

La réaction prépondérante

ou : LE pH SANS PEINE

par Brigitte PROUST,
Lycée Louis-le-Grand, Paris

et Marc HEERDT,
Institut Sainte-Geneviève, Versailles.

« L'une des difficultés majeures 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. MARCK dans un B.U.P. des années 60 [1] semble avoir été peu remarquée alors que la bataille BRÖNSTED-ARRHÉNIUS 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 (électroneutralité) ou des protons (échange protonique). Les calculatrices actuelles permettent de résoudre ces systèmes jusqu'à la X^e 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.

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 quelques exemples de réactions acide-base.

EXEMPLES DE REACTIONS ACIDE - BASE.

1. Solution d'acide acétique (K_1 , C).

Deux réactions :

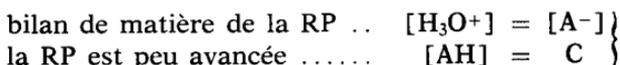


Le simple bilan de matière de ces deux réactions permet d'écrire :



On reconnaît la très classique équation d'électroneutralité.

On voit que (1) est RP ; alors la solution est immédiate :

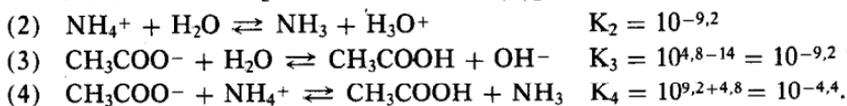


$$\dots K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\text{C}} \rightarrow \text{pH} = 1/2 \text{p}(\text{K}_1 \text{C}).$$

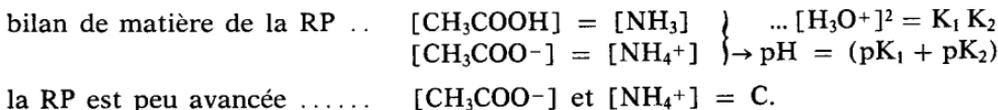
Ceci est vrai tant que $[\text{OH}^-] \ll [\text{A}^-]$. Il est donc nécessaire de *calculer les concentrations de toutes les espèces* à l'aide du bilan de matière et des constantes d'équilibre afin de savoir si la RP est vraiment prépondérante.

2. Solution d'acétate d'ammonium (K_1 , K_2 , C).

Trois réactions [outre la réaction (e)] :



(4) est RP ; on remarque que c'est la réaction entre l'acide le plus fort introduit et la base la plus forte introduite :



Ceci est vrai tant que les réactions (2) et (3) sont négligeables, c'est-à-dire tant que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{NH}_3]$ et $[\text{OH}^-] \ll [\text{CH}_3\text{COOH}]$. Là encore, le calcul final des concentrations permettra de tester l'hypothèse de départ.

Comme dans le premier exemple, mathématiquement la résolution n'a pas changé, mais le sens chimique des approximations est conservé.

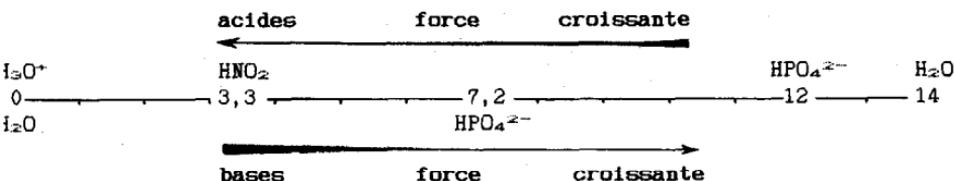
3. Présentation d'un organigramme pour calculer le pH d'un mélange quelconque.

Dans ces deux exemples simples et classiques, nous avons souligné les étapes essentielles du raisonnement qui ont conduit à l'élaboration de l'organigramme ci-après, qui permet de résoudre les mélanges les plus complexes. Nous allons l'illustrer avec deux autres exemples.

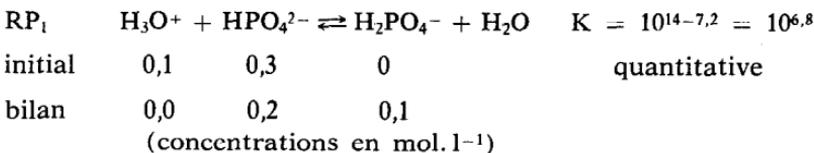
3.1. HCl 0,2 + Na₂HPO₄ 0,3 + HNO₂ 0,1

(où les nombres indiquent le nombre de moles introduites dans un litre).

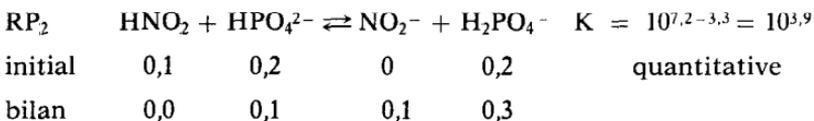
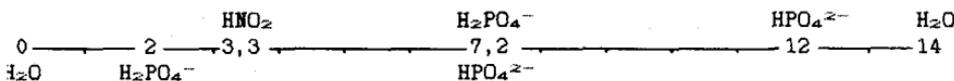
* On fait d'abord le schéma des acides et bases introduits en les classant par exemple comme ci-dessous :



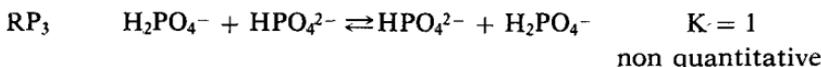
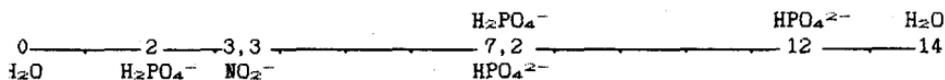
On écrit ensuite la réaction qui semble prépondérante selon la définition :



La réaction étant quantitative, on doit considérer un nouveau système :



Nouveau système :

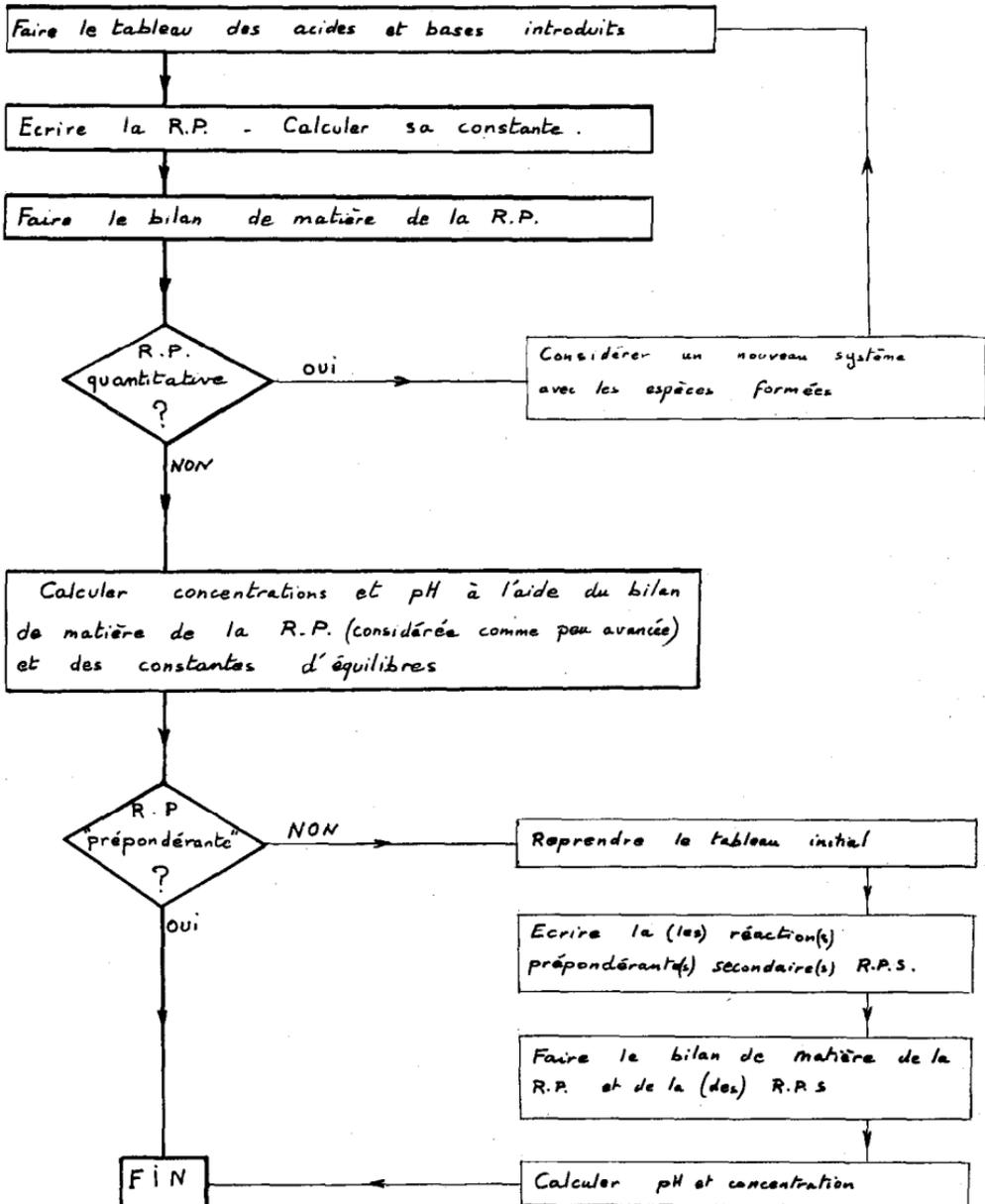


Le bilan ne change pas, reste à calculer le pH :

pH = 7,20 + log [HPO₄²⁻]/[H₂PO₄⁻] → 6,72

[H₃PO₄] = 5,7 · 10⁻⁶ [PO₄³⁻] = 5,2 · 10⁻⁷ [HNO₂] = 3,8 · 10⁻⁵
 (en mol.l⁻¹).

Calculs de pH

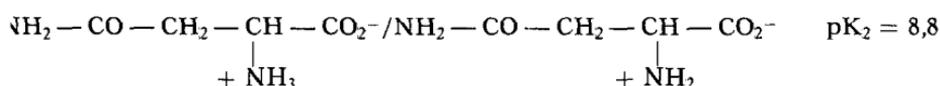
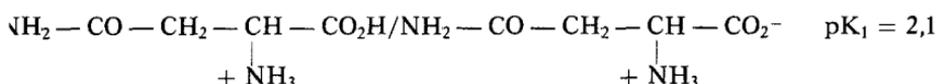


RP₃ est bien prépondérante devant les réactions de NO₂⁻, H₂PO₄⁻ et HPO₄²⁻ avec l'eau (le calcul complémentaire des concentrations est souvent superflu quand on est comme ici bien au-delà des pK_a).

Dans cet exemple, la première boucle a été décrite deux fois. Plus généralement, on voit qu'après un certain nombre de tours, on retombera toujours sur un des six mélanges que nous connaissons bien soit : un acide faible, une base faible, deux acides faibles, un acide et une base d'un même couple ou un acide et une base de deux couples distincts.

L'analyse pourrait s'arrêter là mais il est des exemples plus « limite » où la dernière réaction non quantitative que l'on croit prépondérante ne l'est pas, cette mauvaise surprise n'apparaît qu'après le bilan final. Ceci a conduit à affiner l'organigramme en élaborant une deuxième boucle et en introduisant la notion de réaction prépondérante secondaire (RPS). C'est ce qu'illustre l'exemple suivant.

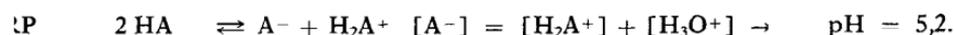
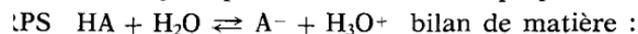
3.2. Solution d'asparagine 0,01.



c'est une solution d'acide aminé, ampholyte, le cas est semblable à celui de l'acétate d'ammonium :

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) \rightarrow 5,45 \quad [\text{HA}] = 10^{-2} \quad [\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-] = 10^{-5,35}$$

ces dernières concentrations ne sont pas négligeables devant [H₃O⁺], on doit donc tenir compte de la réaction qui produit des ions H₃O⁺ qui sera la réaction « prépondérante secondaire » :



La correction n'est pas négligeable.

CONCLUSION.

Nous employons cette méthode depuis plusieurs années avec un grand succès. L'outil ici présenté permet aux élèves d'aborder tous les autres types de solutions (précipitation, complexation, oxydoréduction) avec beaucoup plus d'assurance. La recherche systématique de la RP et son simple bilan de matière permettent

en effet d'y voir bien plus clair et partant, de développer le « sens chimique » de nos étudiants.

L'arrivée de l'ordinateur dans les lycées nous conduirait à penser que le calcul de pH est désormais dépassé. En faisant ici part de notre expérience de pédagogues, nous voulons dire qu'il existe une autre manière de l'enseigner, et vous engager à l'essayer pour vous convaincre de... l'adopter.

Nous tenons à remercier tous les collègues et plus particulièrement les professeurs de chimie enseignant en math spé P, P' pour les fructueux échanges et encouragements qui ont permis à ce travail de voir le jour.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. MARCK. — « *Acides et bases en solution aqueuse d'après la conception de Brönsted* ». B.U.P. janvier - février 1963.