

**Problème 1 : Dosages de l'acide phosphorique**

On étudie le dosage de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par une solution de soude  $\text{NaOH}$ .

La soude est une base forte. L'acide phosphorique est un triacide, les  $\text{p}K_a$  de ses trois couples sont donnés à la fin de l'énoncé.

**I Analyse d'une simulation du dosage**

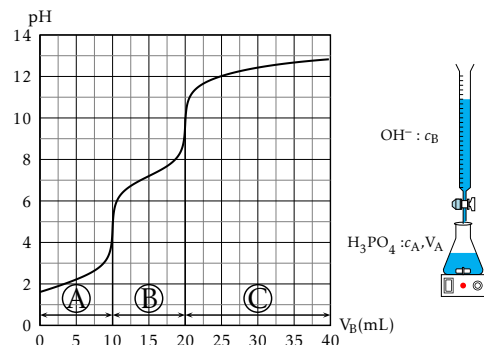
On présente la simulation numérique du dosage d'un volume  $V_A$  d'une solution d'acide phosphorique à la concentration  $c_A$  par une solution de soude à la concentration  $c_B$  selon le montage représenté sur la figure ci-contre : la soude est initialement dans la burette et l'acide phosphorique dans l'erlenmeyer.

On distingue sur la simulation trois zones en fonction du volume  $V_B$  de soude versé :

**zone A :**  $0 \leq V_B \leq V_{e1} = 10 \text{ mL}$ ,

**zone B :**  $V_{e1} \leq V_B \leq V_{e2} = 20 \text{ mL}$ ,

**zone C :**  $V_B \geq V_{e2}$ .



Simulation du dosage de la solution d'acide phosphorique par la solution de soude.

- I.1.** (a) Déterminer les zones de prédominances des différentes formes acidobasiques de l'acide phosphorique :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- (b) En déduire, grâce aux valeurs du pH de la simulation, les formes prédominantes de l'acide phosphorique au début et à la fin de chacune des zones A, B et C.
- I.2.** (a) Déterminer les réactions de dosage observées dans les zones A, B et C. Calculer leur constante et commenter.
- (b) Déterminer la concentration  $c_A$  de l'acide phosphorique. Justifier que les zones A et B ont même largeur.
- (c) Pourquoi n'observe-t-on pas de troisième saut de pH ?
- I.3.** Dans cette partie, on sera amené à formuler des hypothèses dont on vérifiera la pertinence à l'issue du calcul.
- (a) Déterminer, par le calcul, le pH en  $v_B = 15 \text{ mL}$ . Vérifier l'accord avec la simulation.
- (b) Déterminer, par le calcul, le pH en  $v_B = 10 \text{ mL}$ . Vérifier l'accord avec la simulation.
- (c) Quelle différence présentent les allures de la courbe du pH dans les zones A et B. Déterminer, par le calcul, le pH en  $V_B = 0 \text{ mL}$ .

**II Dosage par la soude carbonatée**

La soude absorbe une partie du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  de l'air. On étudie l'effet de cette altération sur le dosage de la solution précédente d'acide phosphorique.

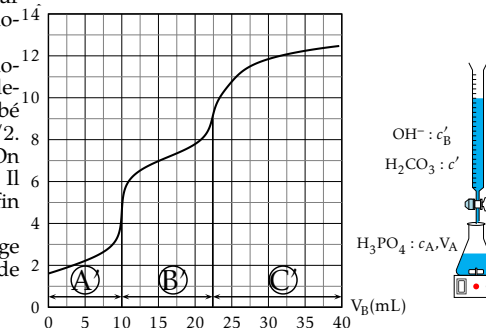
On dose à nouveau  $V_A = 50 \text{ mL}$  d'acide phosphorique à la concentration  $c_A$ . La soude a été initialement préparée à la solution  $c_B$  mais a ensuite absorbé du dioxyde de carbone à la concentration  $c' < c_B/2$ . Sa concentration au moment du dosage est  $c'_B$ . On désigne par  $\text{H}_2\text{CO}_3$  le dioxyde de carbone dissous. Il s'agit d'un diacide dont les  $\text{p}K_a$  sont donnés en fin d'énoncé.

On distingue à nouveau sur la simulation du dosage de la solution d'acide phosphorique par la solution de soude carbonatée trois zones :

**zone A' :**  $0 \leq V_B \leq V'_{e1} = 10 \text{ mL}$ ,

**zone B' :**  $V'_{e1} \leq V_B \leq V'_{e2} = 22,4 \text{ mL}$ ,

**zone C' :**  $V_B \geq V'_{e2}$ .



Simulation du dosage de la solution d'acide phosphorique par la solution de soude carbonatée.

- II.1.** (a) Le pH dans la burette est supérieur à 12. Quelle est la forme prédominante du dioxyde de carbone dans la burette ? En déduire la concentration  $c'_B$  de la soude dans la burette en fonction de  $c_B$  et  $c'$ .
- (b) Déterminer les formes acidobasiques prédominantes, dans l'erlenmeyer, de l'acide phosphorique et du dioxyde de carbone ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$ ) au début et à la fin de chacune des zones A', B' et C'.
- II.2.** Étude de la zone A'.
- (a) Déterminer les réactions se produisant dans la zone A' entre les espèces phosphorées, carbonatées et la soude. Calculer leur constante.
- (b) Justifier qu'on a  $V'_{e1} = V_{e1}$ .
- II.3.** Étude de la zone B'.
- (a) Déterminer les réactions se produisant dans la zone B' entre les espèces phosphorées, carbonatées et la soude. Calculer leur constante.
- (b) Déduire du deuxième volume équivalent  $V'_{e2}$  la concentration  $c'$  de la solution titrante en dioxyde de carbone.

**Données :**

- $\text{p}K_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$  ;  $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,3$  ;  $\text{p}K_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,3$ ,
- $\text{p}K_e = 14,0$ ,
- $V_A = 50,0 \text{ mL}$  ;  $c_B = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,
- $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$  ;  $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$ .

**Exercice 1 : Solubilité des carbonates**

On s'intéresse à la solubilité de  $\text{CaCO}_3(s)$  (formé des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ) et  $\text{MgCO}_3(s)$  (formé des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ) dans diverses conditions.

L'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  est une dibase dont les couples acide / base sont  $(\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})/\text{HCO}_3^-)$  ( $\text{H}_2\text{CO}_3$  représentant le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  dissous) et  $(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})$ .

Les différentes questions sont relativement indépendantes.

1. On néglige tout d'abord les propriétés acidobasiques de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Donner l'expression et calculer la solubilité  $s(\text{MgCO}_3)$  du carbonate de magnésium en fonction des données du problème.

2. On dissout du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3(s)$  dans de l'eau pure.

(a) On considère un couple acide base A/B de constante d'acidité  $K_a$ . On désigne par  $K_b$  la constante de la réaction  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} = \text{A} + \text{OH}^-$ . Rappeler l'expression de la constante  $K_b$  en fonction de  $K_a$  et  $K_e$ .

(b) Établir l'expression de la solubilité  $s(\text{CaCO}_3)$  dans l'eau pure en fonction des concentrations  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  et  $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]$  puis en fonction uniquement de  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ,  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $K_e$  et la concentration de référence  $c^\circ$ .

(c) On sature de l'eau pure en  $\text{CaCO}_3(s)$  et on mesure  $\text{pH} = 9,95$ . En déduire la solubilité  $s(\text{CaCO}_3)$  de  $\text{CaCO}_3$  dans l'eau pure.

(d) En déduire  $K_s(\text{CaCO}_3)$ .

3. On désigne par  $K$  la constante de la réaction de dissolution de  $\text{CO}_2(g)$  :  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ . On sature de l'eau pure sous une pression  $P = 1$  bar en  $\text{CO}_2(g)$ .

Déterminer le pH de cette solution et la solubilité de  $\text{CO}_2(g)$  sous la pression  $P$  en  $\text{CO}_2(g)$ .

4. On sature en  $\text{CO}_2(g)$  sous une pression  $P = 1$  bar une solution contenant des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  à la même concentration  $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On peut par ailleurs régler la valeur de son pH.

Dans quelle zone de pH doit-on se situer pour précipiter plus de 99% des ions  $\text{Ca}^{2+}$  sans précipiter  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Données :**  $\text{p}K_s(\text{MgCO}_3) = 5,0$ ;  $\text{p}K_s(\text{CaCO}_3)$  inconnu;  $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ ;  $\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$ ; pour l'eau  $\text{p}K_e = 14,0$ ;  $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{p}K = -\log(K) = 1,4841$ ; pression de référence  $P^\circ = 1$  bar.

## Correction du problème 1

## I Analyse d'une simulation de dosage

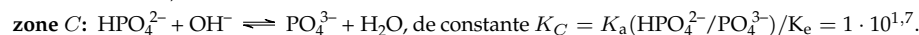
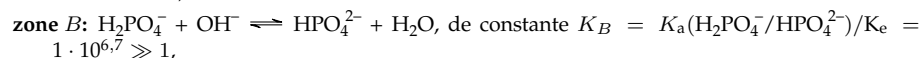
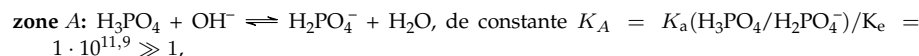
I.1. (a) On a le diagramme de prédominance suivant :

$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
2,1	7,3	12,3	

I.1. On en déduit l'évolution de la composition de l'erenmeyer dans chaque zone :



I.2. (a) On observe donc :



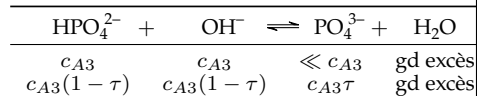
Les deux premières constantes sont très élevées : ces réactions seront totales et utilisables pour un dosage. La troisième constante est trop faible pour donner lieu à un saut de pH notable.

(b) À l'équivalence  $V_{e1}$  les réactifs  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{OH}^-$  ont été introduits en quantité égale, on a donc  $c_A = \frac{c_B V_{e1}}{V_A} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dans la zone B, on dose la même quantité  $c_A V_A$  de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  par la soude, on a donc  $c_A V_A = c_B (V_{e2} - V_{e1})$  :  $V_{e2}$  sera le bien le double de  $V_{e1}$ .

(c) Comme dit précédemment, la constante est trop faible pour qu'on observe un saut de pH. Plus précisément : à  $V_B = 3V_{e1}$  on a  $\text{pH} \simeq \text{p}K_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-})$ . Les deux formes sont donc présentes en quantité comparable,  $\text{HPO}_4^{2-}$  n'a pas été dosé. On peut également calculer l'avancement de la réaction  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$  pour  $V_B = 3V_{e1}$ . La concentration de l'acide est  $c_{A3} = c_A V_A / (V_A + 3V_{e1})$  compte-tenu de la dilution. On a alors :

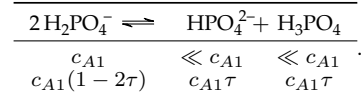
$$\text{À l'équilibre on a } \frac{K_C c_{A3}}{c_{A3}^2} = \frac{\tau}{(1-\tau)^2},$$

soit, après calculs  $\tau = 0,57$ . On retrouve bien que les concentrations de  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  sont très proches, soit  $\text{pH} \simeq \text{p}K_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-})$ .



I.3. (a) On avait en  $V = V_{e1}$  une quantité  $c_A V_A$  de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . À  $V = 15 \text{ mL}$ , on est à la demi-équivalence du deuxième dosage. En considérant la réaction totale et en négligeant les réactions avec l'eau, on a finalement  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$ , soit  $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,3$ . On vérifie que les réactions des espèces phosphorées avec l'eau sont bien négligeables puisque qu'elles produisent des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  à la concentration  $10^{-\text{pH}}$  très négligeable devant  $c_A$  (même en tenant compte de la dilution de  $V_A$  à  $V_A + 15 \text{ mL}$ ).

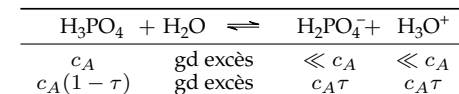
(b) En  $V = V_{e1}$ , on a versé autant d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  qu'il y avait de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . En considérant cette réaction totale, on obtient une solution équivalente contenant l'amphotère  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  à la concentration  $c_{A1} = c_A V_A / (V_A + V_{e1})$ . Comme il est à la fois le meilleur acide et la meilleure base du milieu on envisage sa réaction sur lui-même, en négligeant à nouveau les réactions avec l'eau :



On a alors  $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{PO}_4]$ , soit  $K_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-)K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = h^2$  et donc

$\text{pH} = (\text{p}K_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-})) / 2 = 4,7$ . On vérifie à nouveau que les réactions avec l'eau sont négligeables puisque  $10^{-\text{pH}} \ll c_{A1}$ .

(c) La partie B présente un point d'inflexion en  $V_B = 15 \text{ mL}$  caractéristique du dosage d'un acide faible concentré, que ne présente pas la partie A. On en conclut que l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  n'est pas assez concentré en  $V_B = 0$  pour qu'on puisse négliger sa dissociation. On la calcule donc selon :



On a donc à l'équilibre  $\frac{K_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HPO}_4^{2-})c^0}{c_A} = \frac{\tau^2}{1-\tau}$ , soit après calculs  $\tau = 0,245$  et  $\text{pH} = -\log c_A\tau/c^0 = 1,6$ .

## II Dosage par la soude carbonatée

II.1. (a) Pour  $\text{pH} \geq 12$ , la forme prédominante est l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ . Il a été formé selon la réaction  $2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$  qui consomme deux moles de  $\text{OH}^-$  pour une mole de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . On a donc  $c'_B = c_B - 2c'$ .

(b) zone A':  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  au début ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et toujours  $\text{H}_2\text{CO}_3$  à la fin,

zone B':  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  au début ;  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  à la fin,

zone C':  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  au début ;  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  à la fin.

II.2. (a) On observe donc comme précédemment  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$  de constante  $K_A$  mais également  $2 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{CO}_3$ , de constante  $K = \frac{K_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-)^2}{K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-)K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})} = 1 \cdot 10^{12,5}$ . En effet les ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  participent au dosage de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et sont tous transformés en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en captant chacun deux protons.

(b) À  $V_{e1}$ , les  $c_A V_A$  mol de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ont tous réagi soit avec la soude (quantité  $c'_B V_{e1}$ ) soit avec les  $\text{CO}_3^{2-}$  (quantité  $c' V_{e1}$ ). pour les transformer tous en  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . On a donc  $c_A V_A = c'_B V_{e1} + 2c' V_{e1} = c_B V_{e1}$  : le premier volume équivalent est inchangé.

**Remarque :** On peut également raisonner en ne tenant pas compte de la réaction entre  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{OH}^-$  dans la burette. On considère alors qu'on met directement en présence les  $c_B V_{e1}$  de  $\text{OH}^-$ , les  $c' V_{e1}$  de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et les  $c_A V_A$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . À la première équivalence, les  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ont réagi totalement en consommant chacun 1  $\text{OH}^-$  pour former  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . On est alors dans le domaine de prédominance de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  puisqu'il s'agit d'un acide faible assez concentré pour que sa dissociation soit faible. On est alors également dans le domaine de prédominance de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  : on peut négliger sa réaction avec l'eau. Finalement l'équivalence s'écrit  $c_A V_A = c_B V_{e1}$ , le volume équivalent est inchangé.

II.3. (a) On a comme précédemment  $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ , de constante  $K_B$  mais également trois autres réactions :

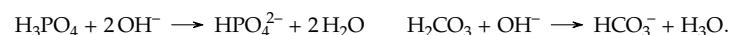
- $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$ , de constante  $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-})/K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^3$ ,
- $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ , de constante  $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-)/K_e = 1 \cdot 10^{7,6}$ .
- $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{HCO}_3^-$ , de constante  $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-)/K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{3,9}$

(b) À  $V_{e2}$ , les  $c'_B (V_{e2} - V_{e1}) \text{OH}^-$  et les  $c' (V_{e2} - V_{e1}) \text{CO}_3^{2-}$  introduits ont donc servi à doser mole à mole une quantité  $c_A V_A$  de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ainsi que les  $c' V_{e1} \text{H}_2\text{CO}_3$  issus de la première équivalence. On a donc :

$$c_A V_A + c' V_{e1} = (c'_B + c') (V_{e2} - V_{e1}) = (c_B - c') (V_{e2} - V_{e1}) \quad \text{soit: } c' V_{e2} = c_B (V_{e2} - V_{e1}) - c_A V_A$$

On calcule finalement  $c' = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On aurait pu considérer qu'à la deuxième équivalence tous les  $\text{H}_2\text{CO}_3$  versés et les  $\text{H}_3\text{PO}_4$  initialement présents ont été dosés par la soude versée selon :



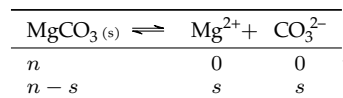
On a donc :

$$2c_A V_A + c' V_{e2} = c_B V_{e2},$$

qui redonne évidemment le même résultat.

### Correction de l'exercice 1

1. En solution saturée, on a :



On a donc à l'équilibre :

$$s^2 = K_s(\text{MgCO}_3) \rightarrow s = \sqrt{K_s(\text{MgCO}_3)} = 3,162 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. (a) On a immédiatement :  $K_b = K_e/K_a$ .

(b) Le groupement  $\text{CO}_3$  ne peut provenir que de la dissolution de  $\text{CaCO}_3$ , on a donc :

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})].$$

Les quotients deux à deux des différentes formes acidobasiques s'expriment simplement en fonction du  $pH$  et du  $pK_a$ , on obtient donc :

$$s = [\text{HCO}_3^-] \left( \frac{K_{a2}}{h} + 1 + \frac{h}{K_{a1}} \right) = [\text{HCO}_3^-] \left( \frac{K_{a2}[\text{OH}^-]}{K_e} + 1 + \frac{K_e}{K_{a1}[\text{OH}^-]} \right).$$

(c) On connaît  $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-9,95} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Or ces ions ont été formés par la réaction  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ . On a donc  $[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-]$ , soit :

$$s = [\text{OH}^-] \left( \frac{K_{a2}[\text{OH}^-]}{K_e} + 1 + \frac{K_e}{K_{a1}[\text{OH}^-]} \right) = 1,290 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Remarquons qu'on aurait pu négliger le dernier terme puisque la quantité de  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  est négligeable pour cette valeur du  $pH$ .

(d) Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  ne réagissant pas, on a immédiatement  $[\text{Ca}^{2+}] = s$ . On a par ailleurs :

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}h]}{K_{a2}} \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_e K_{a2}}{h^2}$$

On calcule alors :

$$K_s(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = \frac{s K_e K_{a2}}{h^2} = 5,134 \cdot 10^{-9} \rightarrow pK_s(\text{CaCO}_3) = 8,290. \quad (1)$$

3. La pression en  $\text{CO}_2(\text{g})$  étant fixée, son équilibre de dissolution fixe aussi la valeur de  $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = K$  (il s'agit d'une égalité numérique, pour  $P = P^\circ$ ,  $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]$  étant exprimé en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Les ions  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  sont produits par les réactions  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$ . On a donc (ce qu'on peut obtenir également par la conservation de la charge) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

On peut par ailleurs calculer les concentrations des autres formes acidobasiques :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]K_{a1}}{h} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]K_{a2}K_{a1}}{h^2}.$$

Supposons que  $\text{pH} \leq pK_{a2} - 1$ , on peut alors négliger  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , et on calcule alors :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]K_{a1}}{h} = \frac{K K_{a1}}{h} \rightarrow h = \sqrt{K K_{a1}} = 1,146 \cdot 10^{-4} \rightarrow \text{pH} = 3,94.$$

On vérifie qu'il était bien légitime de négliger  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . En adaptant l'expression du 2b, la solubilité est :

$$s(\text{CO}_2(\text{g})) = [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \simeq [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] + [[\text{HCO}_3^-]] = K + h = K + \sqrt{K K_{a1}} = 3,311 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. Notons  $c_1 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la concentration initiale en  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . Pour que  $\text{Mg}^{2+}$  ne précipite pas, on doit avoir :

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \leq K_s(\text{MgCO}_3) \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] \leq \frac{K_s(\text{MgCO}_3)}{c_1} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Quand exactement 99% des  $\text{Ca}^{2+}$  sont précipités, on a :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s(\text{CaCO}_3)}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{100K_s(\text{CaCO}_3)}{c_1} = 5,134 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme on a par ailleurs :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2} = \frac{K K_{a1}K_{a2}}{h^2},$$

on calcule l'intervalle correspondant pour les  $\text{pH}$  :

$$8,205 \leq \text{pH} \leq 8,85.$$