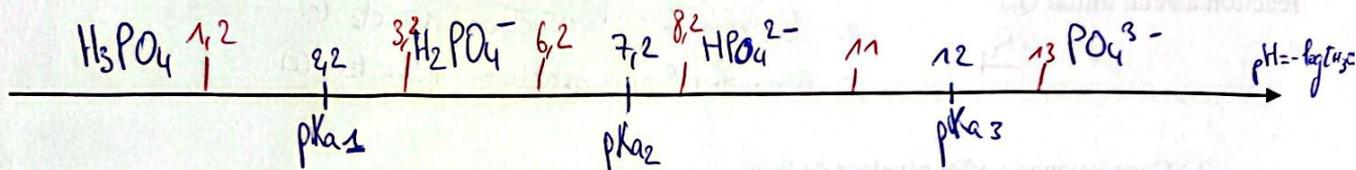
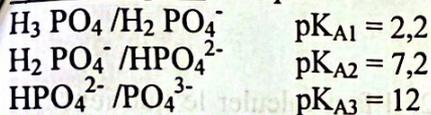


b) Les couples multiples

exemple : Polyacide Acide phosphorique  $H_3PO_4$  Triacide faible



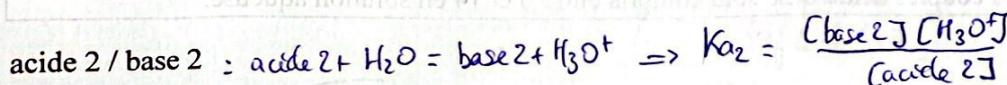
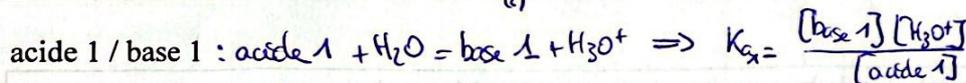
III Concurrence entre deux couples acide/base

1.) Principe

On met en solution acide 1 et base 2.

Réaction envisagée : acide 1 + base 2  $\rightleftharpoons$  base 1 + acide 2

$$K^o = \frac{[base\ 1][acide\ 2]}{[acide\ 1][base\ 2]}$$



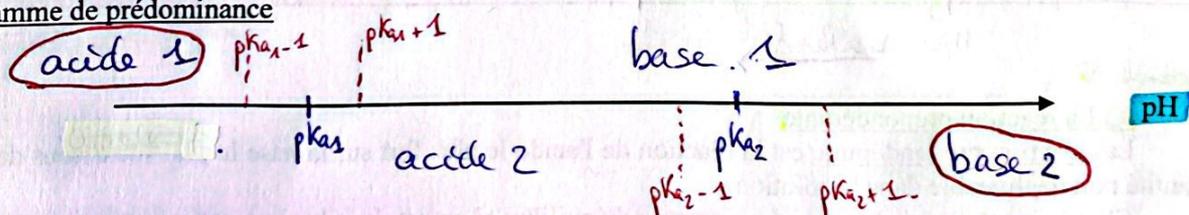
$$K^o = \frac{[base\ 1][H_3O^+]}{[acide\ 1]} \times \frac{[acide\ 2]}{[H_3O^+][base\ 2]} \Rightarrow K^o = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} \Rightarrow K^o = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

à savoir refaire : def  $K_a$  par  $acide + H_2O \rightarrow \dots$  ; def  $K^o$  ;  $K_{a1} = 10^{-pK_{a1}}$

1<sup>er</sup> cas:  $K^o > 1$  Réaction favorable sens 1.  $pK_{A2} > pK_{A1}$

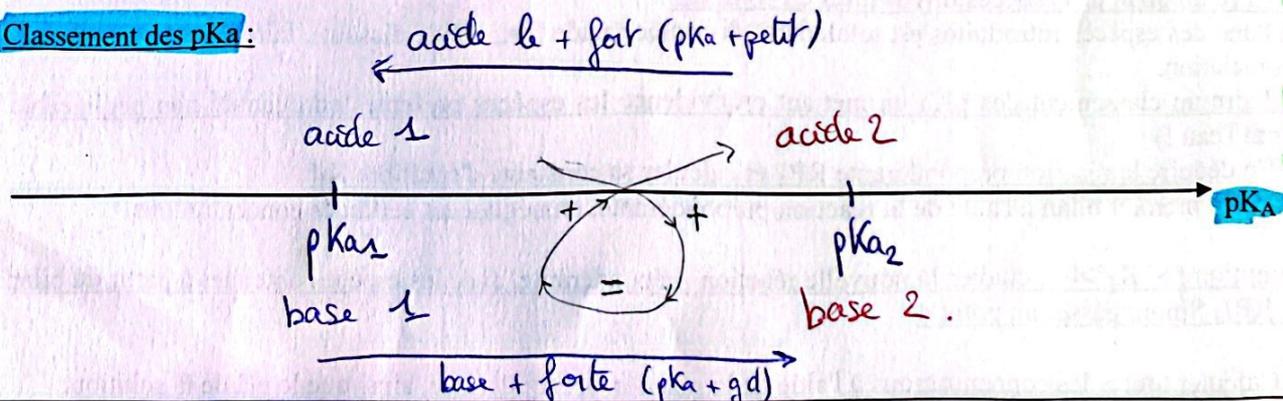
Si  $pK_{A2} - pK_{A1} \geq 3$ ,  $K^o \geq 10^3$  : la réaction est considérée comme (quasi)-totale, si les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques (pas de produits à l'état initial, réactifs en quantité proportionnelle aux coefficients stœchiométriques).

Diagramme de prédominance



Les domaines de prédominance des réactifs sont disjoints, ils ne peuvent donc pas coexister en solution car il n'existe pas de pH pour lequel ils peuvent tous deux être présents. Ils vont donc réagir.

Classement des pKa :



Il y a réaction de l'acide le plus fort sur la base la plus forte

6  
 2<sup>ème</sup> cas :  $K^{\circ} < 1$  Réaction défavorable sens 1.  $pK_{A2} < pK_{A1}$   
 Si  $pK_{A1} - pK_{A2} \geq 3$ ,  $K^{\circ} \leq 10^{-3}$  : la réaction est considérée comme quasi-nulle.

**Remarque** : S'il y a initialement en solution acide 1, base 1, acide 2, base 2, il faut calculer le quotient de réaction à l'état initial  $Q_{EI}$ .

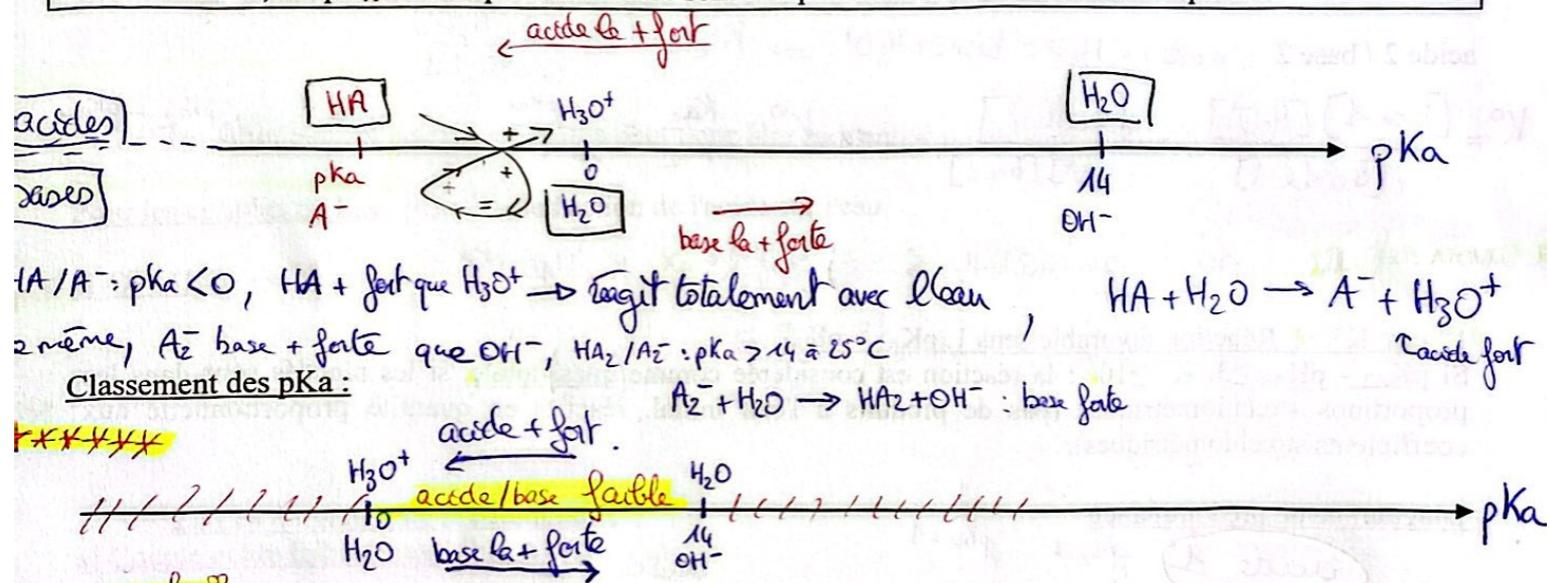
Rq: si  $Q_{EI} < k^{\circ}$  : réaction directe (1)  
 si  $Q_{EI} > k^{\circ}$  : réaction indirecte (2)

**2.) Conséquence : effet nivelant de l'eau**

Tout acide plus fort que  $H_3O^+$  réagit totalement sur l'eau. Un acide de  $pK_A < 0$ , c'est-à-dire  $K_A > 1$ , ne peut pas exister dans l'eau. HA est un acide fort, il est totalement dissocié dans l'eau sous forme de  $A^-$ , qui est une base indifférente.

Toute base plus forte que  $OH^-$  réagit totalement sur l'eau. Une base de  $pK_A > 14$ , c'est-à-dire  $K_A < 10^{-14}$ , ne peut pas exister dans l'eau.  $A^-$  est une base forte, elle est sous forme de AH dans l'eau, qui est un acide indifférent.

A 25°C, les  $pK_A$  des couples acide/base sont compris entre 0 et 14 en solution aqueuse.



**Classement des  $pK_A$ :**

\*\*\*\*

exemples ♥

**3.) La réaction prépondérante**

La réaction prépondérante est la réaction de l'acide le plus fort sur la base la plus forte, tous deux en quantité non négligeable dans la solution.

C'est la réaction de plus grande constante d'équilibre si on est dans les proportions stœchiométriques, ce qui correspond à une valeur maximale pour  $\Delta pK_A$ .

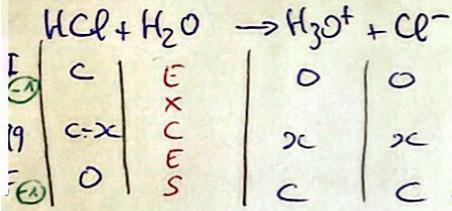
1. Faire un bilan des espèces introduites en solution. Si l'une des espèces introduites est totalement dissociée (acide fort, solide dissout), faire le bilan après cette dissociation.
  2. Faire un classement des  $pK_A$  en mettant en évidence les espèces présentes en quantité non négligeable (dont l'eau !)
  3. En déduire la réaction prépondérante RP1 et calculer sa constante d'équilibre  $K_1^{\circ}$ . Faire un premier bilan à l'aide de la réaction prépondérante, en négligeant certaines concentrations.
- Attention : Si  $K_1^{\circ} \gg 1$ , étudier la nouvelle réaction prépondérante, avec les espèces obtenues à partir du bilan de RP1. Sinon, passer au point 4
4. Calculer toutes les concentrations à l'aide de la réaction prépondérante, ainsi que le pH de la solution.
  5. Vérifier que les espèces négligées le sont bien, sur un diagramme de prédominance

# IV / Exemples.

p 7

## 1) acide seul dans l'eau

c) HCl ;  $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



1) Espèces introduites

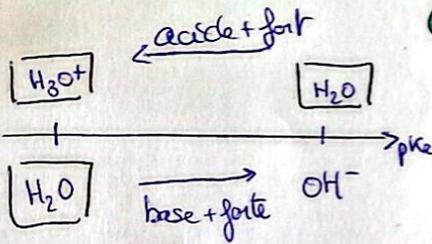
EI méthode

↳ HCl existe plus

à l'état Initial par la méthode :

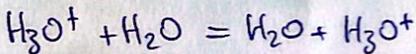
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2) classement pKa



↳ on encadre les espèces qui l'ya à l'EI méthode.

3) Réact° prédomin.



4)

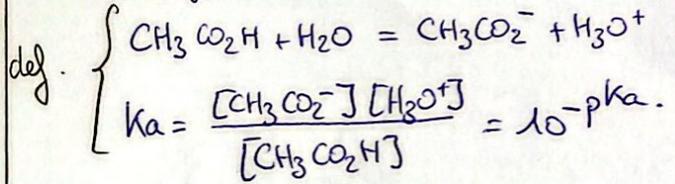
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = 2.$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

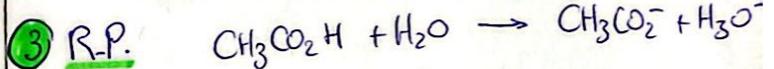
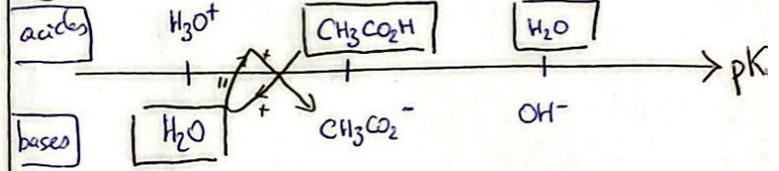
$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## b) acide faible: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}; c = 10^{-1}$



1) Espèces introduites:  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}; \text{H}_2\text{O}$

2)



EI	c	0	0
Eeq	c-x	x	x
EF	c-x+x (pu@)	x	x

$$K^0 = K_a = 10^{-4,8} < 10^{-3} \rightarrow \text{réaction quasi-nulle}$$

$$\Rightarrow x \ll c \Rightarrow c-x \approx c \quad \text{1}$$

4)  $K_a = \frac{x^2}{c-x} \approx \frac{x^2}{c} \Rightarrow x^2 \approx K_a c$

$$x \approx \sqrt{K_a c} \approx \sqrt{10^{-4,8} \times 10^{-1}} = 10^{-\frac{5,8}{2}}$$

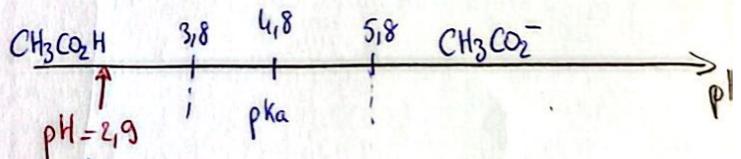
$$\text{donc } x \approx 10^{-2,9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\bullet \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \Rightarrow \text{pH} = 2,9$$

$$\bullet K_e = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2,9}} = 10^{-11,1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = c = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5)



↳  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  prédomine.