

III Distribution des espèces selon le pH.

1°) Prédominance, majorité

- Une espèce A prédomine sur une espèce B si $[A] > [B]$
- Une espèce A est majoritaire devant une espèce B $\Leftrightarrow$ B est minoritaire devant A si $\frac{[A]}{[B]} > 1$

2°) Diagramme de prédominance (D.P.)

a) Cas de l'eau

$$[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C.$$

$$\text{neutre } pH=7 \Leftrightarrow [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{acide } pH < 7 \quad [H_3O^+] > 10^{-7} \quad [OH^-] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[OH^-] < [H_3O^+]$$

donc

$$[OH^-] > [H_3O^+]$$

prédominant



Domaine où H_3O^+ est majoritaire?

$$\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} > 1 \Rightarrow \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} > 1$$

$$[H_3O^+]^2 > 10^{-14} \times 10 = 10^{-13}$$

$$[H_3O^+] > 10^{-6.5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH < 6.5$$

De même OH^- majoritaire si $pH > 7.5$

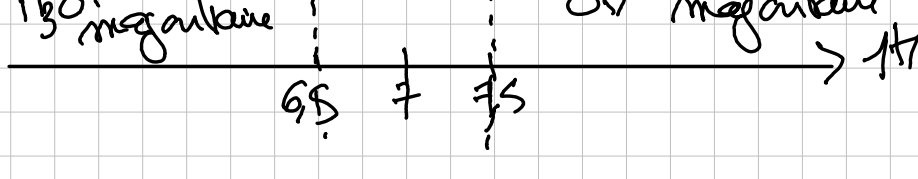
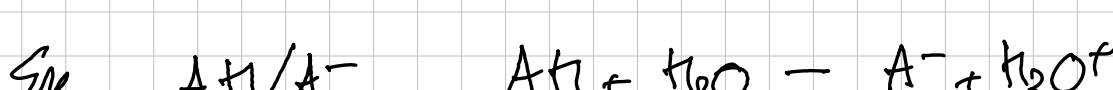


Diagramme de majorité

b) Cas d'un monoacide / monobase



$$K_a = K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a [AH]}{[A^-]}$$

$$-\log() \Rightarrow pH = pK_a - \log \frac{[AH]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

D'où

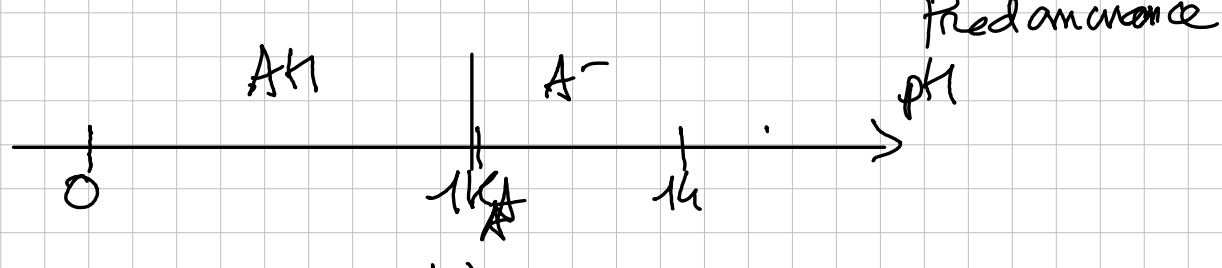
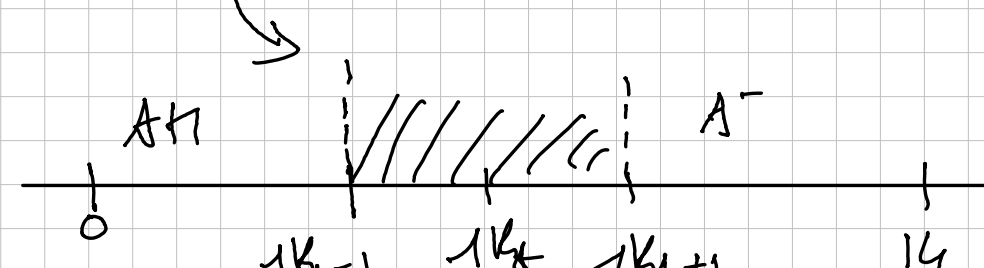


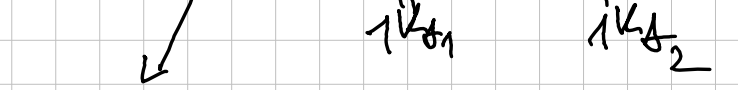
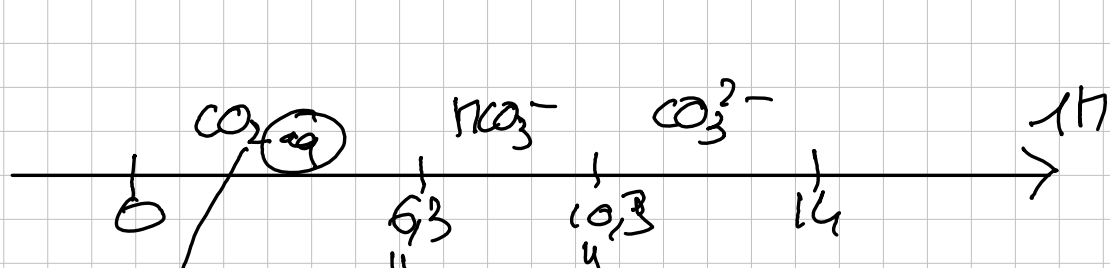
Diagramme de majorité.



c) Polyacide

Se généralise facilement!

Exemple aux DP.



d) Intérêt

- Si on mesure le pH on peut retrouver un DP pour déterminer les concentrations des différentes espèces

Ex On met en solution Na_2CO_3 (concentration initiale 0)

On mesure $pH=8 \Rightarrow$ on suppose HCO_3^- est l'espèce majoritaire devant CO_3^{2-} et $CO_2(aq)$

$$[HCO_3^-] \approx C_0$$

$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} \quad [CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2} [HCO_3^-]}{[H_3O^+]}$$

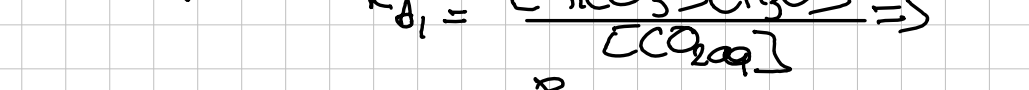
$$= \frac{10^{-10.3} C_0}{10^{-8}} = 10^{-2.3} \times C_0$$

$[CO_2(aq)]?$

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_2(aq)]} \Rightarrow$$

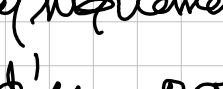
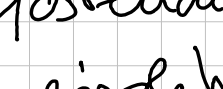
$$[CO_2(aq)] = \frac{C_0 10^{-8}}{10^{-6.3}} = 10^{-1.7} C_0$$

- Possibilité de vérifier a posteriori, graphiquement les hypothèses faites lors de la résolution d'un problème.



3°) Diagramme de distribution

Exemple avec diacide



Concentration totale en A = C_0

$$C_0 = [AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}]$$

Coeff de distribution

$$\alpha_0 = \frac{[AH_2]}{C_0} \quad \alpha_1 = \frac{[AH^-]}{C_0} \quad \alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{C_0}$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][AH^-]}{[AH_2]} \quad [AH^-] = \frac{K_{a1} [AH_2]}{h} \quad \text{avec } h = [H_3O^+]$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}}{h} \alpha_0$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[AH^-]} \Rightarrow [A^{2-}] = \frac{K_{a2} [AH^-]}{h} \Rightarrow$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a2}}{h} \alpha_1 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{h^2} \alpha_0$$

$$\text{Or } \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1 \Rightarrow \alpha_0 \left(1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{h^2} \right) = 1$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{h^2}}$$

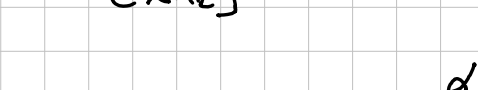
fonction du pH.

D'où $\alpha_1 = \dots$ $\alpha_2 = \dots$

Un diagramme de distribution est le graphe des coefficients de distribution en fonction du pH.

Ex Monoacide $pK_a = 4.8$

$$\alpha_1 / \alpha_0 = 1$$



$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$