

Fiche Chimie

Diagrammes de prédominance / de distribution

■ Concentration analytique et concentrations à l'équilibre

• Si on verse n_0 moles d'acide faible appartenant au couple acide faible/base faible (AH/A^-) dans un volume V de solution aqueuse, il ne faut pas confondre :

- la concentration analytique (ou concentration initiale) de l'acide introduit $C = \frac{n_0}{V}$

- et la concentration de l'acide à l'équilibre $[AH] = \frac{n_{a, \text{éq}}}{V}$

• Lorsque l'équilibre est établi, il y a en solution à la fois la forme acide faible et la forme base faible du couple acido-basique :

	AH	$+ H_2O$	$\xrightleftharpoons{K_a}$	A^-	$+ H_3O^+$
concentrations à $t_i = 0$	C	excès		0	h_i
concentrations à t_f	$[AH] = \frac{n_a}{V}$	excès		$[A^-] = \frac{n_b}{V}$	h_f

Conservation de la matière : $C = [AH] + [A^-]$

Pourcentage de AH : $\alpha_a = \frac{[AH]}{C}$

Pourcentage de A^- : $\alpha_b = \frac{[A^-]}{C}$

Constante d'équilibre : $K_a = \frac{[A^-] \cdot h}{[AH]}$

⇒

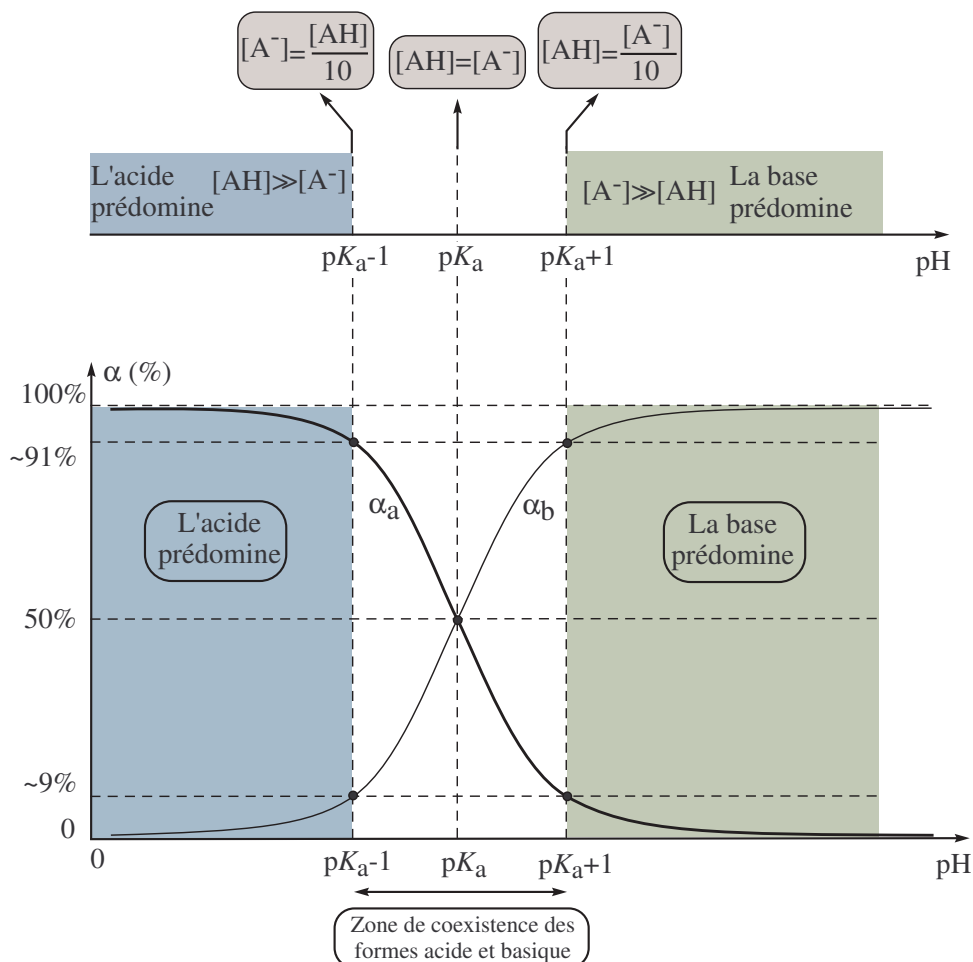
$1 = \alpha_a + \alpha_b$ (*)

* $\rightarrow \alpha_a = \frac{h}{h + K_a}$ et $\alpha_b = \frac{K_a}{h + K_a}$

$\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{\alpha_b}{\alpha_a} = \frac{K_a}{h}$

⇔ $pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$

Relation d'Henderson



■ Justifications :

$\alpha_a > 50\%$	\leftarrow^*	$\alpha_b < \alpha_a$	\Leftrightarrow	$\left\{ \begin{array}{l} [A^-] < [AH] \\ \text{acide majoritaire} \end{array} \right\}$	\Leftrightarrow	$\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) < 0$	\Leftrightarrow	$pH < pK_a$
$\alpha_a > \frac{10}{11} \simeq 91\%$	\leftarrow^*	$\alpha_b < \frac{\alpha_a}{10}$	\Leftrightarrow	$\left\{ \begin{array}{l} [A^-] < \frac{[AH]}{10} \\ \text{acide prédominant} \end{array} \right\}$	\Leftrightarrow	$\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) < -1$	\Leftrightarrow	$pH < pK_a - 1$
$\alpha_a = 50\%$	\leftarrow^*	$\alpha_b = \alpha_a$	\Leftrightarrow	$\left\{ \begin{array}{l} [A^-] = [AH] \\ \text{frontière du DP} \end{array} \right\}$	\Leftrightarrow	$\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) = 0$	\Leftrightarrow	$pH = pK_a$
$\alpha_b > \frac{10}{11} \simeq 91\%$	\leftarrow^*	$\alpha_a < \frac{\alpha_b}{10}$	\Leftrightarrow	$\left\{ \begin{array}{l} [AH] < \frac{[A^-]}{10} \\ \text{base prédominante} \end{array} \right\}$	\Leftrightarrow	$\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) > 1$	\Leftrightarrow	$pH > pK_a + 1$
$\alpha_b > 50\%$	\leftarrow^*	$\alpha_a < \alpha_b$	\Leftrightarrow	$\left\{ \begin{array}{l} [AH] < [A^-] \\ \text{base majoritaire} \end{array} \right\}$	\Leftrightarrow	$\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) > 0$	\Leftrightarrow	$pH > pK_a$

■ Exemple pratique :

Le pK_a du couple (NH_4^+/NH_3) vaut : $pK_a = 9,3$.

→ Le diagramme de prédominance de ce couple permet de définir 4 zones de pH particulières et de distribuer les espèces.

On peut en déduire (par exemple) que :

- à $pH = 12,0$, l'espèce prépondérante en solution est l'ammoniac NH_3
- à $pH = 8,0$, l'espèce prépondérante est l'ion ammonium NH_4^+
- à $pH = 8,7$, l'ion ammonium « domine », mais n'est pas majoritaire/prépondérant : NH_4^+ ne prédomine pas et les deux espèces coexistent à des concentrations du même ordre.
- à $pH = 10,1$, l'ammoniac « domine », mais n'est pas majoritaire/prépondérant : NH_3 ne prédomine pas et les deux espèces coexistent à des concentrations du même ordre.

