La réaction prépondérante
ou: LE pH SANS PEINE

"L'une des difficultés majeures alors rencontrées dans les calculs de pH est relative à la recherche d'approximations… On peut simplifier ce problème en recherchant une réaction a priori prépondérante"

Cette très bonne idée présentée par P. Mark dans un B.U.P. des années 60 semble avoir été peu remarquée alors que la

bataille BRÖNSTED ARRHENIUS faisait rage. Aujourd'hui encore, nous assistons à la déroute de nos élèves face à une série d'égalités issues de la conservation de la matière et de la charge (électro-neutralité) ou des protons (échange protonique). Les calculatrices actuelles permettent de résoudre ces systèmes jusqu'à la X ^{ieme} décimale, mais on y perd souvent le sens chimique du problème.

Nous proposons ici une méthode qui permet d'estimer rapidement et correctement la composition d'une solution aqueuse.

I QUELQUES RAPPELS

1) L'activité

En toute rigueur, pH = -log($a_{H_3O^+}$) . Pour les concentration inférieures à 0,01 mol.L^{-1}, on assimilera toujours, activités et concentrations. Cependant on peut être amené à justifier cette approximation (voir exercice sur les activités ultérieurement).

2) Précisions de mesure

Un pH-mètre (de classe moyenne utilisé en T.P. au lycée) n'est fiable qu'à 0,05 unité de pH prés. Il sera donc inutile, en exercices, de donner un résultat comme 4,92 (on donnera 4,9) ou 4,94 (on donnera 4,95). Un calcul rapide peu vous montrer qu'entre un pH de 0,95 et 1,05, l'écart sur la concentration en ion hydronium est de 11%.

Voilà pourquoi on considère une espèce en quantité négligeable par rapport a une autre quand celle ci est 10 fois moins pressente que celle avec qui on la compare

3°) La définition du Ka

Le Ka est la constante d'un équilibre conventionnel soit AH/A$^-$ le couple acide base, la constante d'acidité est définie par loi d'action de masse appliquée a la réaction:

$$AH + H_2O = A^- + H_3O^+ \qquad Ka = \frac{a_{A^-}.a_{H_3O^+}}{a_{AH}.a_{H_2O}}$$

avec l'activité de l'eau égale à 1 et la remarque 1°) adoptée il vient : $Ka = \frac{[A^-].[H_3O^+]}{[AH].C°}$ Avec C° la concentration standard égale à 1 mol.L^{-1}, il est habituel d'oublier C° cela peut être désastreux en cas de changement d'unités.

On peut s'intéresser à deux couples particuliers et leur appliquer la définition du Ka:

a. H_3O^+ / H_2O

le pKa de ce couple vaut 0

b. H_2O / OH^-

le pKa de ce couple vaut 14

4°) Formules classiques

L'utilisation des formules classiques vues les années antérieures est déconseillée si vous ne savez pas dans quels cas elles sont utilisables et quelles sont les approximations qui ont été faites pour aboutir à ces formules.

Cependant elles s'avèrent utiles a l'oral quand on se trouve incapable de donner un résultat faute de calculatrice.

Il y en a finalement peu: *à retrouver dans la littérature.*

pH pour un acide fortement dissocié : ……

pH pour un acide faiblement dissocié : ……..

Comment faire le même travail pour une base?

pH pour un mélange acide et base conjuguée (tampon):……

pH d'une solution d'ampholyte:…….

II DEFINITION DE LA REACTION PREPONDERANTE (RP).

Réaction dont les produits sont majoritaires devant ceux des autres réactions, en général celle dont la constante d'équilibre est la plus élevée.

Appliquons cette définition à un exemple de réactions acide base.

1. Solution d'acide acétique K1, C

Deux réactions:

(1) $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$ $K_1 = 10^{-4,8}$

(e) $2\ H_2O = OH^- + H_3O^+$ $Ke = 10^{-14}$

En comparant les constantes d'équilibre, la réaction prépondérante est apparemment la réaction (1). La réaction (e) est appelée réaction négligeable (il peut y en avoir d'autres dans ce cas la réaction négligeable est celle qui l'est le moins).

Le travail logique devient donc celui naturel de ne considérer que la réaction (1). Elle fixe les concentrations de toutes les espèces en solution. Bien sur il conviendra de bien vérifier que la réaction négligeable l'est effectivement..

Réalisons un tableau de variation en concentration:

	$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$			
EI	C	Excès	0	0
EF	C-h	Excès	h	h

La résolution avec ou sans formule de $Ka = \frac{h^2}{(C-h).C°}$ est simple.

Attention si vous utilisez des formules du (I 4°) il faudra justifier leurs validités.

Mais il faut vérifier que la réaction négligeable l'est bien.

Donc il faut que la quantité de H_3O^+ apporté par (1) soit au moins dix fois supérieure a la quantité de H_3O^+ apporté par (e). Cette vérification est simplissime puisque la quantité de H_3O^+ apporté par (1) est donnée par le $pH = 10^{-pH}$ et la quantité de H_3O^+ apporté par (e) est égale a celles des OH^- soit 10^{14-pH}.

a. La réaction négligeable l'est bien

C'est fini

b. Le réaction négligeable ne l'est pas

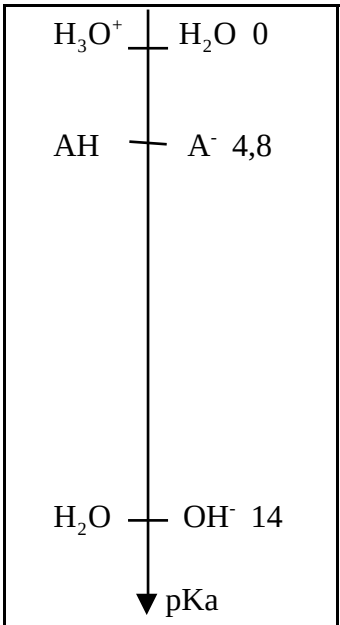
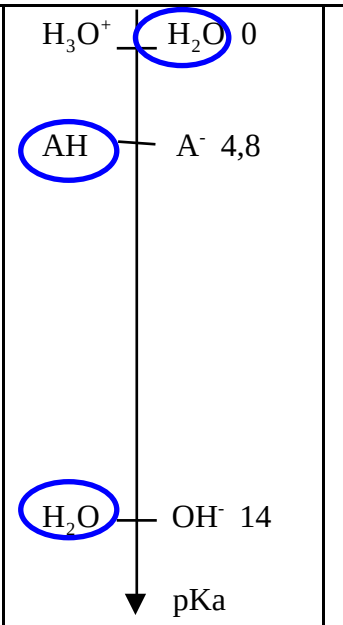
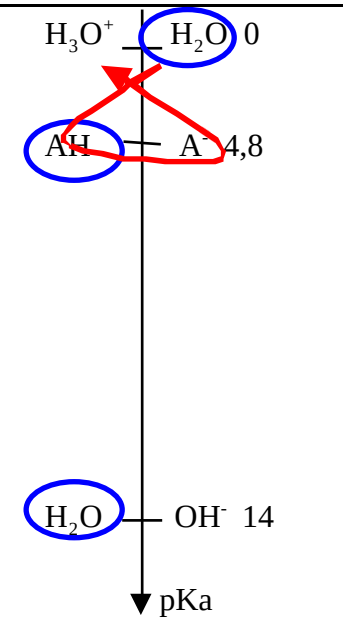
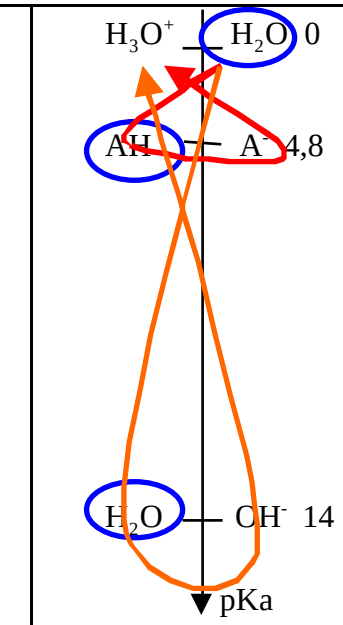
Il y a une réaction prépondérante secondaire, il faut faire un tableau de variation avec deux réactions. Ici il n'y a plus de réaction négligeable à cause de la simplicité du problème.

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+	OH^-
EI	C	0	0	0
(1)	-x	x	x	
(e)			w	w
EF	C-x		x+w	w

Il suffit de résoudre deux équations à deux inconnues x et w, n'oublions pas que nous sommes en chimie et pas en MATH, donc on se rappelle que x et w sont proches de 10^{-7} $mol.L^{-1}$, qu'il y a peut être donc une approximation possible sur C-x.

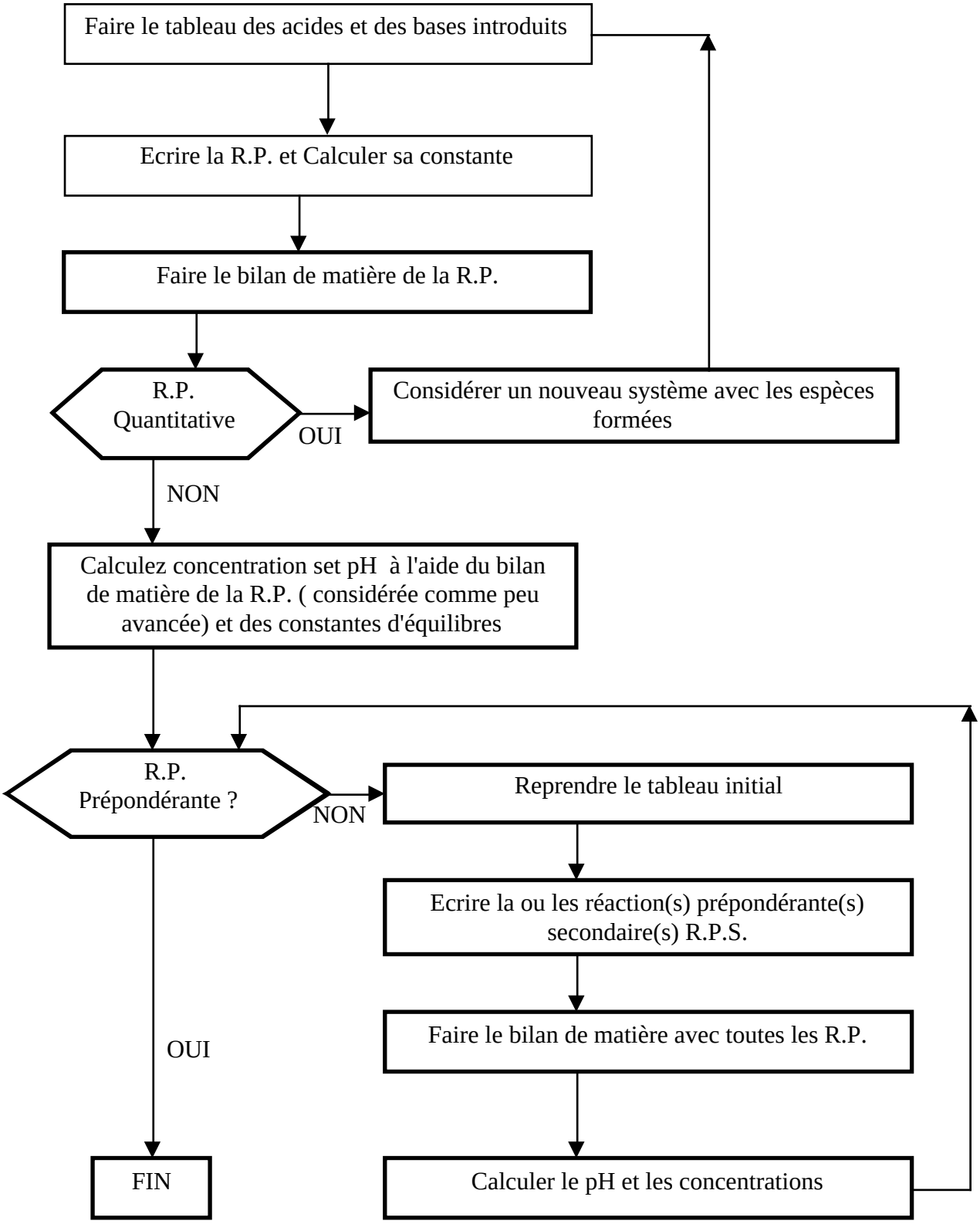
2. Recherche "graphique" des réactions acide bases et de leurs constantes.

Le système chimique précédent peut être visualiser à l'aide d'un axe en pKa.

			
On place les différents couples sur l'axe des pka l'acide le plus fort est en haut a gauche, la base la plus forte en bas à droite	On repère les espèces présentes	Avec la règle du gamma on devine la RP : c'est l'acide le plus fort sur la base la plus forte**. L'écriture du gamma est inverse : La réaction est limitée, il y a 4,8 degrés de pka. La constante de l'équilibre est donc $10^{-4,8}$**	Avec la règle du gamma on devine la réaction négligeable. L'écriture du gamma est inverse (bien sur) la réaction est limitée, il y a 14 degrés de pka. La constante de l'équilibre est donc 10^{-14}

Ici les équilibres mis en jeu et leurs constantes étaient faciles à trouver, le principe devient intéressant dès que des réactions quantitatives (gamma dans le bon sens) interviennent. Il suffit de répéter l'étape 2 avec les espèces effectivement présentes (Le bilan de matière évolue) jusqu'à aboutir à l'apparition d'une RP qui sera limitée. Les reactions négligeables et leurs constantes d'équilibre se repèrent très facilement. Le travail peut alors commencer. On remarquera que seules les constantes d'équilibre réellement mises en jeu interviennent leur nom Ka, Kb, Ke ou autre importe peu.

Résumé



Avec la technique de la RP, on mène le calcul de façon logique en sachant ce qu'on néglige et pourquoi. Il y a tres peu de calcul, par contre, il existe une réelle réflexion qui peut s'appliquer à de nombreux équilibres.