pH des solutions aqueuses : critères de prépondérance

par J. LE HIR
Lycée de Kérichen - 29200 Brest

Cet article expose une méthode de résolution des problèmes de solutions aqueuses acido-basiques, tenant compte de l'effet de concentration des différents protagonistes. Une bonne méthode se doit, à défaut d'être infaillible, d'être rigoureuse, claire et simple : c'est l'objectif visé. Il s'agit donc d'une recherche à caractère strictement pédagogique, aussi les critiques sages et constructives seront-elles les bienvenues.

L'exposé est présenté en quatre parties :

1 - Étude de l'hydrolyse d'un acide faible. Prépondérance initiale, équilibre de contrôle.

2 - Étude de mélanges d'acides. Critère de prépondérance acide.

3 - Généralisation : critère de prépondérance acide et critère de prépondérance basique.

4 - Méthode générale : détermination des équilibres de contrôle.

1. ÉTUDE DE L'HYDROLYSE D'UN ACIDE FAIBLE. PRÉPONDÉRANCE INITIALE, ÉQUILIBRE DE CONTRÔLE

Introduisons dans de l'eau pure un acide AH de constante d'acidité K_a à la concentration c. Chacun sait - nous voudrions tous qu'au passage en deuxième année d'études supérieures nos élèves le sachent aussi - comment s'établit l'équilibre de la solution aqueuse selon la concentration c.

Initialement, l'acide AH est en concurrence avec le solvant H_2O pour produire des protons. Sauf dosage homéopathique, c'est l'acide AH qui en produit largement le plus et nous pouvons faire l'hypothèse de prépondérance initiale de la réaction d'hydrolyse du réactif AH :

$$AH + H_2O \rightarrow A^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

A chaque fois qu'il disparaît une molécule AH, il apparaît un ion hydronium $H_3O^{\oplus}$. Les deux espèces acides peuvent voir leur rapport d'abondance relative s'inverser en fonction de la concentration initiale.

Pour des concentrations initiales c supérieures à K_a, la réaction d'hydrolyse est peu avancée et AH reste l'acide majoritaire en solution à l'équilibre thermodynamique. Par contre, pour des solutions très diluées ($c < K_a$), la réaction d'hydrolyse est très avancée, et ce sont les ions $H_3O^{\oplus}$ qui deviennent majoritaires à l'équilibre.

On appelle réaction(s) prépondérante(s) la (ou les) réaction(s) qui impose(nt) les concentrations des différentes espèces en solution.
Il convient de bien distinguer la notion de prépondérance initiale d'une réaction chimique contribuant à faire évoluer un système initialement en déséquilibre et la notion de réaction prépondérante à l'équilibre thermodynamique ou équilibre de contrôle.

Enfin, les acides et les bases qui interviennent dans la réaction prépondérante seront qualifiés de **prépondérants***.

Il faut remarquer qu'une espèce prépondérante n'est pas nécessairement majoritaire, les deux concepts ne coïncident pas : nous reviendrons plus loin sur ce sujet. Par ailleurs, une espèce chimique peut être initialement prépondérante dans un système en déséquilibre et ne plus être prépondérante à l'équilibre.

On distingue ici trois comportements asymptotiques différents, selon la concentration initiale :

(i) fortes concentrations ($c >> K_a$) :

AH est la forme acide majoritaire à l'équilibre. C'est aussi l'acide prépondérant.

L'équilibre de contrôle s'écrit : $AH + H_2O \rightleftarrows A^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$

---

* Le «petit Larousse» définit le terme *prépondérant* comme qualificatif de *celui qui a plus d'importance, d'autorité.*
Le terme *prédominant*, pratiquement synonyme de prépondérant peut aussi être utilisé dans le sens qualificatif de *celui qui est en plus grande quantité.* Pour cette raison, je ne l'utilise jamais.
Pour qu'il n'y ait pas d'ambiguïté, il est préférable de parler d'abondance relative quand il s'agit de comparer des quantités et d'utiliser le qualificatif *majoritaire* pour parler de prédominance en nombre.

et le *pH* a pour expression : $pH = p\sqrt{K_a c} = \frac{1}{2}(pK_a + pc)$

(ii) faibles concentrations ($K_a >> c >> 10^{-7}$) :

$H_3O^{\oplus}$ est la forme acide majoritaire à l'équilibre. C'est aussi l'acide prépondérant.

L'équilibre de contrôle s'écrit : $H_3O^{\oplus} + H_2O \rightleftarrows H_2O + H_3O^{\oplus}$

et le *pH* a pour expression : $pH = pc$

(*les acides faibles se comportent comme des acides forts lorsqu'ils sont suffisamment dilués).*

(iii) concentrations infimes ($c << 10^{-7}$) :

H_2O est l'acide prépondérant à l'équilibre.

L'équilibre de contrôle s'écrit : $2\,H_2O \rightleftarrows OH^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$

et le *pH* a pour expression : $pH = p\sqrt{K_e} = 7$ à 25°C

(*dans la limite d'une dilution extrême, toutes les solutions aqueuses se comportent comme de l'eau pure).*

Les diagrammes de la figure 1 ont été réalisés à l'aide d'un tableur-grapheur convenablement programmé (en l'occurrence, il s'agit d'*Excel de Microsoft*).

Le premier diagramme représente en unités logarithmiques les variations du *pH* d'une solution d'acide faible en fonction de la concentration initialement introduite dans l'eau.

Il correspond à un acide faible tel que l'acide méthanoïque HCOOH, dont le pK_a a pour valeur 3,8. Pour cette valeur de pK_a on distingue nettement les trois comportements asymptotiques évoqués dans l'étude générale.

Le deuxième diagramme de la figure 1 représente les écarts entre le *pH* réel et les valeurs asymptotiques. Par convention, nous dirons qu'une réaction est «largement» prépondérante si le fait de ne pas tenir compte des réactions concurrentes n'induit pas d'erreur dans le calcul du *pH* supérieure à 0,05 unité logarithmique.
(cette valeur n'est pas tout à fait arbitraire, elle correspond à l'ordre de grandeur de l'incertitude optimale appréciable expérimentalement).

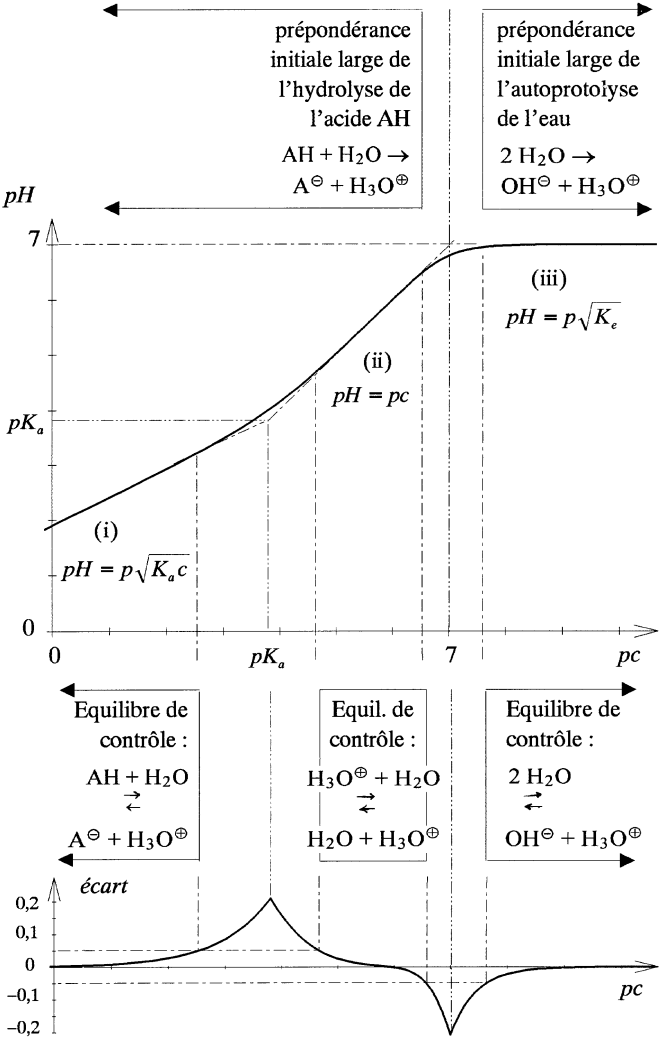


Figure 1

Ainsi donnons-nous une signification physique aux «larges» inégalités représentées par les symboles << et >>.
(ces symboles n'ont strictement aucun sens du point de vue mathématique, il est donc absolument indispensable d'en donner une définition physique).

Pour l'exemple, il est possible d'assimiler le *pH* de la solution à ses valeurs asymptotiques sans induire d'erreur supérieure à 0,05 unité dans les domaines suivants :

(i) fortes concentrations : $pc < pK_a - 1{,}3$

(ii) faibles concentrations : $pK_a + 0{,}8 < pc < 6{,}5$

(iii) concentrations infimes : $pc > 7{,}7$.

Dans les domaines intermédiaires, l'équilibre thermodynamique s'établit sous le contrôle de deux réactions chimiques simultanées et le *pH* est obtenu par résolution d'une équation du second degré.

L'intérêt de cette étude préliminaire est de faire apparaître la notion d'acide prépondérant. Nous pouvons considérer un acide faible en solution aqueuse comme un système où sont en concurrence trois formes acides AH, $H_3O^{\oplus}$ et le solvant H_2O lui-même. Les équilibres de contrôle sont les réactions sur le solvant H_2O de la forme acide prépondérante à l'équilibre thermodynamique. Le domaine de prépondérance de $H_3O^{\oplus}$ s'étend plus largement pour les acides forts ($pK_a < 0$) ; il est réduit à néant pour les acides très faibles ($pK_a > 7$).

Bien sûr, la même analyse peut être faite de l'hydrolyse d'une base B faible. Les bases B, $OH^{\ominus}$ et H_2O se trouvent alors en concurrence, chacune ayant son propre domaine de prépondérance en fonction de la concentration initiale.

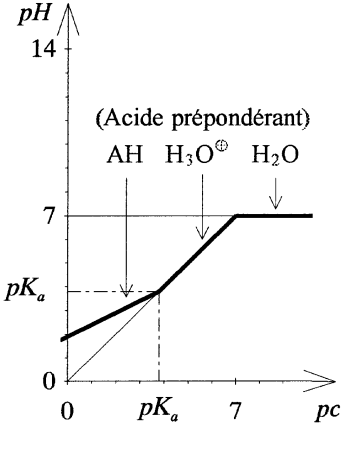


Figure 2a

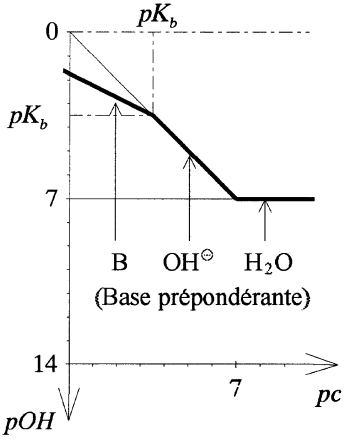


Figure 2b

Les figures 2a et 2b, représentant les comportements asymptotiques d'une solution acide et d'une solution basique, font une synthèse visuelle de l'ensemble de ces résultats.

2. ÉTUDE DE MÉLANGES D'ACIDES. CRITÈRE DE PRÉPONDÉRANCE ACIDE

2.1. Mélange de deux acides forts

Considérons tout d'abord le cas trivial du mélange en solution aqueuse de deux acides forts. Introduisons dans de l'eau pure deux acides forts A_1H et A_2H en concentrations respectives c_1 et c_2 .

Si les concentrations sont suffisantes pour que le solvant soit dominé, le *pH* de la solution est donné par la formule :

$$pH = -\log(c_1 + c_2)$$

Si l'une des concentrations est inférieure au dixième de l'autre (par exemple : $c_2 < c_1/10$), on peut ne pas en tenir compte, sans introduire d'erreur supérieure à 0,05 unité logarithmique dans le calcul du *pH* :

$$c_2 < c_1/10 \Rightarrow \log(c_1 + c_2) - \log c_1 < \log(1,1) < 0,05$$

Nous dirons, cette condition étant réalisée, que l'acide A_1H est «largement» prépondérant par rapport à l'acide A_2H.

La condition pour que le solvant soit dominé s'écrit : $c >> \sqrt{K_e}$. L'inégalité large ayant toujours la même signification. Il apparaît ainsi que les concentrations c des acides forts d'une part, et $\sqrt{K_e}$ pour le solvant d'autre part, sont des critères intéressants pour déterminer la forme acide prépondérante.

2.2. Mélange de deux acides faibles

Introduisons dans de l'eau pure un acide faible A_1H de constante d'acidité K_{a1} en concentration c_1 et un autre acide faible A_2H de constante d'acidité K_{a2} en concentration c_2 .

Si les deux acides sont suffisamment concentrés pour que les réactions d'hydrolyse soient peu avancées et que le solvant H_2O soit dominé, le *pH*

de la solution est donné par la formule :

$$pH = -\log \sqrt{K_{a1}c_1 + K_{a2}c_2}$$

Si l'un des produits $K_a c$ est inférieur au quart de l'autre (par exemple $K_{a2}c_2 < K_{a1}c_1/4$), on peut ne pas en tenir compte sans introduire d'erreur supérieure à 0,05 unité logarithmique dans le calcul du pH :

$$K_{a2}c_2 < K_{a1}c_1/4 \Rightarrow \log \sqrt{K_{a1}c_1 + K_{a2}c_2} - \log \sqrt{K_{a1}c_1} < 0{,}05$$

Nous dirons, cette condition étant réalisée, que l'acide A_1H est «largement» prépondérant par rapport à l'acide A_2H.

La grandeur $\sqrt{K_a c}$ joue ici exactement le même rôle que la concentration c dans le cas des acides forts : la prépondérance d'un acide faible dans un mélange d'acides dépend tout autant de sa concentration c que de sa force caractérisée par la constante d'acidité K_a.

Si l'on tient compte du fait qu'aux faibles concentrations ($c << K_a$) l'acide faible subit une hydrolyse forte, le bon critère de prépondérance pour un acide faible est :

$$\begin{cases} \sqrt{K_a c} \text{ pour } c > K_a \\ c \text{ pour } c < K_a \end{cases}$$

(l'acide faible se comporte comme un acide fort lorsqu'il est très dilué).

2.3. **Mélange quelconque d'acides**

Nous pouvons généraliser cette démarche pour déterminer rapidement quel est (ou quels sont) le(s) acide(s) prépondérant(s) dans un mélange quelconque d'acides en solution aqueuse. A chaque espèce acide on associe un critère de prépondérance, selon les règles suivantes :

Critère de prépondérance acide :

$$\begin{cases} c & \text{pour les acides forts et pour les acides faibles dilués } (c < K_a). \\ \sqrt{K_a c} & \text{pour les acides faibles suffisamment concentrés } (c > K_a). \\ \sqrt{K_e} & \text{pour le solvant.} \end{cases}$$

Dans un mélange d'acides, les espèces dont les critères de prépondérance sont les plus grands sont les espèces prépondérantes en solution. En général, un critère de prépondérance dix fois plus grand pour un acide par rapport aux concurrents correspond à une «large» prépondérance, au sens déjà défini.

Attention : Cette notion de critère de prépondérance ne peut être utilisée que pour une induction des bonnes hypothèses de prépondérance*. *Rien n'étant démontré, nous ne sommes en aucun cas dispensés du devoir de vérifier a posteriori la cohérence de ces hypothèses.*

Exemple : Déterminons le *pH* d'une solution d'un litre d'eau pure dans laquelle ont été introduits, sans variation de volume, les quatre acides suivants :

– 0,0010 mole d'acide chlorhydrique (HCl est un acide fort),

– 0,040 mole d'acide méthanoïque (HCOOH : $pK_a = 3{,}8$),

– 0,0010 mole de chlorure de calcium
($Ca^{2\oplus}_{aq}$ est un acide très faible : $pK_a = 11{,}6$),

– 0,00010 mole d'hydrogénosulfate de sodium
($HSO^{\ominus}_4$ est un acide faible : $pK_a = 1{,}8$).

a - Analyse de prépondérances

Classons rapidement les différents acides, y compris le solvant, par ordre de critères de prépondérance croissants en identifiant les espèces prépondérantes et les espèces dominées :

$10^{-7,3}$	$Ca^{2\oplus}_{aq}$	} acides largement dominés
10^{-7}	H_2O	
10^{-4}	$HSO^{\ominus}_4$	acide dominé
10^{-3}	**HCl**	} **acides prépondérants**
$10^{-2,6}$	**HCOOH**	

* Il est possible aussi bien de définir un **potentiel de prépondérance acide** par la relation :

$pP_a = pc$ pour les acides forts et pour les acides faibles dilués ($pc > pK_a$)

$pP_a = 1/2\ (pK_a + pc)$ pour les acides faibles concentrés ($pc < pK_a$)

$pP_a = 1/2\ pK_e = 7$ pour le solvant

Dans un mélange d'acides, les acides prépondérants sont les acides dont les potentiels de prépondérance sont les plus bas, un écart d'une unité étant en général suffisant pour assurer une «large» prépondérance.

Toutefois, l'introduction d'une grandeur logarithmique, bien que séduisante, risque de semer la confusion dans l'esprit de certains élèves.

Nous ferons donc ici l'hypothèse de prépondérance des réactions d'hydrolyse de HCOOH et de HCl, en considérant que les trois autres réactions d'hydrolyse - dont l'autoprotolyse du solvant - ont des avancements volumiques x_3, x_4 et x_5 très petits - au moins dix fois plus petits - par rapport aux avancements volumiques $x_1 = \xi_1/V$ et $x_2 = \xi_2 / V$ des réactions d'hydrolyse des acides prépondérants.

b - Calcul du pH pour la solution simplifiée

Calculons les avancements volumiques x_1 et x_2 des deux réactions initiales prépondérantes en considérant que seules ces réactions produisent des protons.

$$\underset{c_1 - x_1}{HCOOH} + H_2O \quad \rightleftarrows \quad \underset{x_1}{HCO_2^{\ominus}} + \underset{x_1 + x_2}{H_3O^{\oplus}} \qquad K_{a1} \approx \frac{x_1(x_1 + x_2)}{c_1 - x_1}$$

$$\underset{0}{HCl} + H_2O \quad \rightarrow \quad \underset{x_2}{Cl^{\ominus}} + \underset{x_1 + x_2}{H_3O^{\oplus}} \qquad x_2 = c_2$$

L'hydrolyse totale de l'acide chlorhydrique donne immédiatement $x_2 = c_2 = 0{,}001$ mol.L^{-1}. L'avancement x_1 de la première réaction prépondérante est alors solution d'une équation du second degré dont la résolution nous donne $x_1 = 0{,}00200$ mol.L^{-1}.

On en déduit :

$$pH = -\log(x_1 + x_2) = 2{,}52$$

Nous concluons que dans cette solution, c'est l'acide faible HCOOH qui détermine principalement le *pH*. L'ajout de l'acide chlorhydrique en si petite quantité ne fait baisser le *pH* que de 0,08 unité - Nous pouvons constater cependant qu'il aurait été abusif de faire l'hypothèse de la prépondérance exclusive de HCOOH -.

*c - Vérification de cohérence**

Il faut maintenant calculer, dans le cadre des hypothèses faites, les avancements des réactions secondaires.

---

* Le problème ayant une solution unique, nous admettons a priori qu'une solution approchée cohérente - c.à.d. ne présentant pas de contradiction interne - est une bonne approximation du problème réel.
Cette «vérification de cohérence» des hypothèses n'est en aucun cas une *«vérification a posteriori des hypothèses»*.

Pour un *pH* de 2,5 l'acide $HSO_4^{\ominus}$ subit une hydrolyse quasi totale, on a donc $x_3 \approx c_3 = 10^{-4}\ \text{mol.L}^{-1} << x_1$.
Les deux autres hydrolyses sont très largement secondaires :

$$x_4 = [OH^{\ominus}] = 3\ 10^{-12}\ \text{mol.L}^{-1} << x_1$$

et : $$x_5 = [CaOH^{\oplus}] = 8\ 10^{-13}\ \text{mol.L}^{-1} << x_1.$$

3. GÉNÉRALISATION : CRITÈRE DE PRÉPONDÉRANCE ACIDE ET CRITÈRE DE PRÉPONDÉRANCE BASIQUE

3.1. Abondance relative, force et prépondérance

Lorsque, dans une solution aqueuse, des acides sont en concurrence, il se produit ce que l'on peut prévoir sans trop d'imagination :

Si l'un des acides est plus fort que tous les autres, il apporte généralement la contribution principale à la production de protons en solution. Nous dirons que l'acide le plus fort est généralement l'acide prépondérant de la solution ; les autres acides obéissent à la loi imposée par le plus fort, nous dirons qu'ils sont dominés.

En cas de force égale, l'acide prépondérant s'identifie à l'acide de plus grande abondance relative, c'est-à-dire à celui dont la concentration initiale est la plus grande.

Abondance relative, force et prépondérance sont trois concepts différents :

– L'**abondance relative** définit le rapport majoritaire. Il convient cependant d'être prudent : on peut parler d'abondance relative aussi bien à l'équilibre que dans des situations de déséquilibre précédant une évolution - on dira alors «abondance relative initiale» -.

– La **force** d'un acide dans l'eau est définie de façon absolue par sa constante d'acidité K_a, constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse, indépendamment de sa concentration et de la présence éventuelle d'autres acides en solution.

– La **prépondérance** d'une espèce acide dans une solution donnée signifie que cette espèce est le protagoniste acide de la réaction acido-basique prépondérante dans cette solution. La notion de prépondérance est donc, par définition, relative. Le critère de force est bien sûr généralement le principal critère de prépondérance, mais il peut se faire que l'effet de concentration, c'est-à-dire l'abondance relative, intervienne également.
On peut parler de prépondérance aussi bien à l'équilibre que dans des

situations de déséquilibre précédant une évolution - on dira alors «prépondérance initiale» -.

Nous pouvons en dire autant des bases en solution : généralement les bases fortes sont prépondérantes, mais il peut se faire, par effet de concentration, que ce ne soit pas le cas.

Enfin, notons qu'il y a toujours *au moins* un acide et une base prépondérante en solution. Dans l'eau pure, c'est le solvant lui-même qui est à la fois l'acide et la base prépondérante. En fait, les difficultés commencent lorsqu'il y a plusieurs espèces acides ou plusieurs espèces basiques concurremment prépondérantes : il y a alors plusieurs réactions prépondérantes simultanées.

Les critères de prépondérance acide et de prépondérance basique permettent l'identification des espèces prépondérantes.

On sait alors :

– identifier les réactions entre les acides prépondérants et les bases prépondérantes, qui sont les **réactions prépondérantes**,

– prévoir par conséquent l'évolution de la solution

– déterminer les espèces prépondérantes à l'équilibre thermodynamique qui définissent les **équilibres de contrôle** de la solution.

Critère de prépondérance acide	
c	pour les acides forts et pour les acides faibles suffisamment dilués ($c < Ka$).
$\sqrt{K_a c}$	pour les acides faibles suffisamment concentrés ($c > K_a$).
$\sqrt{K_e}$	pour le solvant H_2O.

Critère de prépondérance basique	
c	pour les bases fortes et pour les bases faibles suffisamment diluées ($c < Kb$).
$\sqrt{K_b c}$	pour les bases faibles suffisamment concentrées ($c > K_b$).
$\sqrt{K_e}$	pour le solvant H_2O.

Nous admettrons ces règles sans démonstration générale, avec pour intention de ne les utiliser que dans la phase inductive de recherche d'éventuelles réactions prépondérantes.

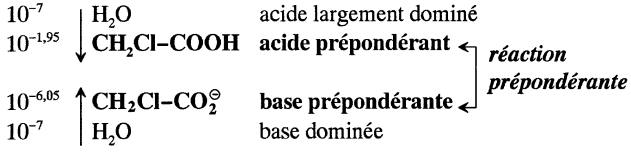
Il nous faudra donc impérativement vérifier a posteriori la cohérence des hypothèses de prépondérance induites par les critères de prépondérance.

3.2. Premier exemple : effet tampon, réaction tampon prépondérante

Considérons un mélange équimolaire d'acide monochloracétique $CH_2Cl–COOH$ et de monochloracétate de sodium, de concentration $c_0 = 0{,}10$ mol.L^{-1}. L'acide monochloracétique est un monoacide faible pour lequel $pK_a = 2{,}9$.

a - Analyse de prépondérances

Classons les acides en solution par ordre de critères de prépondérance acide croissants, puis les bases par ordre de critère de prépondérance basique décroissants :



Nous avons ainsi identifié la réaction acido-basique prépondérante en solution. Il s'agit de la réaction entre l'acide et sa base conjuguée, que l'on appelle *réaction tampon*.

b - Résolution simplifiée

La condition de prépondérance des espèces $CH_2Cl–COOH$ et $CH_2Cl–CO_2^{\ominus}$ étant satisfaite, la réaction acido-basique prépondérante en solution est alors la réaction tampon :

$$CH_2Cl–COOH + CH_2Cl–CO_2^{\ominus} \rightleftarrows CH_2Cl–CO_2^{\ominus} + CH_2Cl–COOH$$

On en déduit l'invariance des concentrations en acide monochloracétique et en ion monochloracétate.

La valeur du *pH* est déterminée par l'avancement x_1 de la réaction secondaire d'hydrolyse de l'acide monochloracétique :

$$\underset{c_0}{CH_2Cl–COOH} + H_2O \rightleftarrows \underset{c_0}{CH_2Cl–CO_2^{\ominus}} + \underset{x_1}{H_3O^{\oplus}}$$

$$K_a = [H_3O^{\oplus}]\frac{[CH_2Cl–CO_2^{\ominus}]}{[CH_2Cl–COOH]} = [H_3O^{\oplus}] = x_1$$

On en déduit : $pH = pK_a = 2{,}9$.

c - Vérification de cohérence

La réaction d'hydrolyse de l'acide monochloracétique a un avancement volumique $x_1 = [H_3O^{\oplus}] = 10^{-2,9}$ mol.L^{-1}.

Cet avancement est trop petit pour modifier de façon significative les concentrations c_0 des espèces $CH_2Cl–COOH$ et $CH_2Cl–CO_2^{\ominus}$.

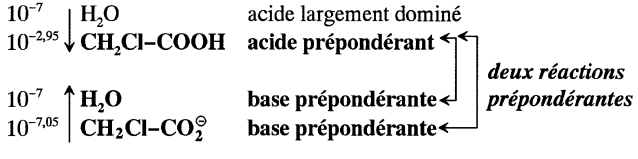
A fortiori, il est cohérent de ne pas évoquer l'hydrolyse des ions monochloracétate produisant des ions $OH^{\ominus}$ en quantité infime : $x_2 = 10^{-11,1}$ mol.L^{-1} = $[OH^{\ominus}]$.

3.3. Deuxième exemple : effet tampon, concurrence de l'hydrolyse

Si le mélange équimolaire d'acide monochloracétique et de monochloracétate de sodium est trop dilué, l'hydrolyse de l'acide ne pourra plus être négligée.

Pour une concentration $c_0 = 0{,}0010$ mol.L^{-1}, le critère de prépondérance $\sqrt{K_b c_0}$ de la base $CH_2Cl–CO_2^{\ominus}$ est tout juste inférieur à $\sqrt{K_e}$, il n'est donc plus possible de négliger l'action du solvant en tant que base.

a - Analyse des prépondérances



Il faut tenir compte, comme réaction prépondérante, de l'hydrolyse de l'acide monochloracétique. Le solvant devient une base de prépondérance comparable à celle des ions monochloracétates.

b - Résolution simplifiée

La valeur du *pH* est toujours déterminée par l'avancement x_1 de la réaction d'hydrolyse de l'acide monochloracétique, qui n'est plus une réaction secondaire :

$$\underset{c_0 - x_1}{CH_2Cl–COOH} + H_2O \rightleftarrows \underset{c_0 + x_1}{CH_2Cl–CO_2^{\ominus}} + \underset{x_1}{H_3O^{\oplus}}$$

$$K_a = [H_3O^{\oplus}]\,\frac{[CH_2Cl{-}CO_2^{\ominus}]}{[CH_2Cl{-}COOH]} = x_1\,\frac{c_0 + x_1}{c_0 - x_1}$$

x_1 est donc solution d'une équation du second degré.
On en déduit la valeur du *pH* de la solution : $pH = 3{,}33$

c - Vérification de cohérence

La seule simplification faite ici est de ne pas tenir compte de l'acidité du solvant, ce qui revient à ne pas évoquer la production des ions $[OH^{\ominus}]$. Cette hypothèse est cohérente, puisque la concentration c_0 est très grande par rapport à 10^{-7} mol.L^{-1}.

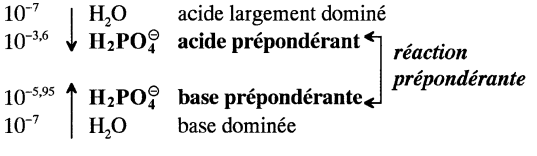
3.4. Troisième exemple : pH d'un ampholyte, autoprotolyse prépondérante

Considérons une solution molaire de dihydrogénophosphate de sodium $Na^{\oplus}$, $H_2PO_4^{\ominus}$.

L'ion dihydrogénophosphate $H_2PO_4^{\ominus}$ est l'acide faible (pK_a = 7,2) conjugué de l'ion monohydrogénophosphate $HPO_4^{2\ominus}$.
L'ion dihydrogénophosphate $H_2PO_4^{\ominus}$ est aussi une base très faible (pK_b = 11,9), conjuguée de l'acide phosphorique H_3PO_4.

a - Analyse des prépondérances

Pour une concentration molaire, les ions dihydrogénophosphate sont prépondérants par rapport au solvant, en tant qu'acide bien sûr, mais aussi en tant que base.



Nous allons donc faire l'hypothèse de la prépondérance de la réaction d'autoprotolyse de ces ions ampholytes par rapport à leurs réactions d'hydrolyse acide et d'hydrolyse basique.

b - Résolution simplifiée

L'hypothèse de prépondérance de la réaction d'autoprotolyse de l'ion ampholyte $H_2PO_4^{\ominus}$ permet le calcul simple de l'avancement x_0 de

cette réaction - qui est aussi l'équilibre de contrôle de la solution - :

$$\underset{c_0-2x_0}{2\,H_2PO_4^{\ominus}} \rightleftarrows \underset{x_0}{H_3PO_4} + \underset{x_0}{HPO_4^{2\ominus}} \qquad K = \frac{x_0^2}{(c_0-2x_0)^2}$$

La valeur du *pH* est déterminée par l'avancement x_1 de la réaction secondaire d'hydrolyse acide de l'ion ampholyte :

$$\underset{c_0-2x_0}{H_2PO_4^{\ominus}} + H_2O \rightleftarrows \underset{x_0}{HPO_4^{2\ominus}} + \underset{x_1}{H_3O^{\oplus}}$$

$$K_a \approx x_1 \frac{x_0}{c_0-2x_0} = x_1\sqrt{K}$$

On en déduit : $x_1 = [H_3O^{\oplus}] = \dfrac{K_a}{\sqrt{K}} = \sqrt{\dfrac{K_a K_e}{K_b}}$ soit pH = 4,65.

c - Vérification de cohérence

L'avancement de la réaction d'hydrolyse acide x_1 est suffisamment petit par rapport à l'avancement x_0 de la réaction d'autoprotolyse : l'hypothèse de réaction secondaire pour cette hydrolyse est cohérente.

A fortiori, l'hydrolyse basique de l'ion ampholyte est également secondaire : l'avancement x_2 la concernant est égal à la concentration en ions $OH^{\ominus}$, soit $x_2 = 10^{-9,35} << x_0$.

3.5. Quatrième exemple : *pH* d'un ampholyte, concurrence de l'hydrolyse

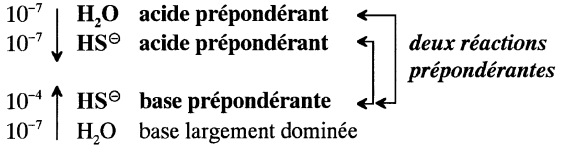
La présence d'un ion ampholyte en solution aqueuse n'implique pas sa prépondérance systématique comme acide et comme base. Considérons par exemple, une solution d'hydrogénosulfure de potassium $K^{\oplus}\ HS^{\ominus}$ en concentration décimolaire.

Données : $H_2S/HS^{\ominus}$: $pK_b = 7,0$; $HS^{\ominus}/S^{2\ominus}$: $pK_a = 13,0$.

a - Analyse des prépondérances

L'ion hydrogénosulfure $HS^{\ominus}$ est une base faible qui sera facilement prépondérante par rapport au solvant. Par contre, il ne s'agit que d'un acide très faible qui sera facilement concurrencé par le solvant H_2O.

Pour une solution décimolaire, le critère de prépondérance acide $\sqrt{K_a c}$ de l'ion ampholyte est précisément égal à $\sqrt{K_e}$: le solvant intervient en tant qu'acide prépondérant, au même titre que l'ion $HS^{\ominus}$.



Nous devons, par conséquent, faire l'hypothèse de deux réactions prépondérantes.

b - Résolution simplifiée

Dans ce cas, l'ion ampholyte n'est guère plus acide que le solvant. Il y a donc a priori deux réactions prépondérantes : la réaction d'autoprotolyse de l'ampholyte d'une part, et la réaction d'hydrolyse basique du même ampholyte d'autre part. Notons x_0 et x_1 les avancements volumiques de ces deux réactions - qui sont aussi les équilibres de contrôle de la solution - :

$$\underset{c_0-2x_0-x_1}{2\ HS^{\ominus}} \rightleftarrows \underset{x_0}{S^{2\ominus}} + \underset{x_0+x_1}{H_2S} \qquad K = \frac{x_0\,(x_0+x_1)}{(c_0-2x_0-x_1)^2}$$

$$\underset{c_0-2x_0-x_1}{H_2O + HS^{\ominus}} \rightleftarrows \underset{x_1}{OH^{\ominus}} + \underset{x_0+x_1}{H_2S} \qquad K_b = \frac{x_1\,(x_0+x_1)}{c_0-2x_0-x_1}$$

Les avancements x_0 et x_1 sont solutions d'un système d'équations d'autant plus facile à résoudre que les deux réactions sont peu avancées ($c_0 >> 2x_0 + x_1$). Pour une concentration décimolaire, l'application numérique donne le résultat suivant :

$$x_0 \approx x_1 \approx 0{,}7\ 10^{-4}\ \text{mol.L}^{-1}, \qquad \text{soit } pOH = 4{,}15, \qquad \text{et } pH = 9{,}85.$$

c - Vérification de cohérence

D'une part nous avons bien :

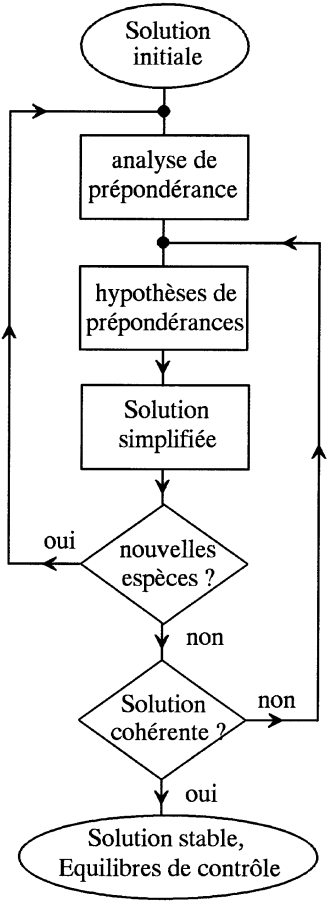
$$2x_0 + x_1 \approx 2\ 10^{-4}\ \text{mol.L}^{-1} << c = 0{,}1\ \text{mol.L}^{-1}.$$

La seule réaction chimique considérée a priori comme secondaire est la réaction d'hydrolyse acide de l'ion ampholyte, produisant des

ions $H_3O^{\oplus}$. Cette réaction est prévue avec un avancement $x_3 = [H_3O^{\oplus}] = 10^{-9,85}$ mol.L^{-1} << $x_0 = 10^{-4,15}$ mol.L^{-1}.

4. MÉTHODE GÉNÉRALE : DÉTERMINATION DES ÉQUILIBRES DE CONTRÔLE

Les critères de prépondérance permettent de déterminer les réactions prépondérantes initiales.



L'organigramme ci-dessus exprime clairement cette méthode.

Si l'une de ces réactions produit de façon significative une ou plusieurs espèces chimiques ayant d'autres propriétés acido-basiques, il convient de refaire une analyse de prépondérance à partir de la nouvelle situation.

Plusieurs réactions acido-basiques peuvent ainsi être traitées successivement jusqu'à ce que le problème ait une solution stable, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'on aboutisse aux équilibres de contrôle.

Enfin, lorsque l'on aboutit à une solution stable, les avancements de toutes les réactions réputées secondaires doivent être calculés dans le cadre de la résolution simplifiée. Si tous ces avancements sont effectivement très petits par rapport aux avancements des réactions prépondérantes, cela signifie que l'on a mis en évidence une solution approchée du problème réel ne comprenant pas de contradiction interne.

Remarque : Si l'analyse des prépondérances fait apparaître que le problème ne peut se simplifier, il est inutile de tourner en rond en tentant des simplifications abusives qui ne peuvent aboutir qu'à des contradictions. Certains problèmes ne sont réellement pas simples et ne peuvent être résolus que par des méthodes algébriques plus élaborées.

Exemple : Pour illustrer cette méthode, nous allons résoudre un problème dans lequel interviennent des réactions acido-basiques successives. Dans un litre d'eau pure, on introduit les espèces chimiques suivantes :

Acide chlorydrique	HCl	0,15 mol
Acétate de sodium	$Na^{\oplus}$, $CH3CO_2^{\ominus}$	0,10 mol
Hydrogénosulfure de sodium	$Na^{\oplus}$, $HS^{\ominus}$	0,15 mol

Nous voulons déterminer l'équilibre de contrôle et calculer le *pH* de la solution à l'équilibre chimique.

On donne les constantes d'acidité suivantes :

$H_2S/HS^{\ominus}$	$pK_{a1} = 7$
$HS^{\ominus}/S^{2\ominus}$	$pK_{a2} = 13$
$CH_3COOH/CH_3CO_2^{\ominus}$	$pK_{a3} = 4,7$

i - Première réaction acido-basique

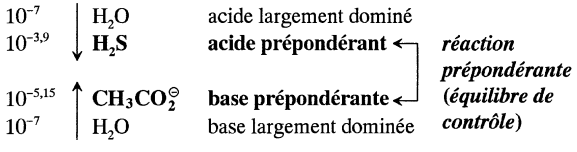
Dans la solution initiale, sans aucune ambiguïté, après hydrolyse forte de l'acide chlorhydrique, il apparaît que l'acide fort $H_3O^{\oplus}$ et la base $HS^{\ominus}$ sont prépondérants. La réaction prépondérante initiale est donc la réaction entre $HS^{\ominus}$ et $H_3O^{\oplus}$ dont la constante d'équilibre a pour valeur 10^7 : la réaction est quantitative.

	$HS^{\ominus}$	+	$H_3O^{\oplus}$	$\rightarrow$	$H_2S + H_2O$
Initialement	0,15		0,15		0
Finalement	*très peu*		*très peu*		0,15

ii - Deuxième réaction acido-basique

a - Analyse de prépondérance

L'analyse de prépondérance à l'issue de la première réaction acido-basique fait apparaître que H_2S est l'acide prépondérant et l'ion acétate est alors la base prépondérante dans la solution.



b - Résolution simplifiée

Puisque l'équilibre acido-basique est régi par une seule réaction prépondérante, il est aisé de calculer l'avancement x_0 de cette réaction à l'équilibre :

H_2S	+	$CH_3CO_2^{\ominus}$	$\underset{\leftarrow}{\rightarrow}$	$HS^{\ominus}$	+	CH_3COOH
0,15		0,10		0		0
$0,15 - x_0$		$0,10 - x_0$		x_0		x_0

$$K = \frac{[HS^{\ominus}]\,[CH_3COOH]}{[H_2S]\,[CH_3CO_2^{\ominus}]} = \frac{K_{b,\,CH_3CO_2^{\ominus}}}{K_{b,\,HS^{\ominus}}}$$

soit :
$$K = \frac{x_0^2}{(0,15 - x_0)\,(0,10 - x_0)} = 10^{-2,3}$$

L'application numérique donne x_0 = 0,0081 mol.L^{-1}. L'une quelconque des constantes d'acidité permet de calculer le *pH* de la solution. On en déduit : $[H_3O^{\oplus}]$ = 1,76 10^{-6} mol.L^{-1}, donc $pH \approx 5{,}8$.

c - Vérifications de cohérence

La réaction secondaire la plus importante est la réaction d'hydrolyse acide de H_2S qui produit une concentration 1,8 10^{-6} mol.L^{-1} d'ions $HS^{\ominus}$, quantité effectivement très petite par rapport à x_0 = 0,008 mol.L$^{-1.}$

A fortiori, les réactions secondaires produisant des ions $OH^{\ominus}$ et $S^{2\ominus}$ ont peu avancées.

La solution proposée est donc cohérente et constitue une solution approchée satisfaisante du problème réel.

POUR CONCLURE

Le plus important, me semble-t-il, est d'apprendre à nos élèves à paramétrer correctement une évolution chimique en utilisant autant d'avancements ξ_i (ou d'avancements volumiques x_i) qu'il y a de réactions chimiques en jeu.

Ensuite, il faut déterminer quelles sont les réactions susceptibles d'intervenir de façon principale dans l'évolution du système - **réactions prépondérantes** - ou dans l'équilibre thermodynamique du système - **équilibres de contrôle** -.

C'est à ce niveau qu'interviennent les critères de prépondérance acide et de prépondérance basique qui permettent une bonne induction des hypothèses de prépondérance.

Cette méthode est d'autant plus efficace que les problèmes sont compliqués. Elle est aussi d'autant plus inutile que les problèmes sont simples. Aussi, avant d'apprendre à nos élèves à profiter utilement de la notion de critère de prépondérance, assurons-nous donc qu'ils connaissent parfaitement le comportement d'un acide seul - ou d'une base seule - en solution aqueuse.

BIBLIOGRAPHIE

B. PROUST et M. HEERDT - *«La réaction prépondérante ou le pH sans peine»*, B.U.P. n° 708, novembre 1988.

D. NESSI - *«A la recherche des réactions prépondérantes»* - B.U.P. n° 737, octobre 1991.

E. FABRITIUS - *«La réaction chimique. Les solutions aqueuses»* - Ellipses, 1991.

A. BURNEAU - *«Thermodynamique et équilibres chimiques»* Inter-éditions, 1991.