effectuant la double hypothèse d'avancement faible $x \ll C_1$ et $x \ll C_2$, ce qui fournit :

$$x = \sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}} C_1 C_2} \tag{4}$$

2.5. Cas de l'ampholyte

Nous noterons que la situation où l'acide ampholyte AH^- (associé à la constante d'acidité K_{a2}), de concentration C , réagit avec la base ampholyte AH^- (de constante d'acidité K_{a2}), conduit au tableau d'avancement suivant :

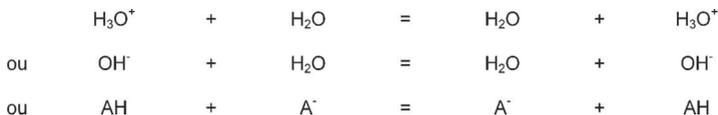


En appliquant la relation de GULDBERG et WAAGE à cet équilibre, on peut simplement évaluer l'ordre de grandeur de cet avancement, en effectuant l'hypothèse d'avancement faible $x \ll C$, ce qui fournit :

$$x = \sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}} C^2} \tag{5}$$

2.6. Échanges de protons macroscopiquement nuls

Les réactions acido-basiques entre un acide et sa base conjuguée :



sont des transferts de protons qui se produisent microscopiquement, mais qui ne changent absolument pas la composition de la solution équivalente. Si on définit la réaction prépondérante comme une transformation modifiant la spéciation des espèces acido-basiques, ces réactions ne peuvent dès lors être en aucun cas des réactions prépondérantes.

3. SÉLECTION DE LA RÉACTION PRÉPONDÉRANTE

3.1. Réactions quantitatives : avancements calculés

Les réactions quantitatives modifiant notablement la solution équivalente, doivent donc être nécessairement traitées et leur avancement volumique calculé.

3.2. Équilibres peu quantitatifs : récapitulatif des avancements estimés

Comme nous venons de le voir dans le paragraphe 2, selon le type de réaction acido-basique non quantitative considérée, l'avancement volumique estimé de la réaction est une grandeur reliée aux constantes des équilibres. Hormis le cas de l'autoprotolyse du solvant, l'avancement volumique est fonction des concentrations des espèces acido-basiques présentes. Cette dépendance n'est pas toujours du même type, selon l'implication du solvant dans les transferts de protons, et peut même être importante lorsqu'elle est quadratique (cas 2.4 et 2.5). Ceci est résumé dans le tableau suivant :

| Équilibres peu quantitatifs | | | | | | Constante d'équilibre | Avancement volumique estimé |
|--------------------------------|----------------------|---|----------------------|---|---|-------------------------|--|
| Autoprotolyse de l'eau | H_2O | + | H_2O | = | H_3O^+ + OH^- | K_e | $\sqrt{K_e}$ |
| Solvolyse d'acide faible | AH | + | H_2O | = | H_3O^+ + A^- | K_a | $\sqrt{K_a C}$ |
| Protonation d'une base faible | B | + | H_2O | = | OH^- + BH^+ | $\frac{K_e}{K_a}$ | $\sqrt{\frac{K_e}{K_a} C}$ |
| Réaction entre espèces faibles | A_2H | + | B_1 | = | A_2^- + B_1H^+ | $\frac{K_{a2}}{K_{a1}}$ | $\sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}} C_1 C_2}$ |
| Ampholyte | AH^- | + | AH^+ | = | A^{2-} + AH_2 | $\frac{K_{a2}}{K_{a1}}$ | $\sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}} C^2}$ |

Tableau 1

3.3. Critère quantitatif de choix des réactions prépondérantes

La définition proposée de la réaction prépondérante repose sur une comparaison des avancements des transferts de protons envisageables dans la solution équivalente. La comparaison stricte des avancements est impossible, elle nécessiterait en effet de les avoir tous calculés, *i.e.* d'avoir traité le problème.

Afin de sélectionner la réaction prépondérante, nous proposons d'utiliser les estimations des avancements volumiques établies ci-dessus, de les calculer sur les données disponibles concernant la solution équivalente, de les comparer entre eux, et de les confronter avec les avancements volumiques calculés pour les équilibres quantitatifs, le cas échéant.

Afin de définir un critère d'avancement « dominant », on peut décider qu'une réac-

tion est dite prépondérante si son avancement estimé (ou calculé dans le cas des équilibres quantitatifs) est au moins dix fois supérieur aux avancements estimés de tous les autres équilibres concevables au sein de la solution équivalente.

Bien évidemment, le choix du facteur 10 comporte une certaine part d'arbitraire. En pratique, il assure une incertitude sur l'évaluation du pH inférieure à 0,1 unité de pH. Ce rapport peut être modifié selon la précision du pH que l'on cherche à estimer. Ce facteur assez large permet de plus de se prémunir contre les écarts inévitables entre les avancements estimés, et les avancements réels⁽³⁾.

On peut remarquer que cette comparaison peut s'effectuer de façon un peu plus aisée sur les carrés des avancements estimés, en appliquant alors un rapport de 100. D'un point de vue pédagogique, le risque est de perdre alors la notion de comparaison d'avancement, et de restreindre ces critères à de simples règles calculatoires.

3.4. Traitement de la réaction prépondérante

Si la solution équivalente est siège d'un échange de proton quantitatif, alors l'avancement de ce transfert a été calculé. On doit alors comparer cet avancement aux avancements estimés des réactions acide/base non quantitatives visibles dans la solution équivalente. Assez souvent, ceci aboutit à la conclusion que le transfert protonique quantitatif est la réaction prépondérante (RP). Ainsi, les autres équilibres n'ont pas à être traités afin d'évaluer le pH de la solution. Le bilan de matière obtenu à l'équilibre montre généralement la présence d'une espèce forte (H_3O^+ ou OH^-) ou d'un couple acide faible / base faible conjuguée (A/B), et le pH peut alors être calculé selon les situations, par :

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

ou

$$\text{pH} = \text{pK}_e + \log[\text{OH}^-] ;$$

ou enfin

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log([\text{B}]/[\text{A}]) .$$

Si les avancements estimés des équilibres non quantitatifs ne sont pas tous négligeables devant l'avancement calculé pour l'échange quantitatif, alors il y a d'autres RP. Et elles doivent donc être traitées afin d'affiner le pH.

Si aucun échange de proton quantitatif ne se profile (cas le plus fréquent), une fois la réaction prépondérante isolée, il convient alors de comparer son avancement estimé caractéristique, aux concentrations des espèces acido-basiques figurant dans la solution équivalente. On peut rappeler que l'idée directrice de la méthode ici proposée est d'évaluer de façon assurée le pH de la solution le plus tôt possible dans la démarche, après

(3) Les expressions permettant l'estimation des avancements volumiques ont été établies en émettant l'hypothèse d'avancement faible. Dans les cas de taux d'avancement importants (situations de type Ostwald par exemple), l'avancement estimé peut se révéler être un ordre de grandeur grossier de l'avancement réel. En revanche, compte tenu du critère de comparaison logarithmique (facteur 10) proposé ici, il fournit néanmoins en pratique un ordre de grandeur utilisable afin d'effectuer la sélection de la RP.

avoir traité les réactions « totales ». Le traitement d'équilibres chimiques non quantitatifs devant être restreint. Deux grands cas de figure se présentent :

- ◆ **Une espèce forte (H_3O^+ ou OH^-) ou un couple acide faible / base faible conjuguée est présent dans la solution équivalente** et l'avancement estimé montre que la concentration de cette espèce sera notablement modifiée par l'équilibre (par exemple correspond à une variation supérieure à 10 %). Dans ce cas, l'équilibre qualifié de réaction prépondérante doit être traité afin de calculer la spéciation des espèces acido-basiques plus justement, et d'obtenir le pH. Dans le cas contraire, le bilan des espèces majoritaires présentes dans la solution équivalente suffit directement à évaluer le pH de la solution. Parmi tous les équilibres possibles, une réaction est alors bien prépondérante, mais il n'est pas nécessaire de la traiter.
- ◆ **Aucune espèce forte, et aucun couple acide faible / base faible** ne sont présents dans la solution équivalente, alors aucune évaluation du pH n'est possible directement à partir de la solution équivalente. Nécessairement, la réaction prépondérante doit être traitée afin d'estimer les concentrations en ions oxonium (cas d'une solvolysse d'acide faible par exemple), hydroxyde (cas d'une protonation d'une base faible) ou en espèces d'un couple acide faible/base faible (autres transferts de protons généralement).

L'organigramme (cf. figure 1, page ci-après) retrace les grandes étapes de la démarche présentée.

3.5. Revue des critères précédemment publiés

Parmi les articles déjà publiés, le calcul de la quantité $K_a C$ a été « posé » afin de « faire une hypothèse sur l'acide prépondérant », comme étant « celui qui a le plus grand $K_a C$ » [2]. Cette proposition résultait de l'étude classique du mélange de deux acides faibles, *via* l'obtention de la formule :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2} \quad (6)$$

que l'on retrouve en émettant la double hypothèse d'avancement faible. Ce résultat a par la suite été étendu par analogie au cas des bases faibles, en substituant K_a par K_b/K_a .

Dans l'approche proposée ici, le critère comparable retenu (2) résulte de l'évaluation de l'avancement de la réaction de solvolysse acide (cf. § 2.2.), et non de l'étude de l'expression mathématique de la formule (6), établie pour un type de solution aqueuse particulier (mélange de deux acides faibles). D'un point de vue méthodologique, le critère proposé (2) peut être établi devant l'élève, et de ce fait n'a pas à être « posé ». De plus, dans la méthode présente, il ne s'agit plus d'un guide calculatoire permettant de « faire une hypothèse sur » la réaction prépondérante, mais de sélectionner la réaction prépondérante sur la base physique de son avancement, après estimation.

Le critère « K_b » a également déjà été proposé comme grandeur caractéristique de

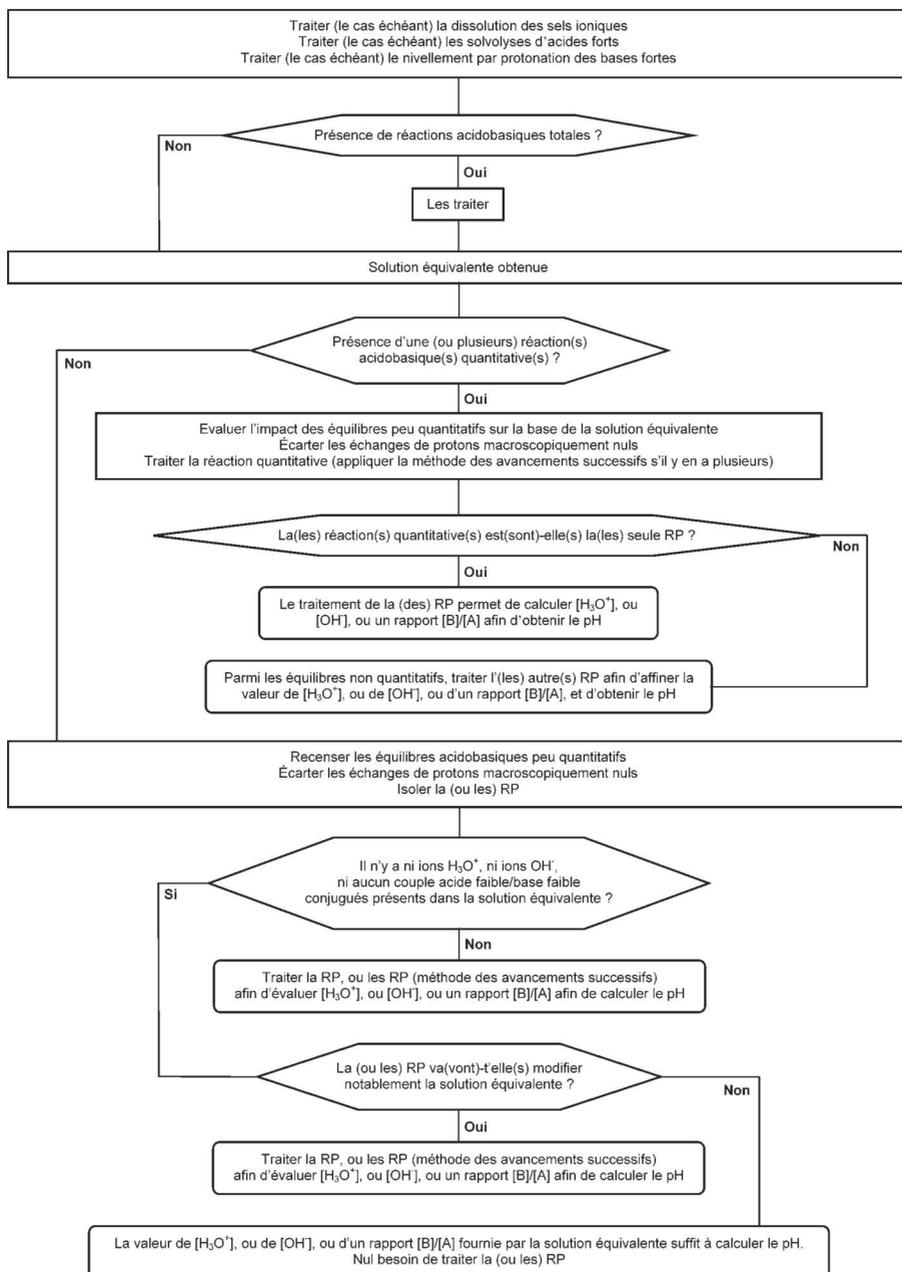


Figure 1

l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau [2]. Ce critère a précédemment été établi en étudiant « la définition des constantes d'équilibre en fonction des activités ». Dans cet article, la grandeur comparable retenue (1) résulte tout simplement de l'estimation de l'avancement de l'autoprotolyse de l'eau (*cf.* § 2.1.), et est de ce fait de même nature que tous les autres critères établis.

En revanche, les situations concernant les transferts de protons entre espèces faibles, ainsi que l'ultra-classique cas de l'ampholyte ont rarement été rationalisées.

3.6. Méthodologie

Usuellement, le traitement des solutions aqueuses consiste à émettre des hypothèses (appuyées sur un choix quantitatif ou non), à traiter les situations simplifiées qui en découlent, puis à vérifier *a posteriori* la validité des hypothèses émises sur les résultats obtenus. Méthodologie à laquelle n'échappe pas la méthode de la réaction prépondérante telle qu'elle est généralement présentée, y compris lorsque des critères quantitatifs sont proposés pour guider l'établissement des hypothèses [2]. Néanmoins, on peut toujours s'interroger sur la validité des vérifications d'hypothèses sur la base des résultats qu'elles induisent.

Dans l'approche méthodologique proposée dans cet article, les critères soumis peuvent être établis devant élève, en préalable.

Au-delà du résultat numérique et de l'aspect quantitatif, ces grandeurs ont un réel sens chimique dans la mesure où il s'agit d'une estimation des avancements volumiques des transferts de proton non quantitatifs. Il faut noter certes, que ces avancements volumiques ont été établis en « isolant » les équilibres les uns des autres, et peuvent se révéler assez grossiers. Toutefois compte tenu du critère de comparaison (facteur 10) utilisé, ces ordres de grandeur permettent en pratique de sélectionner la RP, et d'obtenir une évaluation du pH à 0,1 unité près.

Ainsi, d'un point de vue pédagogique, l'enseignant peut décider que les avancements volumiques estimés par cette méthode sont des ordres de grandeur suffisants afin de déterminer la(les) réaction(s) prépondérante(s) de tout système. Dès lors, la sélection de la réaction prépondérante n'est plus une conjecture, mais une affirmation appuyée quantitativement, et ne nécessite donc pas de vérifications post-traitement de la part de l'élève.

4. APPLICATIONS DE L'APPROCHE QUANTITATIVE PROPOSÉE, COMPARAISONS ET DISCUSSIONS.

Ce paragraphe présente quelques applications de la méthode ici aboutie, et permet de dresser quelques conclusions et comparaisons méthodologiques. Les exemples donnés sont présentés essentiellement pour des solutions d'acides, mais la transposition à des solutions contenant des bases ne présente pas de problème particulier. Il suffit alors de

substituer formellement K_a par K_c/K_a .

4.1. Solutions d'espèces fortes

Soit une solution d'acide fort, de concentration C . Le bilan des espèces majoritaires actives d'un point de vue acido-basique, dans la solution équivalente peut être visualisée sur l'axe des pK_a suivant :



Ainsi, il est clair que la seule réaction acido-basique non quantitative possible (et macroscopiquement productive) est l'autoprotolyse de l'eau, c'est donc la réaction prépondérante (RP). D'un point de vue quantitatif, si

$$C > 10\sqrt{K_c}$$

on peut conclure que l'avancement volumique de cette RP ne modifiera pas sensiblement la composition de la solution équivalente. Il n'est nul besoin de traiter l'équilibre correspondant à la RP afin de proposer une estimation du pH, selon $pH = -\log C$. Inversement, si

$$C < 10\sqrt{K_c}$$

alors, la RP doit être traitée et son avancement calculé afin d'évaluer le pH.

De nombreuses discussions avec des collègues montrent que ce type de solution très simple pose souvent problème, si on cherche à le traiter dans le cadre de méthode de la réaction prépondérante. Certains collègues « prudents » évitent même de chercher à voir une réaction prépondérante dans les solutions d'espèces fortes.

D'autres collègues proposent comme RP la solvolysse de l'acide fort. En effet, c'est la réaction qui permet de calculer pour les solutions concentrées la concentration $[H_3O^+]$ et donc le pH *via* $pH = -\log C$. Elle répond alors au titre de réaction « la plus quantitative », ou alors de réaction « dont le traitement permet de calculer le pH ». Cette solvolysse est également présentée comme RP dans la littérature [4]. Ce traitement a le désavantage de présenter comme RP une réaction totale, qui s'est produit durant la préparation même de la solution. De plus, travailler sur une solution où les acides forts ne sont pas encore dissociés n'est pas aisé à faire appréhender par un élève.

D'autres collègues qui utilisent la notion de « solution équivalente », recherchent alors « le transfert de proton entre l'acide le plus fort et la base la plus forte », et présentent comme RP, la réaction :



Ainsi, cette RP ne modifiant pas la solution équivalente, le pH est donc directement éva-

luable sur cette solution *via* $\text{pH} = -\log C$. À condition que l'autre équilibre susceptible de se produire (autoprotolyse de l'eau) soit effectivement négligeable, ce qu'il faut alors vérifier. Cette approche peut apparaître comme délicate, dans la mesure où un équilibre macroscopiquement improductif est présenté comme prépondérant devant tout autre équilibre.

La définition de la réaction prépondérante ici proposée, aboutit à la conclusion que la RP est l'autoprotolyse de l'eau. Dans la plupart des cas usuels, la RP n'aura pas besoin d'être traitée. Ceci est assez inhabituel d'un point de vue conceptuel, dans la mesure où souvent la RP est vue comme la réaction « qui me permet de calculer » le pH, et à laquelle on cherche à se raccrocher. En effet, ici, la RP est (parmi tous les équilibres concevables) la réaction « qu'il faut traiter éventuellement si la solution équivalente ne permet pas d'évaluer (ou d'évaluer correctement) le pH ».

4.2. Solutions d'espèces faibles

Soit une solution d'acide faible (AH), de constante d'acidité K_a , et de concentration C. La solution équivalente peut être visualisée sur le diagramme suivant :



Deux équilibres de transfert de protons peu quantitatifs peuvent être envisagés : la solvolysse de l'acide faible et l'autoprotolyse de l'eau. Comparons les avancements estimés, si

$$\sqrt{K_a C} > 10\sqrt{K_e}$$

alors, la RP est la solvolysse de l'acide faible, et elle doit être nécessairement traitée. En effet, aucune évaluation du pH n'est possible à partir de la solution équivalente. En revanche, si

$$10\sqrt{K_a C} < \sqrt{K_e}$$

alors, l'autoprotolyse de l'eau est RP, et le pH est voisin de 7,0. Le cas intermédiaire correspond donc à un système à deux RP, où les deux équilibres doivent être traités, par exemple par la méthode des avancements successifs.

4.3. Mélange d'une espèce forte et d'une espèce faible

Soit une solution contenant un acide fort en concentration C et un acide faible (AH), de constante d'acidité K_a , et de concentration c. La solution équivalente correspond au diagramme suivant :



Deux équilibres acido-basiques macroscopiquement effectifs sont à considérer : la solvolyse de l'acide faible et l'autoprotolyse de l'eau. Néanmoins, il est nécessaire de traiter ces équilibres si et seulement si

$$\sqrt{K_a c} > \frac{C}{10} \quad \text{et/ou} \quad \sqrt{K_e} > \frac{C}{10}.$$

Dans le cas contraire, le traitement des réactions « totales », et donc la lecture de la solution équivalente suffit à conclure *via* $\text{pH} = -\log C$. On peut remarquer que l'encadrement

$$\frac{C}{10} > \sqrt{K_a c} > 10\sqrt{K_e}$$

correspond à la situation bien connue où l'acide fort « écrase » l'acide faible.

Par la méthode ici présentée, le cas classique

$$\sqrt{K_a c} > 10\sqrt{K_e}$$

correspond à affirmer la solvolyse de l'acide faible comme RP (devant l'autoprotolyse de l'eau). Néanmoins, son traitement n'est pas systématique et ne doit intervenir que si elle risque de modifier notablement la solution équivalente, *i.e.* si

$$\sqrt{K_a c} > \frac{C}{10}$$

Classiquement, pour la plupart des références, dans ce type de solution, la RP unanimement (et intuitivement) proposée est la solvolyse de l'acide faible ; et ceci, quelle que soit la définition de la RP retenue.

On doit toutefois noter que la proposition de cette solvolyse comme RP n'est pas compatible avec la définition de la RP comme étant « le transfert de proton entre l'acide le plus fort et la base la plus forte » se manifestant sur la solution équivalente. Car dans le cas présent il s'agit de l'échange protonique improductif entre H_3O^+ et H_2O .

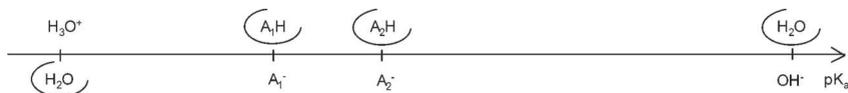
La proposition de cette solvolyse comme RP n'est pas non plus compatible avec les situations où la solvolyse de l'acide fort est présentée comme RP dans une solution d'espèce forte (*cf.* § 4.1.). En effet, l'acide fort étant présent, pourquoi dès lors porter regard sur l'acide faible ?

Ces deux exemples d'incompatibilités de définition, sont vraisemblablement une des origines de l'apparition des gradations dans les RP : RP, RP principale, RP secondaire... En effet, cette complexification s'avère alors nécessaire, afin d'aboutir pédagogiquement à la conclusion qu'il est parfois nécessaire de traiter la solvolyse de l'acide faible, alors qu'elle n'apparaîtra pas prépondérante de prime abord.

En revanche, la méthode ici développée, permet de déterminer la (ou les) RP et de traiter cette situation en toute unité par rapport aux situations précédemment rencontrées.

4.4. Mélange de deux espèces faibles.

Soit une solution contenant deux acides faibles A_1H et A_2H , associés aux constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} , présents en concentrations C_1 et C_2 . La solution équivalente peut être schématisée selon :



Les deux solvolyses acide et l'autoprotolyse de l'eau sont les trois candidats à examiner. Dans cette configuration, considérons le cas

$$\sqrt{K_{a2}C_2} > 10\sqrt{K_{a1}C_1} > 100\sqrt{K_e}$$

correspond à l'exemple où l'acide faible A_2H « écrase » l'autre acide.

Cet exemple montre bien l'importance d'effectuer une recherche de RP sur la base des avancements estimés, car ceux-ci sont fonction de la concentration et non pas de la seule constante d'équilibre. En effet, conjecturer la RP comme « le transfert de proton entre l'acide le plus fort, et la base la plus forte présents en solution », conduirait à évaluer la concentration $[H_3O^+]$ sur la base de la solvolyse de l'acide A_1H . Équilibre qui n'est dans le cas présent absolument pas prépondérant.

4.5. Solution contenant un acide faible et sa base conjuguée

Une solution contenant un acide faible (AH) et sa base conjuguée (A^-), présents en concentration C_a et C_b peut être visualisé sur l'axe suivant :



Dans cette solution, seuls trois équilibres macroscopiquement effectifs sont à considérer : la solvolyse de l'acide, la protonation de sa base par l'eau et la toujours présente autoprotolyse de l'eau. Le cas très classique où les deux concentrations C_a et C_b sont toutes deux très grandes devant les avancements estimés des trois équilibres précédents, correspond à l'évaluation du pH par la lecture logarithmique du K_a :

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} \quad (7).$$

Dans le cadre proposé par cet article, cette situation est reliée à une (ou plusieurs) RP qu'il n'est tout simplement pas nécessaire de traiter pour évaluer le pH de la solution.

Par comparaison, de nombreux collègues proposent comme RP de ce système, le transfert de proton entre l'acide le plus fort et la base la plus forte présents dans la solution :



Cette réaction acido-basique n'exprimant aucune variation des concentrations des espèces, ceci permet de conclure que dans cette description de la RP, aucun autre traitement (et donc calcul) n'est nécessaire, et que le pH est calculable directement *via* la relation (7).

Rappelons que dans la description présentée ici, cet équilibre n'a pas lieu d'être étudié, car il n'a pas d'impact sur la spéciation des espèces acido-basiques, et ne permet pas de conclure quant à la présence de réactions susceptibles de modifier notablement C_a et/ou C_b .

Examinons l'exemple d'une solution équimolaire en acide chloroéthanoïque (noté AH) et en ions chloroéthanoate (noté A^-) telle que $C_a = C_b = C = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le $\text{p}K_a$ de ce couple est 2,9. Dans cette solution équivalente, la recherche de la RP fournit :

| Équilibres peu quantitatifs | | | | | | Constante d'équilibre | Avancement estimé (mol.L ⁻¹) |
|-----------------------------|------------------|---|------------------|---|---|-----------------------|--|
| (a) | H ₂ O | + | H ₂ O | = | H ₃ O ⁺ + OH ⁻ | K_e | $\sqrt{K_e} = 10^{-7}$ |
| (b) | A^- | + | H ₂ O | = | OH ⁻ + AH | $\frac{K_e}{K_a}$ | $\sqrt{\frac{K_e}{K_a}} C = 10^{-7,05}$ |
| (c) | AH | + | H ₂ O | = | H ₃ O ⁺ + A^- | K_a | $\sqrt{K_a} C = 10^{-2,95}$ |

Tableau 2

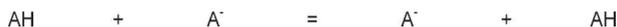
Dans cet exemple, il est manifeste que la RP est l'équilibre (c). Étant donné que l'avancement estimé de la RP n'est pas négligeable devant la concentration de travail C, cette RP doit être traitée :



la relation de GULDBERG et WAAGE appliquée à cet équilibre aboutit à la résolution d'une équation du second degré en x, ce qui fournit l'évaluation du $\text{pH} = -\log x = 3,3$.

On remarque que cette évaluation est sensiblement différente de l'estimation qui serait proposée sur la base de la relation (7) soit $\text{pH} = \text{p}K_a = 2,9$. L'approche de la réaction prépondérante présentée ici permet de traiter globalement et systématiquement toute estima-

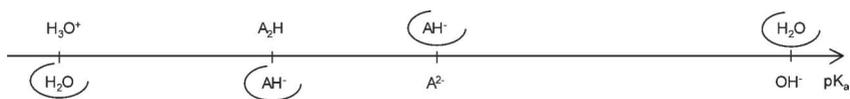
tion de pH. Et la nécessité de tenir compte de la RP est constatée méthodiquement, d'emblée, en tête de travail. Effectivement, trop souvent ce type de situations est conduit devant les élèves en présentant la réaction



comme étant la RP... mais que parfois il convient de moduler (pour les acides faibles de pK_a peu élevées par exemple) à l'aide de l'équilibre (c), qui n'est pas la réaction prépondérante. Ceci peut être déconcertant pour les élèves, car on introduit une dose de logique « floue », à introduire au cas par cas, malléable en fonction de la situation, et très peu systématique ; ce qui peut être pédagogiquement regrettable, d'autant plus lorsque l'on présente une « méthode » à suivre.

4.6. Solution d'un ampholyte

Traisons directement ce cas classique sur un exemple. Soit une solution de l'ion hydrogénophthalate, noté AH^- . Cette espèce est associée à deux pK_a , $\text{pK}_{a1} = 2,9$ relatif au couple AH_2/AH^- et $\text{pK}_{a2} = 5,5$ afférent au couple $\text{AH}^-/\text{A}^{2-}$. Envisageons deux situations différentes, correspondant à deux solutions équivalentes de concentrations en ions AH^- différentes : $C_1 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution équivalente peut être visualisée selon l'axe :



Procédons à la recherche de la RP pour chaque solution d'ampholyte. Le tableau 3 (cf. page ci-après) résume le traitement de ces deux situations.

Cet exemple montre bien l'influence de la concentration de travail sur l'évaluation du pH. Dans le premier cas (C_1), la RP est la réaction (d), et le pH de la solution se calcule *via* la classique formule :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 4,2$$

généralement appliquée pour les solutions d'ampholytes. Tandis que pour la seconde situation (C_2), la RP est la solvolysé acide (c) et le pH de la solution est imposé par cette dernière. Le traitement de cette RP fournit alors $\text{pH} = 5,4$. Cet exemple illustre bien l'influence de la concentration de travail sur les équilibres acido-basiques prépondérants. De plus, il montre bien que la dilution a des impacts différents selon le type de transfert de proton. Bien que la réaction (d) possède la constante d'équilibre la plus élevée, son avancement, ayant une dépendance quadratique en concentration, est très sensible à la dilution.

| Équilibres peu quantitatifs | Constante d'équilibre | Avancements estimés (mol.L ⁻¹) | | |
|---|-------------------------------------|--|---|---------------------|
| | | Expression | Solution équivalente de concentration en ions AH ⁻ | |
| | | | C ₁ | C ₂ |
| (a) H ₂ O + H ₂ O = H ₃ O ⁺ + OH ⁻ | $K_e = 10^{-14}$ | $\sqrt{K_e}$ | 10 ⁻⁷ | 10 ⁻⁷ |
| (b) AH ⁻ + H ₂ O = OH ⁻ + AH ₂ | $\frac{K_e}{K_{a1}} = 10^{-11,1}$ | $\sqrt{\frac{K_e}{K_{a1}} C_1}$ | 10 ^{-5,90} | 10 ^{-8,05} |
| (c) AH ⁻ + H ₂ O = H ₃ O ⁺ + A ²⁻ | $K_{a2} = 10^{-5,5}$ | $\sqrt{K_{a2} C_1}$ | 10 ^{-3,10} | 10 ^{-5,25} |
| (d) AH ⁻ + AH ⁻ = AH ₂ + A ²⁻ | $\frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-2,6}$ | $\sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}} C_1^2}$ | 10 ^{-2,00} | 10 ^{-6,30} |

Tableau 3

CONCLUSION

Dans cet article, nous avons proposé de travailler pour tout système, sur la base de la « solution équivalente », dans laquelle toute réaction « totale » a été (naturellement) préalablement traitée. Ce qui permet de recentrer tout travail sur des descriptions de solutions qui ne sont susceptibles que d'être corrigées (et non plus fondamentalement modifiées) par les transferts de protons dont elles sont siège. Ceci nous a permis de proposer une définition de la « réaction prépondérante » systématique et unitaire, quels que soient le type, la force et la concentration des espèces acido-basiques présentes en solution.

De plus, les transferts de protons en solution aqueuse pouvant être de nature très différente, la recherche de la (ou des) réaction(s) prépondérante(s) sur la seule base du calcul de la constante d'équilibre montre ses limites. S'appuyer quantitativement sur la notion d'avancement volumique afin de définir la réaction prépondérante, permet en revanche de tenir compte de la concentration de travail qui peut avoir un impact très important. C'est ainsi que des critères quantitatifs ont été dégagés. Tout particulièrement pour des systèmes classiques et fréquents, telles les solutions d'ampholytes, qui ont fait l'objet de peu de rationalisation. Les autres critères établis ont également été comparés aux précédentes approches quantitatives publiées.

Ainsi, pour toute solution la réaction prépondérante peut être ciblée d'emblée, de

façon fiable, sans risque d'écarter des équilibres dont on doit tenir compte, et sans avoir à moduler le raisonnement après coup, au cas par cas. Ceci permet d'obtenir pour tout système une évaluation sûre du pH. Il faut reconnaître que l'approche proposée nécessite un décryptage de la solution équivalente un peu plus lourd que les autres méthodes, dans la mesure où il faut calculer une estimation des avancements des équilibres s'y produisant. Néanmoins, elle présente pour l'élève le grand avantage d'uniformiser le traitement de la majorité des solutions aqueuses, et de proposer une démarche systématique, exempte d'hypothèses à vérifier après évaluation du pH (et sur la base des résultats auxquels elles conduisent) ; où de logiques floues rendant la démarche variable et à ajuster en fonction de la situation. La méthodologie est ainsi plus « linéaire ». Notons également que dans la méthode décrite dans cet article, la réaction prépondérante ne doit pas nécessairement être traitée, et qu'elle n'est pas non plus nécessairement la réaction qui fixe les concentrations nous permettant d'évaluer le pH. Ce qui constitue une petite rupture de pensée.

Enfin, cette démarche souffre du défaut inhérent à toute méthode de simplification d'un système, en ce sens que la réaction prépondérante est définie par son avancement volumique, et seulement affirmée sur la base de l'estimation de celui-ci. Toutefois, une stricte vérification de la définition ne peut être obtenue que par un traitement complet du système, *i.e.* la renonciation de l'application de la méthode. Néanmoins, plusieurs années de pratique montrent que les estimations ici établies semblent fiables. Il faut remarquer, de plus, que la sélection de la réaction prépondérante associe l'utilisation de ces estimations à un critère quantitatif de prédominance qui est lui paramétrable.

REMERCIEMENTS

J'exprime mes sincères et amicaux remerciements à mes collègues Amélie AMIELH et Sylviane KAMMERTÖNS pour leurs lectures, remarques et conseils.

Je tiens également à remercier M. Michel VIGNERON, IA-IPR de sciences physiques, pour ses commentaires à la lecture de cet article, et son soutien.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PROUST B. et HEERDT M. « La réaction prépondérante ou le pH sans peine ». *Bull. Un. Phys.*, novembre 1988, vol. 82, n° 708 (1), p. 1173-1178.
- [2] NESSI D. « À la recherche des réactions prépondérantes ». *Bull. Un. Phys.*, octobre 1991, vol. 85, n° 737 (1), p. 1243-1249.
- [3] SEIGNE J.-R. « Au cœur des problèmes de pH grâce à la Relation de Transfert Protinique (RTP) ». *Bull. Un. Phys.*, octobre 1993, vol. 87, n° 757 (1), p. 1263-1272.
- [4] DURUPHY A., CASALOT A., JAUBERT A. et MESNIL C. *Chimie II 1^{ère} année PCSI*. Hachette, 1996.
- [5] GRÉCIAS P. *Chimie 1^{ère} année PCSI*. Paris : Lavoisier, 2003.

- [6] LOPES L. « Réactions “totales” en solution aqueuse ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, mars 2005, vol. 99, n° 872 (1), p. 385-396.



Ludovic LOPES

Profession à indiquer

Lycée Léonard de Vinci

62228 Calais (Pas-de-Calais)