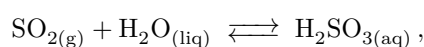


Acido-basité

Pluies acides

L'eau de pluie est naturellement acide (pH de l'ordre de 6) en raison du dioxyde de carbone qu'elle dissout. Cette acidification est très nettement augmentée dans les zones à forte activité industrielle. La pollution par les oxydes de soufre constitue une des hypothèses avancées pour expliquer ce phénomène.

Pour modéliser l'effet de SO_2 sur l'acidité de l'eau, on place de l'eau initialement pure dans un récipient où est maintenue une pression partielle constante de dioxyde de soufre gazeux $p = 8,0 \cdot 10^{-8}$ bar. La dissolution et l'hydratation du dioxyde de soufre peut être modélisée par la transformation



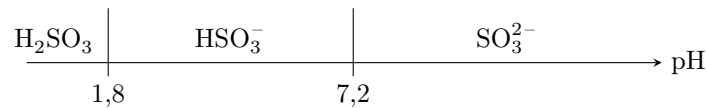
caractérisée par une constante d'équilibre $K = 1,25$.

Données : $\text{p}K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1,8$; $\text{p}K_{\text{a}2}(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$.

- 1 - Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques du soufre intervenant dans la solution aqueuse.
- 2 - Sachant que la solution à l'équilibre est plus acide que l'eau de pluie naturelle, quelle espèce du diagramme précédent est assurément en concentration négligeable ?
- 3 - En déduire l'équation de la réaction responsable majoritairement de l'acidification de l'eau à partir de H_2SO_3 .
- 4 - Déterminer la concentration de H_2SO_3 à l'équilibre.
- 5 - En déduire la concentration en H_3O^+ et le pH de la solution. Un bilan de matière peut aider.
- 6 - Calculer la concentration à l'équilibre de l'espèce négligée précédemment. Commenter la validité de l'hypothèse.

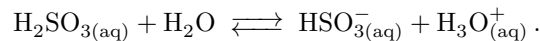
Éléments de correction

1 Le pH frontière entre les domaines de prédominance est donné par le pK_a du couple.



2 Comme le pH est inférieur à 6, alors SO_3^{2-} est nécessairement minoritaire dans la solution car hors de son domaine de prédominance.

3 On en déduit que H_2SO_3 ne libère qu'un seul de ses deux protons. La réaction associée est donc



4 Dans l'état d'équilibre, les deux équilibres sont atteints. La loi d'action des masses appliquée à l'équilibre de dissolution donne

$$\frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]/c^\circ}{p/p^\circ} = K \quad \text{d'où} \quad \boxed{[\text{H}_2\text{SO}_3] = Kp = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.}$$

5 Le pH se détermine à partir du deuxième équilibre, mais la concentration en HSO_3^- n'est pas connue, ce qui empêche d'appliquer la loi d'Henderson. Néanmoins, on constate grâce à un bilan de matière que

$$[\text{HSO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Ne pas parler pour autant de proportions stoéchiométriques : ce vocabulaire ne s'applique qu'aux réactifs.

Sachant que cet équilibre est celui qui définit K_{a1} , la loi d'action des masses donne

$$\frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = K_{a1} \quad \text{d'où} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a1} [\text{H}_2\text{SO}_3] = K_{a1} Kp.$$

On en déduit

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} Kp} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} = 4,4.}$$

6 La loi d'action des masses appliquée à l'équilibre définissant K_{a2} donne

$$\frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_3^-]} = K_{a2}.$$

Comme $[\text{HSO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, on en déduit

$$\boxed{[\text{SO}_3^{2-}] = K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.}$$

Elle est bien très inférieure à $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-]$, ce qui légitime de la négliger dans le bilan de matière globale.