

NO perturbation pH

1/ $\sqrt{E_{0,2}}$

PR1: $H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$ $K = K_{A1} = 10^{-7}$
 $\Delta 1 \Rightarrow EC$

PR1:	$H_2S + H_2O$	\rightleftharpoons	$HS^- + H_3O^+$	$K = K_{A1} = 10^{-7}$
CI	C		ax	-
CE	C-3		ax	3
CE(2)	ax		ax	3

$\Rightarrow K_{A2} = \frac{E_2}{C} \Rightarrow E = \sqrt{K_{A2}} = 10^{-4.15} \text{ mol.L}^{-1}$
 $\Rightarrow |pH| = 4.15$

2/ $\sqrt{E_{0,1}}$

PR1: $H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+$ $K = K_{A1} = 10^{-1.23}$
 $\Delta 1 \Rightarrow EC$

PR1:	$H_2SO_4 + H_2O$	\rightleftharpoons	$HSO_4^- + H_3O^+$	$K = K_{A1} = 10^{-1.23}$
CI	C		ax	-
CE	C-3		ax	3

PR2: $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$ $K = K_{A2} = 10^{-6.5}$
 $\Delta 2 \Rightarrow EC$

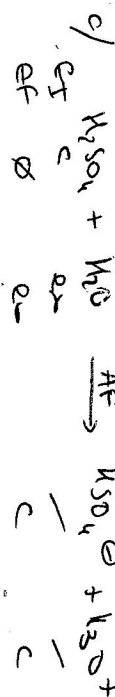
PR2:	$HSO_4^- + H_2O$	\rightleftharpoons	$SO_4^{2-} + H_3O^+$	$K = K_{A2} = 10^{-6.5}$
CI	C		ax	-
CE	C-3		ax	3

Verif des (2):
 • $pH < pK_{A1} - 1 \Rightarrow EC$ *rien avance*
 • $pH < 6.5 \Rightarrow AFE < EC$
 • $pH < pK_{A2} - 1 \Rightarrow$ on peut négliger la 2ème acidité
 car $J_{eq} H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + 2H_3O^+$

(on peut voir si (1) que la réaction est *rien avance* mais on n'est pas sûr de la valeur de K , c'est pas possible)

$\Rightarrow K_{A2} = \frac{E^2}{C-3} \Rightarrow E = 9,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
 $\Rightarrow |pH| = 3,0$ ($pH > pK_{A2} - 1 \Rightarrow J_{eq}$ est avancé)

Verif des (1):
 • $pH < 6,5 \Rightarrow AFE < EC$
 • $pH < pK_{A2} - 1 \Rightarrow$ 2ème acidité négligeable.
 $\Rightarrow |pH| = 3,0$



PR1: $K_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+$ $K = 1 \Rightarrow EC$

$\Rightarrow |pH| = -\log h = -\log c = 2,0$

Verif des (2):
 • $pH < 6,5 \Rightarrow AFE < EC$
 • $pH = pK_{A2} \Rightarrow$ la 2ème acidité n'est pas négligeable!

\Rightarrow il faut prendre en compte les 2 acidités
 $H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+$ (1) $K_1 = 1$
 $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$ (2) $K_2 = K_{A2}$

(1) ne change pas dans concentration.

(1)	$H_2SO_4 + H_2O$	\rightleftharpoons	$H_2O + H_3O^+$	$K_1 = K_{A1} = 10^{-1.23}$
CI	C		ax	0
CE	C-3		ax	C+3

$\Rightarrow K_{A2} = \frac{E(C+3)}{C-3} \Rightarrow E = 4,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 $\Rightarrow |pH| = -\log(C+3) = 1,8$

Verif des (2): $pH < 6,5 \Rightarrow AFE < EC \Rightarrow |pH| = 1,8$