

2 Méthode de la réaction prépondérante

Pour déterminer l'**état d'équilibre** (état final) d'une solution aqueuse en partant des conditions initiales, nous avons accès à différentes équations :

- Chaque réaction est caractérisée par une **constante d'équilibre**.
- La solution électriquement neutre initialement reste électriquement neutre à l'équilibre : c'est la **conservation de la charge**.
- La matière introduite initialement se retrouve à l'équilibre sous une ou plusieurs forme acido-basiques : c'est la **conservation de la matière**.

Résoudre mathématiquement ce système d'équations est très difficile et nécessite des logiciels à forte capacité de calcul. Néanmoins, on peut déterminer l'équilibre de façon satisfaisante, en ne tenant pas compte des phénomènes négligeables : c'est la **méthode de la réaction prépondérante** (RP).

2.1 Réaction prépondérante, solution équivalente et équilibre de contrôle

Réaction prépondérante : c'est la réaction qui modifie le plus significativement le système, c'est à dire celle qui possède le plus grand **avancement**. En pratique, c'est la **réaction qui a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte**.

Réaction prépondérante et équilibre de contrôle : on distingue deux types de réactions prépondérante : les **réactions prépondérantes quantitatives** (RPQ) dont la constante d'équilibre K^0 est supérieure à 1, et les réactions prépondérantes dont la constante d'équilibre K^0 est inférieure à 1 et que l'on appelle **équilibres de contrôle** (EC). En effet, une RPQ est généralement favorable à la formation des produits, tandis que l'EC est généralement favorable à la formation des réactifs.

Solution équivalente : le but de la méthode de la réaction prépondérante est, partant d'un système initial complexe, de se ramener à un système plus simple de même état final. Toute solution conduisant au même état d'équilibre que la solution initiale réelle est qualifiée de **solution équivalente** au système initial.

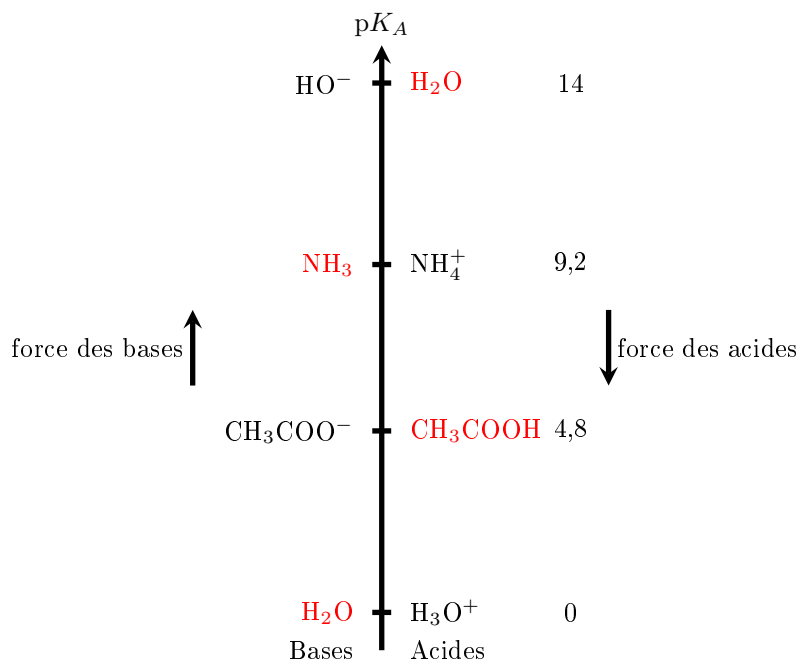
2.2 Mise en œuvre de la méthode

Pour déterminer l'état d'équilibre d'une solution aqueuse, on procède par étapes, de la manière suivantes :

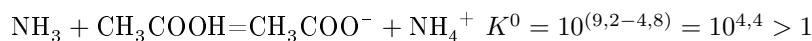
1. Déterminer l'état initial : réaliser le bilan des espèces introduites, en supposant chaque espèce initialement non dissociée. Placer chaque couple acido-basique sur une échelle d'acidité et mettre en évidence les espèces initialement introduites. Attention à ne pas oublier les couples de l'eau H_2O .
2. Proposer une première **réaction prépondérante** : réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte. Imaginons qu'il s'agit d'une **réaction prépondérante quantitative** ($K^0 > 1$), **cette réaction est considérée comme totale, aboutissant à la disparition complète du réactif limitant**. Un nouveau système chimique apparaît : il s'agit d'une **solution équivalente**.
3. Cette solution équivalente est le nouvel état initial du système, et on recherche à nouveau une **réaction prépondérante quantitative** aboutissant à une nouvelle **solution équivalente**. On répète ces étapes jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction prépondérante quantitative.
4. Lorsqu'il n'y a plus de réactions prépondérantes quantitatives, on détermine l'**équilibre de contrôle** ($K^0 < 1$). **Cette réaction détermine l'état d'équilibre du système**. Il suffit de réaliser un tableau d'avancement et de calculer l'avancement volumique x de cette réaction en utilisant sa constante d'équilibre pour déterminer l'état final.

Exemple : Un mélange d'acide éthanoïque CH_3COOH ($c_{0,1} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'ammoniac NH_3 ($c_{0,2} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est réalisé. On donne : $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $\text{p}K_A(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+) = 9,2$.

- On réalise le bilan des espèces dans l'état initial :

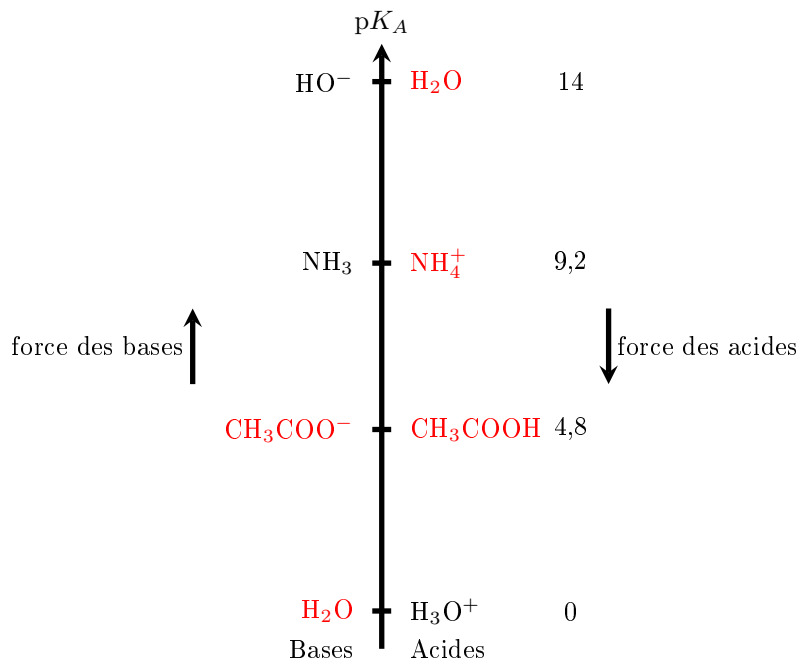


- On détermine la première réaction prépondérante quantitative entre la base la plus forte et l'acide le plus fort :

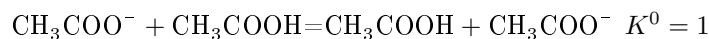


La réaction est **totale**, on détermine la solution équivalente en consommant totalement le réactif limitant (NH_3 ici) : on obtient une **solution équivalente** contenant de l'acide éthanoïque CH_3COOH ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), l'ion éthanoate CH_3COO^- ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et l'ion ammonium NH_4^+ ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

- On réalise le bilan des espèces dans cette première solution équivalente :



- Il n'y a plus de réaction prépondérante quantitative. On détermine l'**équilibre de contrôle** en faisant réagir la base la plus forte avec l'acide le plus fort :



Cet équilibre de contrôle ne modifie pas l'état de la solution équivalente précédente. L'état d'équilibre de la solution aqueuse est donc : $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-] = [NH_4^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.