

Au cœur des problèmes de pH grâce à la Relation de Transfert Protonique (RTP)

par Jean-Robert SEIGNE
Mathématiques Supérieures
Lycée Lalande - 01011 Bourg-en-Bresse Cedex

Cet article présente la méthode que je développe en classe pour l'étude des méthodes de calcul de pH et plus généralement des réactions en solution aqueuse. Cette méthode diffère, à la fin du raisonnement de celles proposées par B. PROUST et M. HEERDT [1] ainsi que D. NESSI [2] ; leur méthode passe par la recherche d'une Réaction Prépondérante et lorsqu'elle ne suffit pas à la détermination du pH, ils proposent de l'accompagner d'une Réaction Prépondérante Secondaire.

Un paragraphe décrit une manière d'aboutir à l'écriture de la Relation de Transfert Protonique (RTP), un autre est constitué d'exemples.

1. DÉMARCHÉ

Elle est constituée des points suivants :

- 1) Écrire toutes les réactions chimiques envisageables avec les espèces mises en solution ;
- 2) Effectuer les réactions quasitotales [1] ;
- 3) Reprendre avec le nouveau système obtenu ;
- 4) Exprimer toutes les constantes d'équilibres (K) (s'il y a lieu) et leurs valeurs ;
- 5) Recherche d'une Réaction Prépondérante :
 - a) premier critère : la valeur de K la plus élevée, en se méfiant des stoechiométries différentes,
 - b) ensuite comme nous le montre D. NESSI [2], le critère s'affine par une réflexion sur la valeur du produit $K.c$ la plus élevée.

6) Calcul de l'avancement de la Réaction Prépondérante, on peut en déduire le pH ;

7) L'utilisation d'une Réaction Prépondérante nous ayant fait implicitement faire des approximations, il est indispensable de vérifier la valeur du pH dans une équation rigoureusement exacte. Je propose la Relation de Transfert Protonique ;

8) Si la valeur du pH ne convient pas, transformer la RTP en équation en $h = [H_3O^+]$, en tenant compte des informations apportées par la non-vérification de la valeur du pH trouvée avant (voir sur les exemples).

Remarque : *Il n'existe pas forcément une Réaction Prépondérante, et même si c'est le cas il n'est pas toujours évident de la trouver. Je cherche à développer chez les élèves l'attitude suivante : «il est raisonnable d'envisager telle réaction comme Réaction Prépondérante, ce n'est pas sûr, mais essayons...». Et ceci sans envisager de Réaction Prépondérante Secondaire.*

2. RELATION DE TRANSFERT PROTONIQUE (OU BILAN PROTONIQUE)

Vous pourrez la trouver utilisée dans le livre [3] : Solutions aqueuses de P. et J.-C. Morlaes (Édition Vuibert).

L'électroneutralité est la traduction de : «il y a autant de charges positives que de charges négatives».

La Relation de Transfert Protonique (RTP) traduit la proposition suivante : «il y a autant de protons H^+ perdus que de protons gagnés».

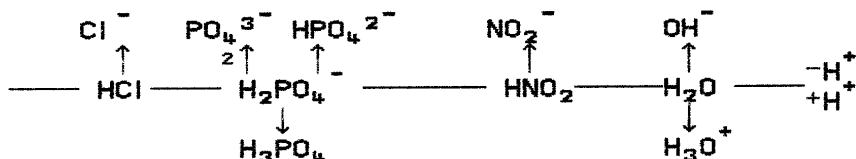
La RTP est une relation en quantités de matière (en moles), mais pour un volume fixé nous l'écrirons en concentration (en moles par litre).

Pour que les élèves écrivent la RTP avec méthode, j'utilise la schématisation suivante suggérée par Mme Touzot (professeur dans les classes préparatoires intégrées d'HEI à Lille) :

Sur une ligne écrire toutes les espèces mises en présence (sans oublier l'eau) et d'un côté les espèces correspondantes après perte de protons (côté $-H^+$), et de l'autre côté les espèces après gain de

protons (côté $+H^+$) pour traduire les quantités de protons perdus ou gagnés. Examinons deux exemples :

Pour le mélange HCl , NaH_2PO_4 et HNO_2 :



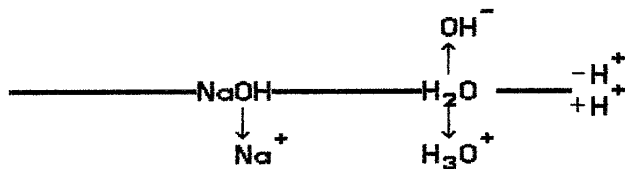
A côté de la flèche on indique le nombre de protons perdus ou gagnés lorsqu'il est supérieur à 1 : par exemple : 2 protons libérés pour le passage de $H_2PO_4^-$ à PO_4^{3-} . La Relation de Transfert Protonique s'écrit alors :

$$[H_3PO_4] + [H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-] + [NO_2^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}]$$

Les deux situations suivantes sont plus délicates :

α) Cas où on introduit $NaOH$

En effet lorsque OH^- capte un proton, nous écrivons H_2O ; mais on ne peut faire figurer $[H_2O]$ dans la RTP puisque c'est le solvant, il faut trouver une autre espèce dont la quantité est égale à celle des ions hydroxydes introduites : en l'occurrence il s'agit des ions Na^+ .

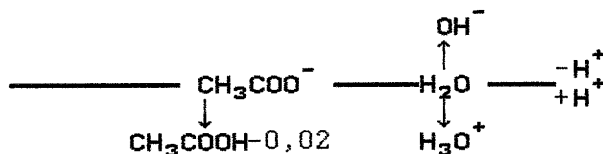


RTP : $[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-]$, relation identique ici à l'électronéutralité.

β) Mélange de deux espèces conjuguées

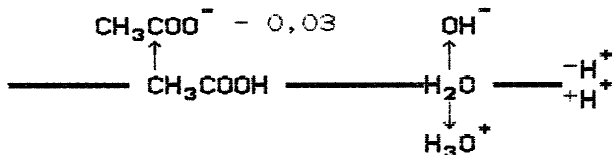
Lorsque deux espèces acide et base d'un même couple sont mélangées, il ne faut pas compter les protons deux fois. On écrit l'une des deux espèces (choix arbitraire) sans oublier que l'espèce

qui se forme était déjà présente au départ. Soit le mélange de 1 litre de 0,02 mol de CH_3COOH et 0,03 mol de CH_3COONa :



$$\text{RTP : } [\text{CH}_3\text{COOH}] - 0,02 + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

Le nombre $[\text{CH}_3\text{COOH}] - 0,02$ peut être positif ou négatif suivant le sens dans lequel se produit la réaction ; il faut insister sur ce point pour que les élèves comprennent bien la signification de cette équation. On aurait pu tout aussi bien écrire :



$$\text{RTP : } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] - 0,03$$

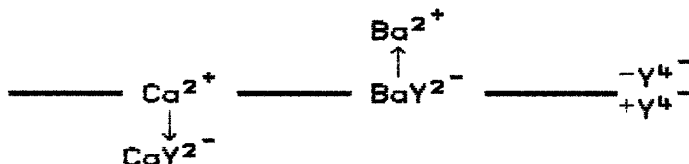
Cette relation est en accord avec la précédente compte tenu de l'équation de conservation de la matière :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

Prolongement :

En complexation et en précipitation, il est possible d'écrire une Relation de Transfert de Ligands (RTL). Ce n'est pas très facile pour les élèves par rapport à la RTP. En effet ici il restera des ligands libres en solution alors que le proton H^+ était forcément capté, ne serait-ce que par H_2O ce qui nous amenait à écrire H_3O^+ .

Un exemple : on mélange $\text{BaY}^{2-} (+2\text{Na}^+)$ avec $\text{Ca}^{2+} (+2\text{Cl}^-)$ où Y^{4-} est le tétraanion de l'EDTA :

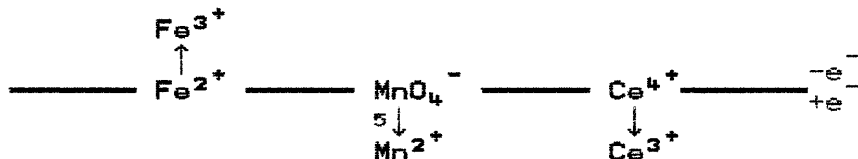


d'où :

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{CaY}^{2-}] + [\text{Y}^{4-}]$$

libérés = captés + libres

En oxydoréduction, on retrouve une situation sans espèce transférée libre en solution donc la Relation de Transfert d'Électrons (RTE) s'écrit sur l'exemple suivant : mélange de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ et KMnO_4 :



d'où :

$$[\text{Ce}^{3+}] + 5 [\text{Mn}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

L'avantage des relations de transfert est l'absence assez fréquente dans celles-ci d'ions indifférents (en général majoritaires) qui ne facilitent pas la conduite des approximations. Comme on a pu le voir avant, les ions indifférents figurent lorsqu'on a affaire à un acide fort (HCl) ou une base forte (NaOH), mais dans cette situation leur rôle est crucial.

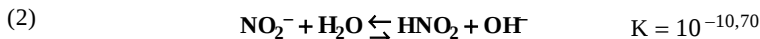
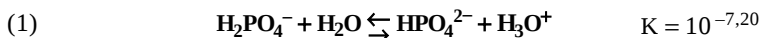
Remarque : J'ai constaté jusqu'à présent que la RTP était assez peu écrite directement. Compte tenu de l'intérêt montré ci-dessus, je serais partisan de son écriture directe tout en sachant bien que celle-ci se retrouve par combinaison linéaire des équations de conservation de matière et d'électroneutralité.

3. EXEMPLES

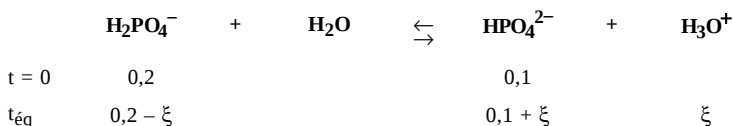
Premier exemple : Reprenons celui de l'article [1]. On mélange 0,1 mol de HCl, 0,3 mol de Na_2HPO_4 et 0,1 mol de HNO_2 dans un litre de solution.

Après la première réaction quasitotale de H_3O^+ sur HPO_4^{2-} , on se retrouve avec le système : HPO_4^{2-} 0,2 mol + H_2PO_4^- 0,1 mol + HNO_2 0,1 mol. Après la seconde réaction quasitotale de HNO_2 sur HPO_4^{2-} , on obtient HPO_4^{2-} 0,1 mol + H_2PO_4^- 0,2 mol + NO_2^- 0,1 mol.

A partir de là, la démarche que je propose diffère de [1] et [2]. Envisageons des réactions chimiques :

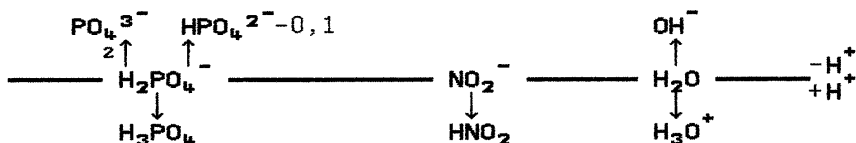


Proposons (1) comme Réaction Prépondérante, la constante d'équilibre étant assez faible, l'avancement le sera aussi, si bien que le pH sera dans le domaine de prédominance de H_2PO_4^- . Compte-tenu de la valeur du pK_A de ce dernier, le pH sera inférieur à 7,20.



avec $\xi \ll 0,1$ mol et $h = \xi$, on obtient : $10^{-7,20} = \frac{h \cdot 0,1}{0,2}$ d'où
pH = 6,90.

Ce pH sera vérifié par la RTP qui s'écrit :



d'où :

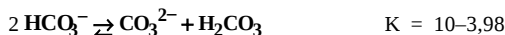
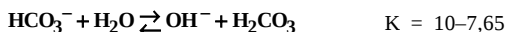
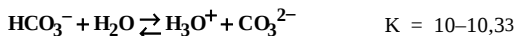
$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{HNO}_2] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + 2 [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] - 0,1$$

La Réaction Prépondérante nous a amené à écrire que $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ donc nous avons négligé toutes les autres concentrations devant 0,1. Les calculs a posteriori montrent que c'était justifié, donc on peut en rester sur la valeur de 6,90 pour le pH.

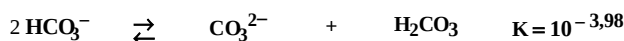
Second exemple : Soit une solution de NaHCO_3 ($\text{pK}_{A1} = 6,35$ et $\text{pK}_{A2} = 10,33$).

Commençons par une concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les réactions envisageables sont :



Proposons la dernière réaction comme Réaction Prépondérante :

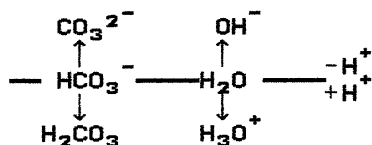


$$t = 0 \quad 0,01$$

$$t_{\text{éq}} \quad 0,01 - 2\xi \quad \xi \quad \xi$$

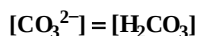
d'où $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$ et $\text{pH} = (6,35 + 10,33) / 2 = 8,34$.

Regardons quelles informations nous apporte la RTP :



donc : $[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

La Réaction Prépondérante donnait :



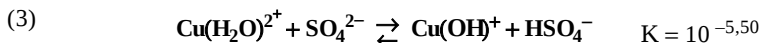
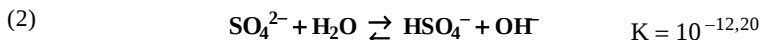
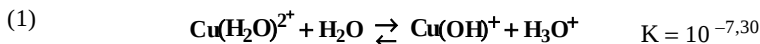
Cela signifie que nous avons implicitement négligé les concentrations des ions de l'eau H_3O^+ et OH^- devant celles de CO_3^{2-} et H_2CO_3 ; il faut vérifier la validité de l'approximation. Comme nous sommes dans le domaine où les ions hydrogénocarbonates sont majoritaires, on calcule facilement $[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Comme $[\text{OH}^-] = 10^{-5,66} \text{ mol.L}^{-1}$ est inférieur à $1/10^{\text{ème}}$ de 10^{-4} , on peut conclure que l'approximation est convenable et le résultat acceptable.

Avec une concentration de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, le même raisonnement conduit toujours à 8,34. On calcule $[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et on a toujours $[\text{OH}^-] = 10^{-5,66} \text{ mol.L}^{-1}$, l'approximation ne tient plus, la réaction choisie n'est plus prépondérante. Je suggère aux élèves de reprendre la RTP et de l'écrire sous la forme d'une équation en h. Ici on gardera $[\text{OH}^-]$ dont le calcul précédent met en évidence le rôle crucial ; par contre on négligera $[\text{H}_3\text{O}^+]$. On obtient facilement, en faisant l'hypothèse que HCO_3^- est majoritaire, l'équation :

$$\frac{10^{-14,33}}{h} + \frac{10^{-14}}{h} = h \cdot 10^{2,35} \text{ d'où } \text{pH} = 8,09 \text{ (répond aux conditions).}$$

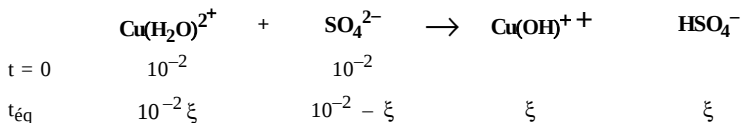
Troisième exemple : Soit une solution $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de CuSO_4 , on considère les couples $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})^+$ ($\text{pK}_1 = 7,30$) et $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_2 = 1,80$). Cette solution pour de nombreuses concentrations ne conduit pas à l'obtention d'une Réaction Prépondérante. On peut donc utiliser une Réaction Prépondérante Secondaire ou bien procéder comme cela a été fait précédemment en choisissant une Réaction Prépondérante un peu rapidement.

Les réactions envisageables sont :



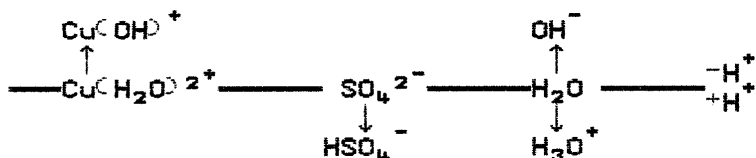
Proposons (3) comme Réaction Prépondérante :

Supposons son avancement faible :



avec $\xi \ll 10^{-2}$, on a : $10^{-5,50} \approx \frac{\xi^2}{10^{-4}}$.

On attend un pH dans le domaine de prédominance de SO_4^{2-} et $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$, le calcul de ξ et l'utilisation d'un pK_A conduit à $\text{pH} \approx 4,55$. Cette valeur pourrait paraître satisfaisante, on est dans le domaine attendu mais voyons tout de même ce que nous dit la RTP :



$$\text{RTP : } [\text{Cu}(\text{OH})^+] + [\text{OH}^-] = [\text{HSO}_4^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

La Réaction Prépondérante nous a amené à écrire que $[\text{Cu}(\text{OH})^+] = [\text{HSO}_4^-]$, ce qui nous a fait négliger entre autre $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Le calcul montre que $[\text{HSO}_4^-] = 10^{-4,75} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui bien sûr ne permet pas de négliger les ions hydroniums. Le choix de la Réaction Prépondérante ne convient donc pas. Reprenons en écrivant la RTP en h, en gardant les ions hydroniums, en négligeant les ions hydroxydes et en supposant le pH toujours dans le domaine attendu dès le départ :

$$\frac{10^{-9,30}}{h} = h (10^{-0,20} + 1) \text{ d'où } \text{pH} \approx 4,76 \text{ (répond aux conditions)}$$

4. CONCLUSION

La méthode de la Réaction Prépondérante est à mon avis la plus efficace pour développer le sens chimique des élèves et la plus rapide pour trouver un pH. Pour que la compréhension des élèves soit la plus fine possible, il m'apparaît indispensable qu'ils soient conscients de ce qu'implique le choix d'une Réaction Prépondérante : approximations implicites que l'on explicite grâce à l'écriture de la RTP. De plus lorsque le passage par une Réaction Prépondérante Secondaire serait obligé, je préfère comme les exemples le montrent faire chercher le pH grâce à la RTP. **L'utilisation de la Relation de Transfert Protonique permet systématiquement et rapidement de valider un pH.**

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. PROUST et M. HEERDT - «*La réaction prépondérante*», Bulletin de l'Union des Physiciens, 708, 1173, 1988.
- [2] D. NESSI - «*A la recherche des réactions prépondérantes*», Bulletin de l'Union des Physiciens, 737, 1243, 1991.
- [3] P. et J.-C. Morlaes - «*Solutions aqueuses*», Vuibert.