

## Relation d'échange protonique ou relation d'électroneutralité ?

par Maurice BERNARD  
Professeur Émérite, Université, 14000 Caen

---

L'étude quantitative des équilibres en solution est la source de nombreux problèmes à tous niveaux. Une bonne documentation sur ce thème se trouve (notamment) dans la référence [1].

Rappelons succinctement qu'à chaque équilibre correspond une relation d'action de masse mettant en jeu les activités des espèces concernées, activités assimilées dans les problèmes élémentaires aux valeurs numériques des concentrations. S'y ajoutent des relations complémentaires reliant entre elles ces concentrations. Le nombre total des équations, égal au nombre d'inconnues permet une résolution mathématique approchée ou rigoureuse, à l'aide éventuellement de programmes informatiques, ou une résolution graphique.

Soit, par exemple, le cas simple d'une solution aqueuse de cyanure de sodium de concentration initiale  $C_0$  à 25°C. On a :

$$\frac{(\text{CN}^-)(\text{H}^+\text{aq})}{(\text{HCN})} = 10^{-9,22} \quad (\text{H}^+)(\text{OH}^-) = 10^{-14}$$

les relations complémentaires évoquées ci-dessus peuvent être des relations de conservation (balances de masses)

$$(\text{CN}^-) + (\text{HCN}) = C_0$$

$$(\text{Na}^+) = C_0$$

et la relation d'électroneutralité

$$(\text{H}^+\text{aq}) + (\text{Na}^+) = (\text{CN}^-) + (\text{OH}^-)$$

Mais il est possible de remplacer ces 3 relations par les 2 suivantes, équivalentes, comme il est facile de s'en assurer.

$$(\text{CN}^-) + (\text{HCN}) = C_0 \quad \text{et} \quad (\text{HCN}) + (\text{H}^+\text{aq}) = (\text{OH}^-)$$

Cette dernière relation peut s'interpréter comme une conservation

des protons  $H^+$  échangés, au sens de Brönsted, entre les constituants dans la solution, ou relation d'échange protonique.

Les protons capturés par les constituants de départ  $CN^-$  et  $H_2O$  pour donner  $HCN$  et  $H^+(aq)$  sont en quantité égale à ceux cédés par  $H_2O$  en donnant  $OH^-$ .

Une autre interprétation de cette relation est possible, sous forme de conservation des ions  $OH^-$ . Les ions hydroxydes proviennent en effet soit de  $H_2O$  soit de  $CN^-$  avec formation respectivement d'une quantité équivalente de  $H^+aq$  ou de  $HCN$ .

Le choix entre la relation d'électroneutralité et la relation dite d'échange protonique est, le plus souvent, compte tenu de leur équivalence, affaire de préférence individuelle ou d'habitude.

Sur ce terrain, et en l'absence de toute directive officielle, je me rallierai volontiers aux propos de M. Delorme dans la conclusion d'un article récent de B.U.P. [2] : liberté du professeur et du candidat soumis à l'interrogation. Seule importe l'exactitude, dans les limites requises par les approximations, des réponses aux questions posées.

C'est pourquoi j'ai toujours été surpris par des affirmations, un peu trop catégoriques à mon avis, tendant à imposer la relation d'échange protonique de préférence à la relation d'électroneutralité. Je me limite à 2 citations typiques :

«La relation de neutralité électrique... n'a aucune signification dans la théorie de Brönsted... elle doit être remplacée par une relation qui traduit l'équilibre d'échange protonique. Le remplacement d'une théorie par une autre doit s'accompagner d'une mise en cause de la formulation» [3].

«Le respect de l'axiomatique de Brönsted impose la relation d'échange protonique (bilan des protons) et non la relation d'électroneutralité...

La relation d'électroneutralité ne peut être logiquement déduite de la théorie de Brönsted de sorte que cette relation ne devrait être utilisée à la rigueur que comme vérification a posteriori des équations du système» [4].

Tout d'abord je dirai qu'il y a presque, à mon sens, une inversion des valeurs. La relation d'électroneutralité, qui traduit l'importance en

chimie des forces coulombiennes, est à la fois très générale et fondamentale.

Elle s'applique non seulement à toutes les solutions mais également aux solides ioniques.\*

En revanche la relation d'échange protonique est plus restreinte puisque limitée aux solutions acido-basiques. Elle n'est par ailleurs qu'une interprétation possible, comme l'exemple pris ci-dessus le montre, d'une équation appartenant à un ensemble indépendant de tout modèle a priori.

Rappelons en effet, que la définition de Brönsted n'a pas le statut d'une loi thermodynamique ou électrostatique. C'est un modèle, parmi d'autres, pour l'encadrement et l'interprétation des faits expérimentaux, élégant et commode mais arbitraire et critiquable par certains de ses aspects.

J'ai l'impression qu'après une adaptation difficile dans l'enseignement français, la définition de Brönsted a obtenu, peut-être par contre-coup, le statut d'une «théorie» plus «correcte» que les autres définitions. Il n'en est rien, et par certains côtés cette conviction me semble relever de ce que Lewis appelait le «culte du proton». Sur tous ces aspects et notamment pour une étude critique de la définition de Brönsted je renvoie à la référence [5].

Bien entendu cela ne diminue absolument pas les mérites pédagogiques de cette définition ni la possibilité et quelquefois l'avantage d'utiliser la relation d'échange protonique, mais il me semble excessif d'en conclure à l'inutilité et au rejet de l'importante relation d'électroneutralité.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.N. BUTLER. Ionic equilibrium. A mathematical approach. Addison Wesley (1964)
- [2] P. DELORME. B.U.P. 674, 1092 (Mai 1985)

\* Sans parler de son extension à la distribution des charges intra-ioniques par Pauling. (principe d'électroneutralité)

- [3] L. EYRAUD B.U.P. 532, 493 (Février 1971)
- [4] R. MAHE, J. FRAISSARD. Equilibres chimiques en solution aqueuse. Masson (1989)
- [5] M. BERNARD. Les définitions des acides et des bases dans l'enseignement. Documents didactiques de base. SESDIC (1988).