

## A la recherche des réactions prépondérantes

par Dominique NESSI

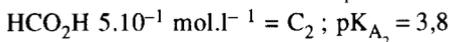
Lycée Marcel Roby, 78100 Saint-Germain-en-Laye

Les rapports de concours incitent à utiliser en pHmétrie la méthode de la réaction prépondérante. Professeurs et élèves de CPGE sont convaincus de son efficacité. Le problème est de déterminer rapidement pour un mélange donné la ou les réactions prépondérantes : Brigitte Proust, dans le B.U.P. n° 708 expose en détail la méthode de la réaction prépondérante (RP) en signalant des exemples «limites» où l'on doit élaborer une deuxième boucle et introduire la notion de réaction prépondérante secondaire (RPS). Ne peut-on pas trouver un critère pour prévoir cette autre réaction prépondérante ?

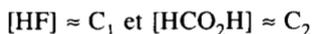
### RECHERCHE D'UN CRITÈRE

Si la comparaison des constantes d'acidités pour un mélange d'acides et de bases de même concentration est tout-à-fait satisfaisante, elle devient insuffisante lorsque les concentrations sont différentes. Des problèmes de même nature se rencontrent suivant les valeurs des  $pK_A$  et des concentrations, lorsqu'on doit calculer le pH d'une solution d'ampholyte. On peut alors supposer que le critère déterminant la (les) réaction(s) prépondérante(s) sera non seulement fonction des constantes d'acidité mais aussi des concentrations.

Mettons le en évidence en étudiant le cas suivant : étudions le pH du mélange  $HF\ 10^{-1}\ \text{mol.l}^{-1} = C_1$  ;  $pK_{A_1} = 3,2$ .



Négligeons l'autoprotolyse de l'eau et supposons, au vu des concentrations et des  $K_A$  que les deux réactions sont peu avancées. Le lecteur vérifiera sans difficulté a posteriori la légitimité de ces hypothèses :



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] + [\text{HCO}_2^-]$$

$$K_{A_1} = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} \quad K_{A_2} = \frac{[\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}]}$$

d'où le lecteur tirera sans peine  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{A_1} C_1 + K_{A_2} C_2}$ .

Dans cet exemple les deux termes  $K_{A_1} C_1$  et  $K_{A_2} C_2$  sont du même ordre de grandeur ( $6,3 \cdot 10^{-5}$  et  $8 \cdot 10^{-5}$ ).

Par contre si  $K_{A_1} C_1 \gg K_{A_2} C_2$ , la réaction prépondérante sera (1) et imposera  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{A_1} C_1}$ .

De même, si  $K_{A_2} C_2 \gg K_{A_1} C_1$ , la réaction prépondérante sera (2) et imposera  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{A_2} C_2}$ .

Posons donc comme critère pour faire une hypothèse sur l'acide prépondérant : «celui qui a le plus grand  $K_A C_A$ ».

Un exemple identique étudié pour un mélange de bases, nous montrerait que la base prépondérante est «celle qui a le plus grand  $K_B C_B$ ».

La définition des constantes d'équilibre en fonction des activités nous conduit à prendre pour  $\text{H}_2\text{O}$  (acide ou base), le critère  $K_e$ .

Lorsqu'on étudiera un mélange, on recensera tous les acides et toutes les bases introduites (sans oublier  $\text{H}_2\text{O}$ ) et on comparera leurs  $K_A C_A$  pour les acides, leurs  $K_B C_B$  pour les bases

ex :	$K_A C_A$	Acides	Bases	$K_B C_B$
	$K_{A_1} C_{A_1}$	$A_1$	$B_1$	$K_{B_1} C_{B_1}$
	$K_{A_2} C_{A_2}$	$A_2$	$B_2$	$K_{B_2} C_{B_2}$
			$B_3$	$K_{B_3} C_{B_3}$
	$10^{-14}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$10^{-14}$

On fera l'hypothèse que la RP est la réaction entre l'acide prépondérant (celui dont le  $K_A C_A$  est au moins 10 fois supérieur aux autres) et la base prépondérante (celle dont le  $K_B C_B$  est au moins 10 fois supérieur aux autres). On mettra ainsi en évidence la RP et parfois aussi une RPS lorsqu'un  $K_c$  n'est pas 10 fois supérieur à un autre.

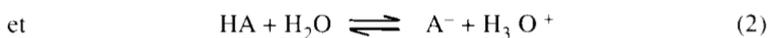
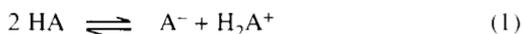
Il est bien évident que l'hypothèse devra être vérifiée a posteriori.

### Exemples

1 - Reprenons l'exemple de B Proust (B.U.P. n° 708) : pH d'une solution d'asparagine  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  faisant intervenir les deux couples notés  $\text{H}_2\text{A}^+/\text{HA}$  de  $\text{pK}_{A_1} = 2,1$  et  $\text{HA}/\text{A}^-$  de  $\text{pK}_{A_2} = 8,8$ .

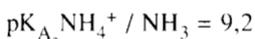
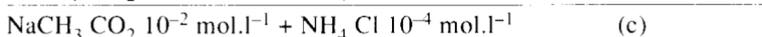
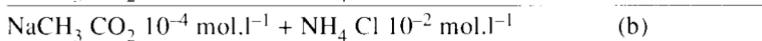
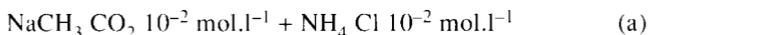
$K_A C_A$	Acide	Base	$K_B C_B$
$10^{-10,8}$	HA	HA	$10^{-13,9}$
$10^{-14}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$10^{-14}$

La comparaison des  $K_B C_B$  montre de façon évidente que les deux réactions :

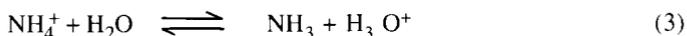
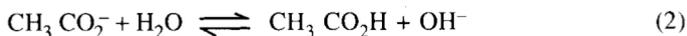


sont pratiquement également prépondérantes et évite donc un premier calcul ne tenant pas compte de la deuxième réaction.

2 - Déterminons le pH des mélanges suivants :



Si l'on néglige l'autoprotolyse de l'eau, les trois réactions observées dans le mélange sont :



### Cas (a)

$K_A C_A$	Acides	Bases	$K_B C_B$
$10^{-11,2}$	$\boxed{\text{NH}_4^+}$	$\boxed{\text{CH}_3 \text{CO}_2^-}$	$10^{-11,2}$
$10^{-14}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\boxed{\text{H}_2\text{O}}$	$10^{-14}$

D'après notre critère, nous ferons l'hypothèse que (1) est RP. La réaction est peu avancée. Un calcul classique conduit à  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A_1} + \text{p}K_{A_2}) = 7$ .

On vérifiera l'hypothèse en montrant que  $[\text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{H}]_1 \gg [\text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{H}]_2$  et que  $[\text{NH}_3]_1 \gg [\text{NH}_3]_3$ .

### Cas (b)

$K_A C_A$	Acides	Bases	$K_B C_B$
$10^{-11,2}$	$\boxed{\text{NH}_4^+}$	$\boxed{\text{CH}_3 \text{CO}_2^-}$	$10^{-13,2}$
$10^{-14}$	$\boxed{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{H}_2\text{O}$	$10^{-14}$

D'après notre critère (1) et (3) sont RP. Les deux réactions sont peu avancées. Le lecteur trouvera alors facilement que

$$[\text{H}_3 \text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{A_1} K_{A_2} C_2}{C_1 + K_{A_1}}} \quad \text{d'où } \text{pH} = 6$$

On vérifiera l'hypothèse en montrant que :  $[\text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{H}]_1 \gg [\text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{H}]_3$

**Cas (c)**

$K_A C_A$	Acides	Bases	$K_B C_B$
$10^{-13,2}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{CH}_3 \text{CO}_2^-$	$10^{-11,2}$
$10^{-14}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$10^{-14}$

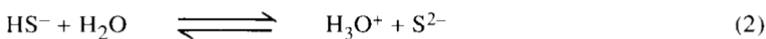
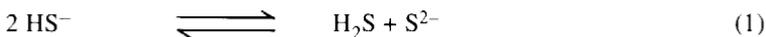
D'après notre critère (1) et (2) sont RP. les deux réactions sont peu avancées. On trouvera facilement :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{A_1} (K_{A_2} C_2 + K_e)}{C_1}} \quad \text{d'où } \text{pH} = 8$$

On vérifiera l'hypothèse en montrant que  $[\text{NH}_3]_1 \gg [\text{NH}_3]_3$ .

3 - Étude d'une solution aqueuse d'ampholyte NaHS de concentrations différentes :  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  (a),  $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$  (b);  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  (c) ;  $\text{p}K_{A_1} \text{H}_2\text{S}/\text{HS}^- = 7$  ;  $\text{p}K_{A_2} \text{HS}^-/\text{S}^{2-} = 13$ .

Si l'on néglige l'autoprotolyse de l'eau, les trois réactions observées dans le mélange sont :

**Cas (a)**

$K_A C_A$	Acides	Bases	$K_B C_B$
$10^{-13}$	$\text{HS}^-$	$\text{HS}^-$	$10^{-7}$
$10^{-14}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$10^{-14}$

D'après notre critère, nous ferons l'hypothèse que (1) est RP d'où  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A_1} + \text{p}K_{A_2}) = 10$ .

On vérifiera cette hypothèse en montrant que  $[\text{S}^{2-}]_1 \gg [\text{S}^{2-}]_2$  et que  $[\text{H}_2\text{S}]_1 \gg [\text{H}_2\text{S}]_3$ .

**Cas (b)**

$K_A C_A$	Acides	Bases	$K_B C_B$
$10^{-14}$	HS <sup>-</sup>	HS <sup>-</sup>	$10^{-8}$
$10^{-14}$	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	$10^{-14}$

D'après notre critère (1) et (3) seront RP, on trouvera en tenant compte du fait que ces deux, réactions sont peu avancées que

$[H_3O^+] = \sqrt{K_{A_1} K_{A_2} + \frac{K_c K_{A_1}}{c}}$  d'où pH = 9,8. On vérifiera l'hypothèse sur les RP à l'aide du domaine de prédominance et en s'assurant que  $[S^2]_1 \gg [S^2]_2$

**Cas (c)**

$K_A C_A$	Acides	Bases	$K_B C_B$
$10^{-15}$	HS <sup>-</sup>	HS <sup>-</sup>	$10^{-9}$
$10^{-14}$	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	$10^{-14}$

D'après notre critère, la réaction prépondérante sera (3) et l'on trouvera ainsi  $pH = \frac{1}{2} (pK_c + pK_{A_1} - pc)$  d'où pH = 9,5.

On vérifiera l'hypothèse à l'aide du domaine de prédominance et en montrant que  $[H_2S]_3 \gg [H_2S]_1$ .

Cet exemple nous montre bien comment un même mélange fait intervenir des RP différentes suivant les concentrations.

**POURQUOI IGNORER LA MÉTHODE DE LA RP EN TERMINALE ?**

Ayant longtemps enseigné en terminale C, j'étais toujours frappée par les difficultés de nos élèves : ils étaient capables de faire des calculs de pHmétrie sans comprendre ce qui se passait qualitativement dans un mélange.

Une introduction de la RP dès la terminale, en particulier lors de l'étude d'un acide fort selon sa concentration, des mélanges acide/base

conjugués et des réactions acido/basiques permettrait aisément de pallier ce paradoxe.

Il me semble plus important de faire un calcul approché en sachant ce qui se passe dans le mélange, que d'obtenir par un calcul illusoirement rigoureux le pH au 1/100<sup>ème</sup> près (article du B.U.P. n° 724 de C. Augier).

Je tiens à remercier les différents collègues, qui, par leurs conseils, m'ont aidé à mettre au point cette article.

#### **BIBLIOGRAPHIE**

B. PROUST et M. HEERDT - «La réaction prépondérante ou le pH sans peine» - B.U.P. novembre 1988.

C. AUGER - «Calculs de pH : limites de validité des formules usuelles» - B.U.P. mai 1990.