

## Cours S2 A.3 : Diagrammes de prédominance et de distribution

### Diagrammes de prédominance

#### Définitions

Pour un couple acide / base (HA/ A<sup>-</sup>) :

- si [HA]<sub>eq</sub> > [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub>, on dit que HA prédomine sur A<sup>-</sup> ou que HA est l'espèce prédominante
- si [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> > [HA]<sub>eq</sub>, on dit que A<sup>-</sup> prédomine sur HA ou que A<sup>-</sup> est l'espèce prédominante ;
- si [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> = [HA]<sub>eq</sub>, on est à la frontière des domaines de prédominance, aucune espèce ne prédomine.

#### Acide FORT ou base FORTE dans l'eau

Par définition leur réaction est totale avec l'eau, les acides FORTS ou les bases FORTES ne peuvent pas exister dans l'eau et donc ne peuvent **jamais** prédominer sur leur espèce conjuguée respective quel que soit le pH.

#### Acide indifférent ou base indifférente dans l'eau

Par définition leur réaction est nulle avec l'eau, les acides indifférents ou les bases indifférentes prédominent **toujours** sur leur espèce conjuguée respective quel que soit le pH.

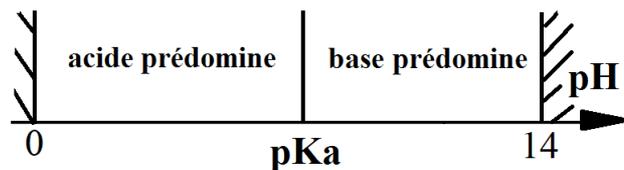
#### Acide faible ou base faible dans l'eau

Leur réaction avec l'eau est équilibrée et leur avancement dépend du pH :

$$\text{pour un couple acide / base faibles (HA/ A}^{-}\text{)} : K_a = \frac{\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ}\right)\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ}\right)}{\left(\frac{[\text{HA}]_{\text{eq}}}{C^\circ}\right)} \Leftrightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}\right)$$

- si pH = pK<sub>a</sub> ⇔ [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> = [HA]<sub>eq</sub> ; on est à la frontière des domaines de prédominance ;
- si pH < pK<sub>a</sub> ⇔ [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> < [HA]<sub>eq</sub>, HA est prédominant ;
- si pH > pK<sub>a</sub> ⇔ [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> > [HA]<sub>eq</sub>, A<sup>-</sup> est prédominante.

⇒ on obtient alors le diagramme de prédominance suivant :



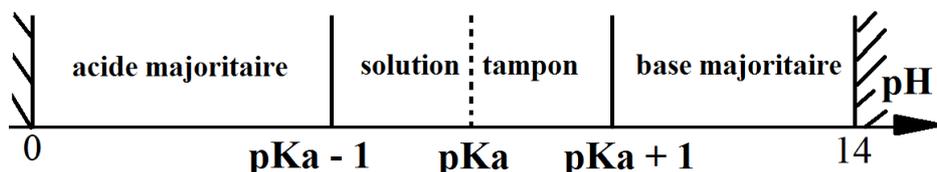
### Domaines de majorité

#### Définition

Une espèce est majoritaire si sa concentration est 10 fois plus grande que toutes les autres (solvant exclu).

#### Acide faible ou base faible dans l'eau

- si [HA]<sub>eq</sub> > 10 [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub>, on dit que HA est majoritaire ⇔ pH < pK<sub>a</sub> - 1 ;
- si [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> > 10 [HA]<sub>eq</sub>, on dit que A<sup>-</sup> est majoritaire ⇔ pH > pK<sub>a</sub> + 1 ;
- si pK<sub>a</sub> - 1 < pH < pK<sub>a</sub> + 1 ⇔ on a une solution TAMPON (aucune espèce majoritaire).



## Diagrammes de distribution

Le pH de la solution dépend de l'ensemble des espèces présentes, il constitue la variable et il caractérise la composition de la solution à l'équilibre.

L'écriture de la conservation de la matière pour le couple acide faible HA / base faible  $A^-$  donne :

$C = [A^-]_{eq} + [HA]_{eq}$  avec  $C$  = concentration globale (ou initiale) ;

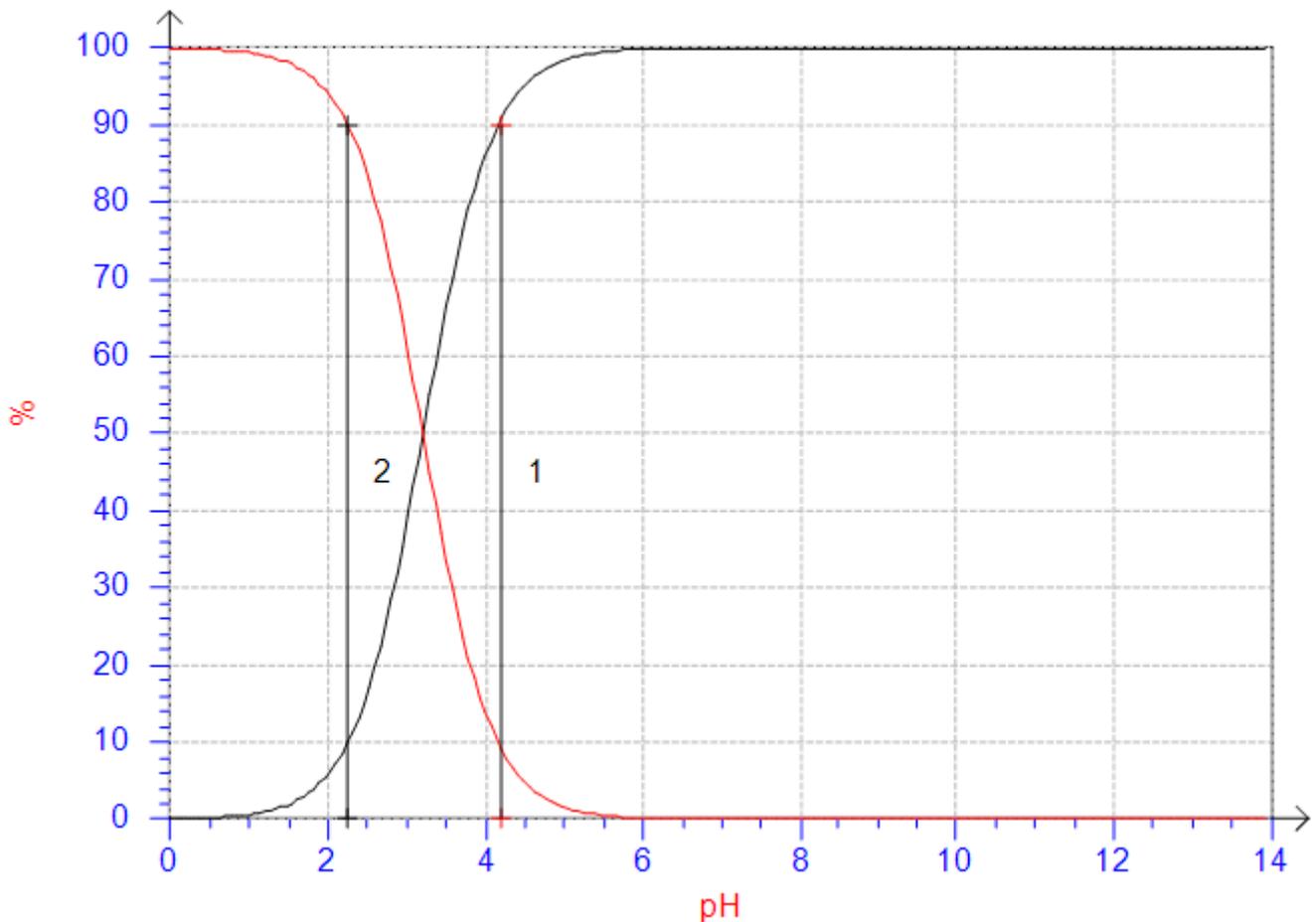
$$\text{Avec } K_a = \frac{h[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} = 10^{-pK_a}, \text{ il vient : } C = [HA]_{eq} \left( \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} + 1 \right) = [HA]_{eq} \left( \frac{K_a}{h} + 1 \right)$$

$$\text{Soit : } \frac{[HA]_{eq}}{C} = \frac{h}{K_a + h} = \frac{(\% HA)}{100} \text{ et } \frac{[A^-]_{eq}}{C} = \frac{K_a}{K_a + h} = \frac{(\% A^-)}{100}$$

En faisant effectuer le calcul et le tracé par un ordinateur, on obtient le diagramme de distribution où on retrouve d'une manière quantitative les résultats du diagramme de prédominance :

**pour  $h = K_a \Leftrightarrow pH = pK_a$ , on a  $[A^-]_{eq} = C/2 = [HA]_{eq}$ .**

**Exemple :** couple acide / base faible :  $HNO_2 / NO_2^-$  de  $pK_a = 3,2$



- pour  $[HNO_2] = [NO_2^-] \Leftrightarrow pH = pK_a = 3,2 \Leftrightarrow$  c'est la frontière des domaines de prédominance.
- pour  $[HNO_2] > 10 [NO_2^-] \Leftrightarrow pH < pK_a - 1 = 2,2 \Rightarrow$  domaine de majorité de  $HNO_2$  pour  $[0 ; 2,2]$
- pour  $[NO_2^-] > 10 [HNO_2] \Leftrightarrow pH > pK_a + 1 = 4,2 \Rightarrow$  domaine de majorité de  $NO_2^-$  pour  $[4,2 ; 14,0]$
- $2,2 + pK_a - 1 < pH < pK_a + 1 = 4,2$  on définit le domaine de Henderson = solution TAMPON.