

Annexe 2 - Méthode de la réaction prépondérante

Le principe

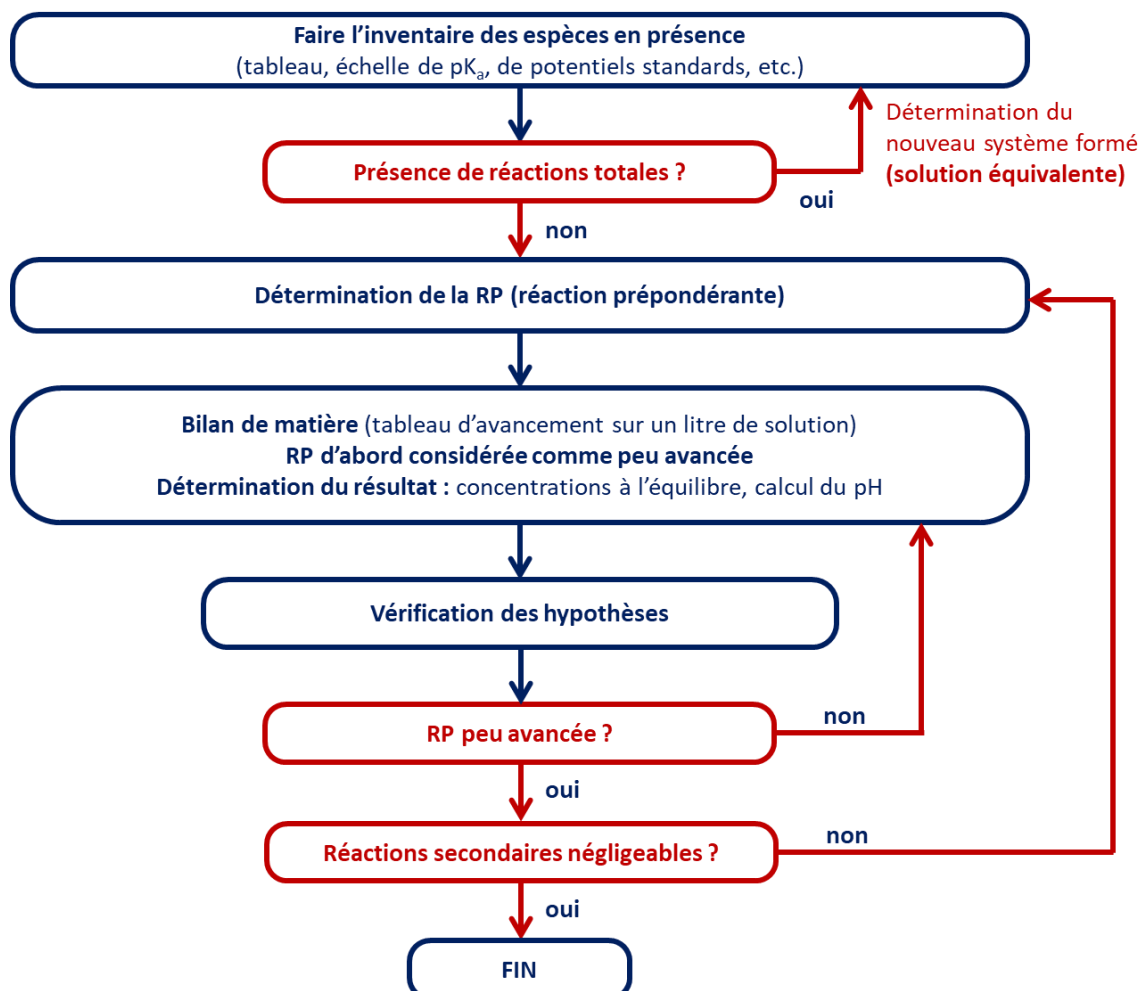
La méthode de la réaction prépondérante est une méthode efficace et élégante : elle propose de trouver le plus simplement possible l'état final d'un système chimique en solution aqueuse, **de manière approchée mais avec une marge d'erreur raisonnable**.

Dans ses grandes lignes le principe de la méthode est le suivant : lorsqu'on mélange des réactifs en solution, de nombreuses réactions peuvent avoir lieu (simultanément, ou bien l'une après l'autre) ce qui fait qu'une fois l'équilibre atteint, le système chimique étudié a une composition très différente de la composition initiale. Pour déterminer de manière approchée cette composition, la méthode de la réaction prépondérante consiste à **ne prendre en compte que les réactions dont l'avancement est conséquent** (réactions prépondérantes) et à **négliger les autres réactions qui modifient très peu la composition du système**.

Voilà maintenant ce qui fait toute la puissance et l'originalité de cette méthode (et aussi ce qui peut déconcerter ceux qui commencent à l'utiliser – nous y reviendrons) : une fois le résultat déterminé, **il est possible de tester la validité des approximations**. Si elles sont jugées raisonnables, le résultat est conservé ! Sinon, on reprend les calculs en intégrant une réaction négligée auparavant (la réaction prépondérante parmi celles qui ont été négligées) ... et ainsi de suite jusqu'à parvenir à un résultat satisfaisant (toutes les approximations sont validées).

En aucun cas cette méthode ne prétend décrire la réalité de l'évolution de la solution entre l'instant $t=0$, date du mélange, et la date de l'équilibre. L'ordre proposé pour les réactions supposées avoir lieu dans la méthode, n'est qu'un artifice, un modèle.

La marche à suivre



1. Inventaire des espèces en présence

Il y a plusieurs outils possibles pour réaliser cet inventaire. Dans le cas des réactions acido-basiques, il est intéressant de comparer la force acide-base des espèces mises en solution :

- Méthode rapide et lisible : tableau à deux colonnes.
On fait la liste des espèces mises en solution et on écrit à côté la valeur de pK_a associée.
Le tableau étant vite écrit, on peut le refaire à chaque étape
- Méthode visuelle : axe de pK_a (dans le cas des acides et des bases)
L'avantage est de visualiser plus rapidement les réactions possibles et celles qui auront les plus grandes constantes d'équilibre. Mais si les réactifs sont nombreux, l'axe peut vite devenir illisible au fil des étapes.

2. Réactions totales

L'avancement de ces réactions est connu : il est imposé par le réactif en défaut. On peut donc rapidement déterminer la composition de l'état « initial » équivalent (fictif) obtenu lorsque toutes les réactions totales ont eu lieu. C'est ensuite à partir de ce système que l'on commencera le raisonnement et la méthode de la RP proprement dite.

3. Réaction prépondérante

Une fois que toutes les réactions totales ont eu lieu, les réactions restantes ont des avancements plus faibles. Les ordres de grandeurs très différents qui interviennent en chimie pour les constantes d'équilibre font que très souvent une seule de ces réactions modifie notablement la composition initiale : c'est la **réaction prépondérante** (RP).

La réaction prépondérante est celle qui fait intervenir des réactifs majoritaires et dont la constante d'équilibre est la plus grande.

4. Calcul effectif

On le réalise à partir d'un bilan de matière sur la RP (tableau d'avancement, le plus souvent volumique pour manipuler directement des concentrations). Le calcul se fait avec la constante d'équilibre et les concentrations à l'état d'équilibre (état final).

Remarque : S'il y a possibilité de formation d'un précipité, une hypothèse supplémentaire est nécessaire (par exemple : pas de précipité à l'équilibre).

On peut souvent lorsque les concentrations ne sont pas trop petites faire l'hypothèse que la R.P est peu avancée (on néglige dans ce cas son avancement devant les concentrations introduites). Ce sera alors la première hypothèse à vérifier.

5. Vérification des hypothèses

C'est une étape essentielle : sans elle, toute la méthode s'effondre. Il ne suffit pas de faire des approximations et d'indiquer un résultat ... il faut valider ce résultat pour savoir s'il est satisfaisant ou s'il doit être corrigé en revoyant certaines hypothèses.

On pourrait penser qu'il y a là un raisonnement circulaire qui viole les règles de la logique : si on présuppose l'hypothèse, n'est-il pas naturel de « retomber dessus » à la fin du raisonnement ? A cela on peut répondre deux choses :

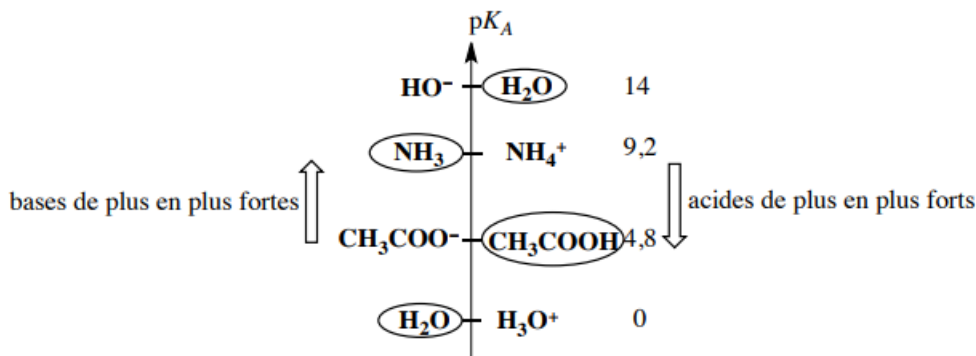
- D'abord, les hypothèses de départ sont fréquemment falsifiées par le résultat final : il n'y a donc pas de circularité (le résultat final peut être en contradiction avec l'hypothèse initiale)
- D'un point de vue plus fondamental : la méthode de la RP est fondée sur l'unicité de l'équilibre : un seul état, un seul ensemble de concentrations définit l'état d'équilibre. Si on en trouve un qui fonctionne, c'est le bon !

Un exemple simple

Un mélange d'acide éthanóïque CH_3COOH (concentration initiale dans le milieu $c_{0,1} = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et d'ammoniac NH_3 (concentration initiale dans le milieu $c_{0,2} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est réalisé. Déterminer la composition de l'état final, ainsi que le pH. **Données** : $\text{p}K_A (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$; $\text{p}K_A (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

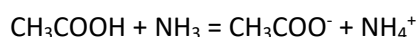
1. Inventaire des espèces en présence

On fait ici le bilan sur un axe des $\text{p}K_A$ en entourant les espèces initialement présentes :



2. Réactions totales

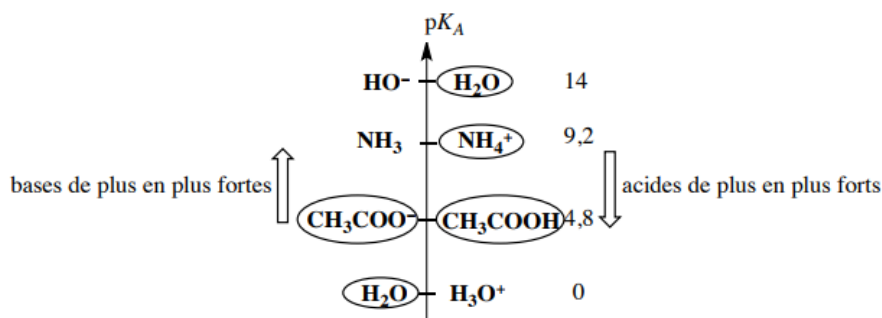
La seule réaction quantitative possible est la suivante :



La constante d'équilibre associée à cette transformation est $K = 10^{9,2-4,8} = 10^{4,4} > 10^4$; il s'agit donc d'une réaction totale. On peut réaliser un tableau d'avancement volumique pour déterminer la solution équivalente au terme de cette réaction, c'est-à-dire quand le réactif limitant (l'ammoniac) sera entièrement consommé :

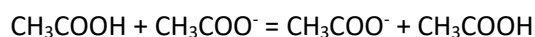
Réaction	CH_3COOH	+	NH_3	=	CH_3COO^-	+	NH_4^+
Etat initial	0,2		0,1		ε		ε
Etat final	0,1		ε		0,1		0,1

On se retrouve avec une nouvelle solution initiale, qui est la solution équivalente à celle qui a été définie par l'exercice. L'inventaire des espèces est encore réalisé :



3. Réactions prépondérantes

L'équilibre dont la constante est la plus forte, et dont les réactifs sont majoritaires est celui qui engage la base la plus forte avec l'acide le plus fort :



La constante d'équilibre vaut $K = 1$. Cet équilibre ne modifie pas la composition du système, on n'a donc pas à faire d'hypothèse sur son avancement : le résultat sera le même, la composition ne change pas !

L'hypothèse à retenir est que l'on peut négliger, pour le calcul de pH, les réactions secondaires suivantes :

Réaction	Constante d'équilibre K
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$	$10^{-4,4}$
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ($\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$)	$10^{-4,8}$
$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ ($\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$)	$10^{-9,2}$
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^-$ ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$)	$10^{-9,2}$
$2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$ ($\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HO}^-$)	10^{-14}

4. Calcul effectif

Ici il est inutile de faire un tableau d'avancement puisque la RP considérée ne modifie pas la composition du système : elle reste celle de la solution équivalente obtenue au 2. Par conséquent la composition à l'équilibre est celle donnée par le tableau d'avancement obtenu au 2.

Pour le pH, il suffit de constater que les espèces CH_3COOH et CH_3COO^- sont présentes en même concentration dans la solution équivalente ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). On peut alors écrire l'expression du K_a du couple :

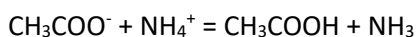
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \times [\text{H}_{aq}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}} = [\text{H}_{aq}^+]_{eq}$$

On a alors $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,8$

C'est un résultat bien connu : le mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée permet d'obtenir une solution tampon de $\text{pH}=\text{p}K_a$.

5. Vérification des hypothèses

La première réaction négligée est la suivante :



Nous considérerons que s'il on peut la négliger, les réactions suivantes pourront l'être (cela implique que nous nous basons uniquement sur les constantes d'équilibres, mais la réaction considérée implique des composés largement majoritaires dans le milieu).

Si cette réaction doit être prise en compte cela signifie que la consommation des ions CH_3COO^- pour produire CH_3COOH ne permet plus d'écrire $\text{pH} = \text{p}K_a$. On aurait en effet :

$$K_a = \frac{(0,1 - x) \times [\text{H}_{aq}^+]_{eq}}{(0,1 + x)}$$

Où x correspond à l'avancement volumique de la réaction secondaire :

Réaction	CH_3COO^-	+	NH_4^+	=	CH_3COOH	+	NH_3
Etat initial	0,1		ε		0,1		0,1
Etat final	$0,1 - x$		ε'		$0,1 + x$		$0,1 + x$

La valeur de l'avancement est forcément négligeable devant 0,1 pour deux raisons :

- Le réactif NH_4^+ est le réactif limitant. Or celui-ci est ultraminoritaire, et sa concentration est donc négligeable devant celle des autres espèces en présence. Cela impose que $x \ll 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- On peut également, compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre, supposer que de toutes façons il s'agit d'une réaction très peu avancée, donc que l'avancement volumique est négligeable devant les concentrations initiales des réactifs, donc en particulier l'acétate : $x \ll 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

La première réaction secondaire est donc négligeable, ce qui confirme notre résultat.