

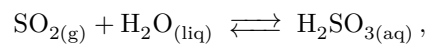


# Acido-basité

## 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  $\text{SO}_2$  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



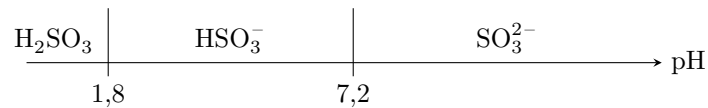
caractérisée par une constante d'équilibre  $K = 1,25$ .

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  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .
- 4 - Déterminer la concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  à l'équilibre.
- 5 - En déduire la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  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.

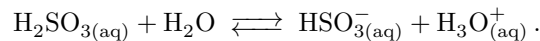
**Éléments de correction**

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  $\text{SO}_3^{2-}$  est nécessairement minoritaire dans la solution car hors de son domaine de prédominance.

3 On en déduit que  $\text{H}_2\text{SO}_3$  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  $\text{HSO}_3^-$  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.