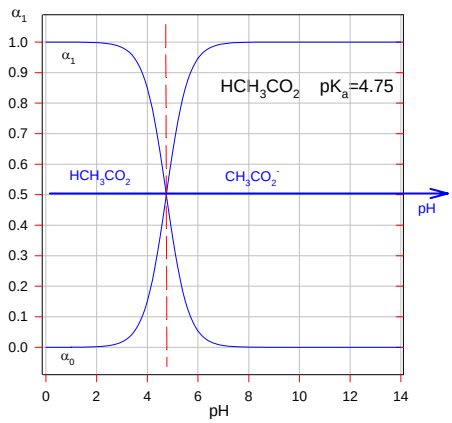
III - Diagramme de prédominance.

Coefficient de dissociation : $\alpha_0 = \dfrac{\text{nombre de moles HA dissociées}}{\text{nombre total de moles HA}} = \dfrac{[A^-]}{c_0} = \dfrac{K_a}{K_a + [H^+]}$

Coefficient de formation : $\alpha_1 = \dfrac{[HA]}{c_0} = \dfrac{[H^+]}{K_a + [H^+]}$, avec $\alpha_0 + \alpha_1 = 1$.

On trace $\alpha_0 = f(pH)$ et $\alpha_1 = f(pH)$ (point d'inflexion à pH=pK$_a$). Toute verticale permet d'obtenir les proportions relatives des formes acido-basiques.



Le graphe linéaire de prédominance des espèces (ultérieurement appelé - *Diagramme de prédominance* -) est obtenu pour $\alpha_0 = \alpha_1 = 0.5$ où on a $pH = pK_a$.

IV - Diagrammes logarithmiques de molarité (D.L.M.).

Le diagramme logarithmique de molarité s'obtient en traçant les courbes log $[c]_i$ = f(pH) représentant la variation des concentrations en fonction du pH pour toutes les espèces présentes dans la solution.

1 - Construction d'un D.L.M.

On choisit comme exemple un diacide H_2A (A.N. : H_2S, pK_1=7.05 et pK_2=12.92, c_0=0.1M).

- Espèces présentes : H_3O^+, OH^-, H_2A, HA^-, A^{2-},
- Relations : $\log[H_3O^+] = -pH$ $\log[OH^-] = pH-14$

$[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] = c_0$ que l'on peut écrire : $[A^{2-}]\left(1 + \dfrac{[H_3O^+]}{K_2} + \dfrac{[H_3O^+]^2}{K_1 \cdot K_2}\right) = c_0$

si on pose : $D = \left(1 + \dfrac{[H_3O^+]}{K_2} + \dfrac{[H_3O^+]^2}{K_1 \cdot K_2}\right)$ on obtient l'expression des valeurs des concentrations :

$$[A^{2-}] = \frac{c_0}{D} \quad ; \quad [HA^-] = \frac{[H_3O^+] \cdot c_0}{K_2 \cdot D} \quad ; \quad [H_2A] = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot c_0}{K_1 \cdot K_2 \cdot D}$$

Il faut déterminer les valeurs possibles pour D dans les domaines de prédominance des 3 espèces H_2A, HA^- et A^{2-} :

⊗Si $pH < pK_1$: H_2A est l'espèce majoritaire :

$[H_2A] \approx c_0$ et $D \approx \dfrac{[H_3O^+]^2}{K_1 \cdot K_2}$ alors ; $[HA^-] = \dfrac{K_1 \cdot c_0}{[H_3O^+]}$; $[A^{2-}] = \dfrac{c_0 \cdot K_1 \cdot K_2}{[H_3O^+]^2}$

d'où $\log[H_2A] = \log c_0$; $\log[HA^-] = pH - pK_1 + \log c_0$; $\log[A^{2-}] = 2pH - pK_1 - pK_2 + \log c_0$

⊗Si $pK_1 < pH < pK_2$: HA^- est l'espèce majoritaire :

$[HA^-] \approx c_0$ et $D \approx \dfrac{[H_3O^+]}{K_2}$ alors ; $[H_2A] = \dfrac{[H_3O^+] \cdot c_0}{K_1}$; $[A^{2-}] = \dfrac{c_0 \cdot K_2}{[H_3O^+]}$

d'où $\log[H_2A] = -pH + pK_1 + \log c_0$; $\log[HA^-] = \log c_0$; $\log[A^{2-}] = pH - pK_2 + \log c_0$

⊗Si $pK_2 < pH$: A^{2-} est l'espèce majoritaire :

$[A^{2-}] \approx c_0$ et $D \approx 1$ alors ; $[HA^-] = \dfrac{[H_3O^+] \cdot c_0}{K_2}$; $[H_2A] = \dfrac{[H_3O^+]^2 \cdot c_0}{K_1 \cdot K_2}$

d'où $\log[H_2A] = -2pH + pK_1 + pK_2 + \log c_0$; $\log[HA^-] = -pH + pK_2 + \log c_0$; $\log[A^{2-}] = \log c_0$

◊ Points singuliers :

⊗Si $pH = pK_1$: HA^- et $[H_2A]$ sont majoritaires : $[H_2A] = [HA^-] = c_0/2$

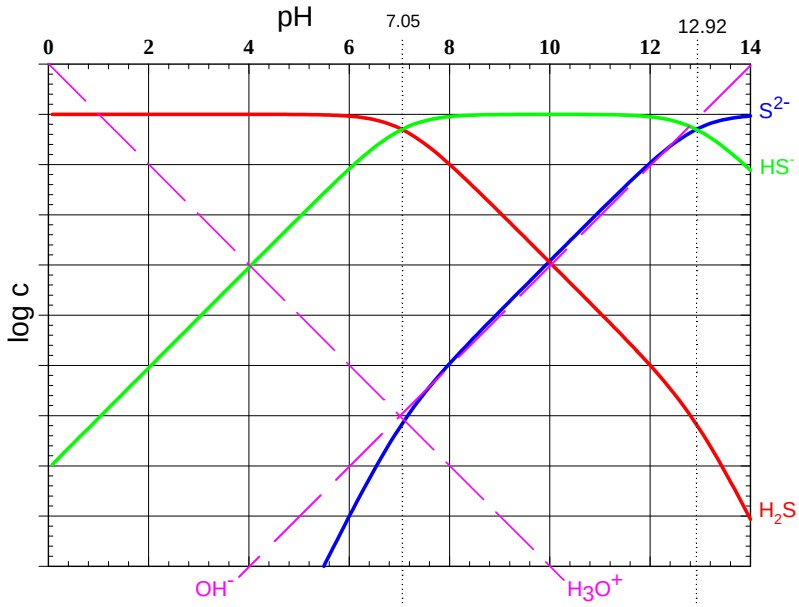
d'où $\log[H_2A] = \log[HA^-] = \log c_0 - 0.3$

⊗Si $pH = pK_2$: HA^- et $[A^{2-}]$ sont majoritaires : $[HA^-] = [A^{2-}] = c_0/2$

d'où $\log[HA^-] = \log[A^{2-}] = \log c_0 - 0.3$

◊ Remarques :

* à pH=pK, les courbes concernées se coupent à 0.3 au-dessous de la droite $\log c_0$.
* toutes les expressions $\log c_i = f(pH, pK, c_0)$ contiennent le terme $\{+\log c_0\}$: ceci permet de tracer un DLM valable pour toute concentration initiale. Il suffit de fixer l'ordonnée avec la valeur locale c_0.
* quand l'origine des concentrations est fixée, on peut alors tracer $\log[H_3O^+]$ et $\log[OH^-]$ - (on peut aussi ici superposer le DLM de H_2S avec le DLM de l'eau en faisant coïncider les 2 origines).



2 - Applications et exemples:

- *pH d'une solution d'acide faible* :
  H_2S, pK_1=7.05, pK_2=12.92, c_0=0.1M

◊ Relation d'electroneutralité : $[H_3O^+] = 2\cdot[S^{2-}] + [HS^-] + [OH^-]$ {1}

◊ Relation de conservation des espèces : $[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = c_0$ {2}

C'est un milieu acide : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ et $[S^{2-}] \ll [HS^-]$. Dans la relation {1}, il reste $\mathbf{[H_3O^+] = [HS^-]}$. On lit graphiquement pH=4 après avoir tracé $\log[H_3O^+]$ à l'origine fixée par la valeur choisie pour c_0

- *pH d'une solution de sel(s)* : NaHS 0.1M - La dissociation du sel est totale - $NaHS \rightarrow Na^+ + HS^-$

◊ Relation d'electroneutralité : $[H_3O^+] + [Na^+] = 2\cdot[S^{2-}] + [HS^-] + [OH^-]$ {1}

◊ Relation de conservation des espèces : $[Na^+] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = c_0 = 0.1$ {2}

{1}-{2}={3} $[H_3O^+] = [S^{2-}] + [OH^-] - [H_2S]$ {3}

HS^- est l'espèce prédominante (elle évoluera peu car l'acide est faible) : donc 7.05<pH<12.92 . Dans ce domaine de pH :

$[H_2S] \ll [H_3O^+]$ et $[OH^-] < [S^{2-}]$

il reste: $\mathbf{[H_2S]=[S^{2-}]}$ On trouve pH=9.8

Un traitement plus rigoureux ne tenant pas compte de la 2ème approximation ($[OH^-] < [S^{2-}]$) donne pH=9.85