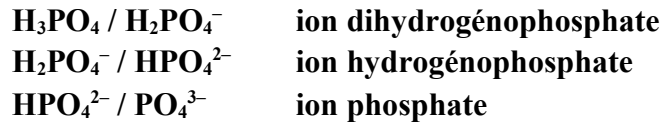


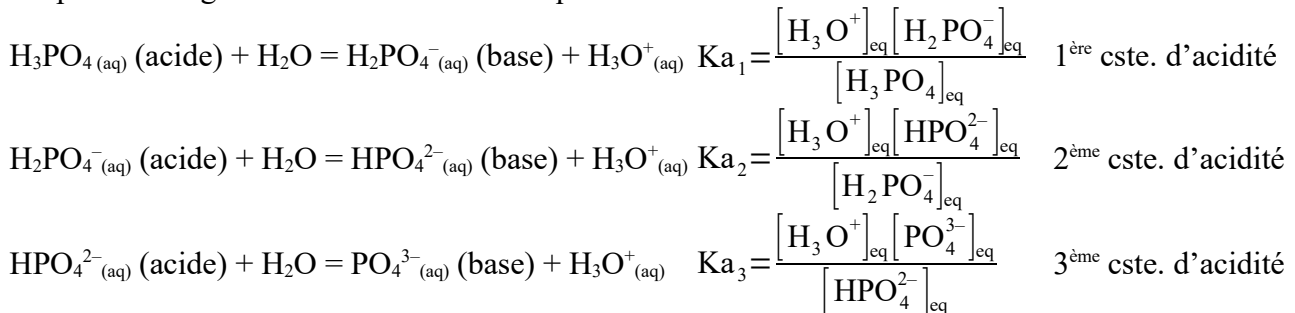
## Cours S2 A.7 : Les polyacides

### Constantes d'acidité successives d'un polyacide

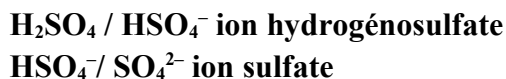
- Dans le cas des polyacides et des polybases, on est amené à définir des réactions successives avec l'eau et dans le cas des acidités faible des constantes successives d'acidité  $K_{a_i}$ .
- Par exemple, pour  $H_3PO_4$  (acide phosphorique) qui est un triacide faible, on définit trois couples successifs :



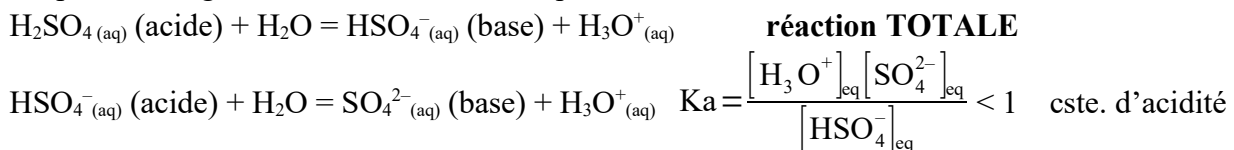
On peut envisager les réactions acido-basiques suivantes avec l'eau :



- On indice les constantes successives d'acidité dans l'ordre de la perte des protons. On observe expérimentalement :  $1 > K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3} \Leftrightarrow 0 < pK_{a_1} < pK_{a_2} < pK_{a_3}$  si on définit  $pK_{a_i} = -\log K_{a_i}$ . Cet ordre sera toujours vérifié quel que soit le polyacide.
- Il existe des cas particuliers, par exemple pour  $H_2SO_4$  (acide sulfurique) qui est un diacide dont la première acidité est FORTE dans l'eau alors que la seconde est faible. On définit deux couples successifs :



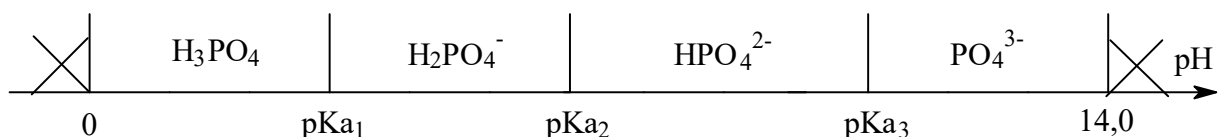
On peut envisager les réactions acido-basiques suivantes avec l'eau :



### Diagramme de prédominance

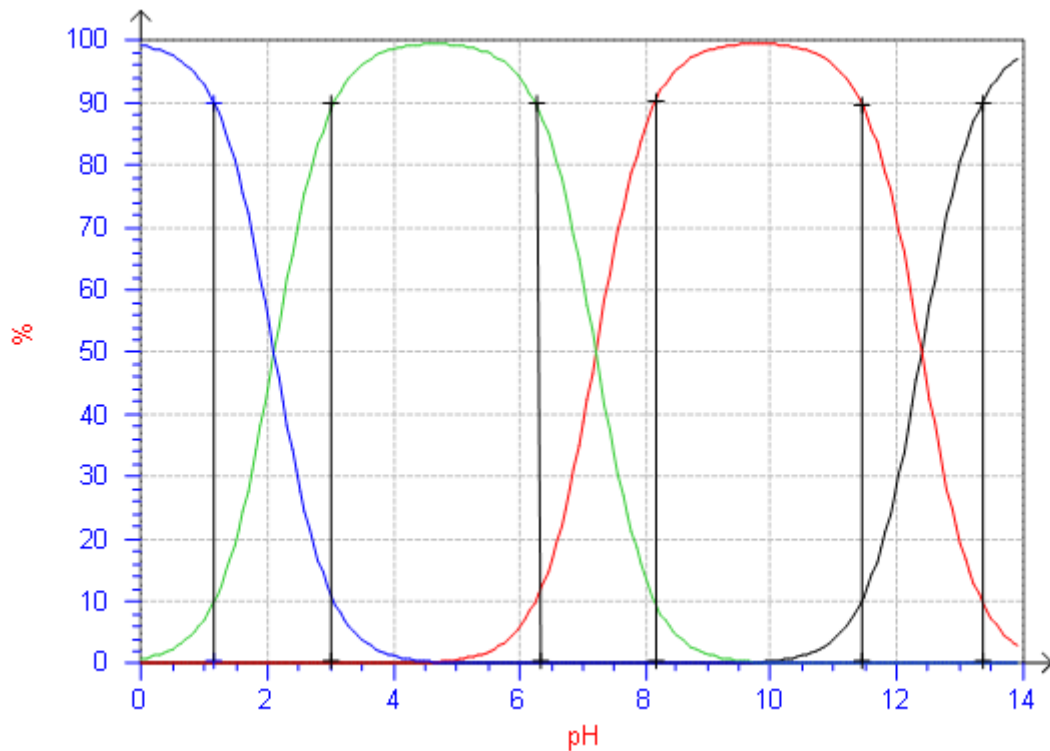
Dans le cas d'un polyacide faible  $H_nA$ , son DP se situe toujours le plus à gauche ( $0 < pH < pK_{a_1}$ ), celui de la polybase  $A^{n-}$  se situe le plus à droite ( $pK_{a_n} < pH < 14,0$ ) et ceux du ou des ampholytes entre deux  $pK_{a_i}$  successifs (par exemple pour  $H_{n-1}A^-$  il joue le rôle de base pour le premier couple, il prédomine pour  $pH > pK_{a_1}$  et il joue le rôle de l'acide pour le second couple, il prédomine pour  $pH < pK_{a_2}$  ; soit un domaine de prédominance compris entre  $pK_{a_1}$  et  $pK_{a_2}$ .)

**Exemple : diagramme de prédominance de  $H_3PO_4$  ( $pK_{a_1} = 2,1$  ;  $pK_{a_2} = 7,2$  ;  $pK_{a_3} = 12,4$ ) :**



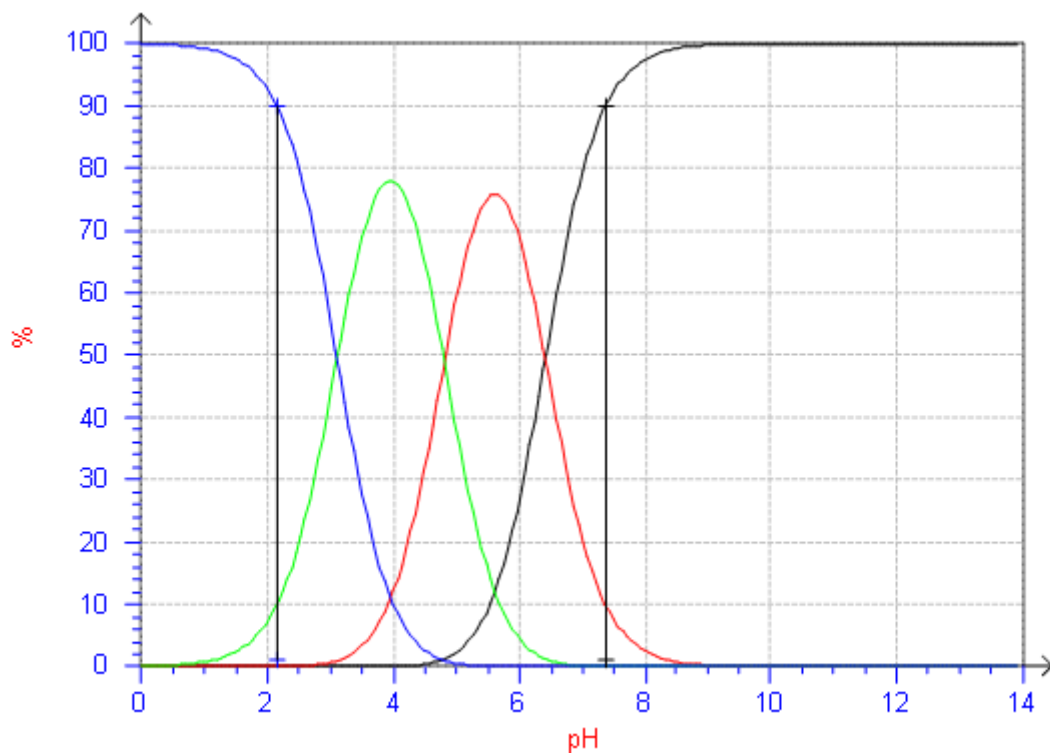
## Diagramme de distribution

Couples  $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$  de  $\text{pK}_{a1} = 2,1$  ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$   $\text{pK}_{a2} = 7,2$  ;  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$   $\text{pK}_{a3} = 12,4$ .



Ici les domaines de majorité sont  $[0 ; 1,1]$  pour  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ;  $[3,1 ; 6,2]$   $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ;  $[8,2 ; 11,4]$  pour  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $[13,4 ; 14,0]$  pour  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Couples  $\text{H}_3\text{A} / \text{H}_2\text{A}^-$  de  $\text{pK}_{a1} = 3,1$  ;  $\text{H}_2\text{A}^- / \text{HA}^{2-}$   $\text{pK}_{a2} = 4,8$  ;  $\text{HA}^{2-} / \text{A}^{3-}$   $\text{pK}_{a3} = 6,4$ .



Ici les domaines de majorité sont  $[0 ; 2,1]$  pour  $\text{H}_3\text{A}$  et  $[7,4 ; 14,0]$  pour  $\text{A}^{3-}$ .

Les deux autres espèces **ne sont jamais majoritaires**,  $(\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1}) = 1,7$  et  $(\text{pK}_{a3} - \text{pK}_{a2}) = 1,6$  sont inférieures à 2,0 ; par contre, elles ont un DP :  $[3,1 ; 4,8]$  pour  $\text{H}_2\text{A}^-$  et  $[4,8 ; 6,4]$  pour  $\text{HA}^{2-}$ .