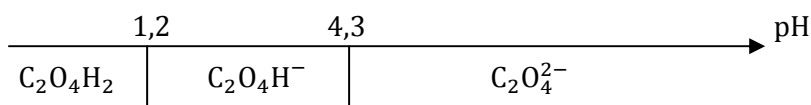


## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

### Partie I : Complexation de $\text{Fe}^{3+}$ par l'ion oxalate

#### De l'acide oxalique à l'ion oxalate

1) Diagramme de prédominance :



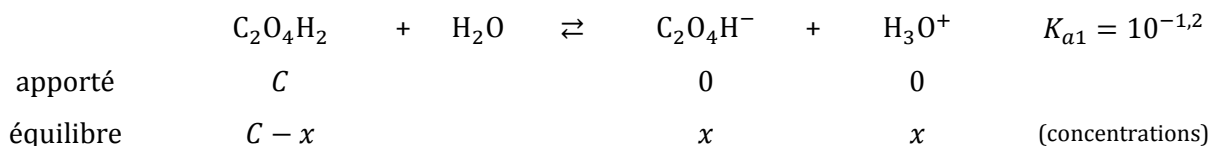
2) C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sup>-</sup> est la base du couple C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sup>-</sup> et l'acide du couple C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sup>-</sup>/C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> :

C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sup>-</sup> est une espèce amphotère (ou un ampholyte).

3) Comme le suggère l'énoncé, on fait l'hypothèse que la concentration en ions oxalate C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> est négligeable à l'équilibre.

*Rappel : Cette hypothèse, très classique dans le cas de la dissolution d'un diacide faible, vient du fait que puisqu'un acide faible ne se dissocie que partiellement dans l'eau, on s'attend à ce qu'il en reste en quantité notable à l'équilibre, donc à se trouver loin du domaine de prédominance de la dibase conjuguée...*

On ne considère donc que la première acidité de l'acide oxalique ; la réaction prépondérante avec l'eau est celle conduisant à C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sup>-</sup> :



*On voit immédiatement que puisque  $x < C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , le pH sera nécessairement supérieur à 1,0... On est donc sûr de ne pas être largement dans le domaine de prédominance de C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub> à l'équilibre ; il est inutile de supposer que x puisse être négligeable devant C.*

On résout l'équation du deuxième degré :

$$K_{a1} = \frac{x^2}{C - x}$$

$$x^2 + K_{a1}x - K_{a1}C = 0$$

... et on trouve  $x = 0,054 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ , d'où :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3$$

On calcule alors la concentration [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>] en utilisant :

$$K_{a2} = 10^{-4,3} = \frac{x[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{x} \Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 10^{-4,3} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On trouve bien [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>] ≪ [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sup>-</sup>] = x = 0,054 mol·L<sup>-1</sup> et [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>] ≪ [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] = C - x = 0,046 mol·L<sup>-1</sup>.

Les ions  $C_2O_4^{2-}$  sont bien en concentration négligeable dans cette solution.

4) Une solution tampon est une solution qui contient l'acide et la base conjugués d'un couple A/B dans des concentrations voisines et suffisamment élevées. Le pH est voisin du  $pK_a$  du couple ; on choisit donc ici un couple A/B de  $pK_a$  voisin de 6,0.

Une solution tampon possède les deux propriétés fondamentales suivantes :

- son pH est invariant par dilution modérée ;
- son pH varie peu par ajout modéré d'acides ou de bases.

5) Le pH étant fixé par le tampon, on a en permanence  $[H_3O^+] = 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans la solution. On utilise donc les constantes  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  pour trouver les rapports demandés :

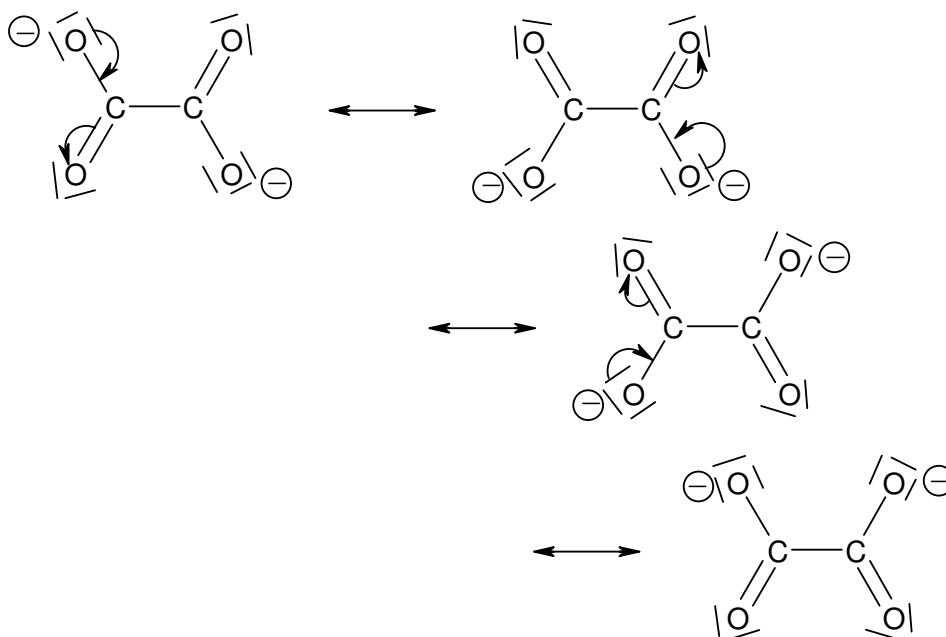
$$\frac{[C_2O_4^{2-}]}{[C_2O_4H^-]} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} = 10^{6,0-4,3} \approx 50$$

$$\frac{[C_2O_4^{2-}]}{[C_2O_4H_2]} = \frac{[C_2O_4^{2-}]}{[C_2O_4H^-]} \times \frac{[C_2O_4H^-]}{[C_2O_4H_2]} = \frac{K_{a2}K_{a1}}{[H_3O^+]^2} = 10^{12,0-4,3-1,2} \approx 3,2 \cdot 10^6$$

$\frac{[C_2O_4^{2-}]}{[C_2O_4H^-]} \approx 50$  et  $\frac{[C_2O_4^{2-}]}{[C_2O_4H_2]} \approx 3,2 \cdot 10^6$  : dans ce tampon, seule la forme  $C_2O_4^{2-}$  de l'acide oxalique est en concentration non négligeable.

### Diagramme de répartition des complexes fer(III)-oxalate

6) L'ion est décrit par quatre formules mésomères équivalentes :



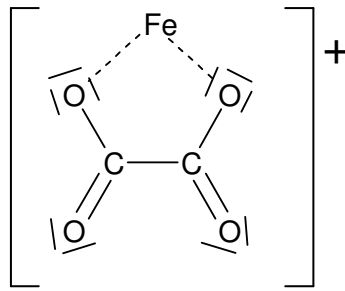
L'ion réel étant l'hybride de résonance de ces quatre formules mésomères, on en déduit que :

les liaisons CO ont rigoureusement la même longueur dans l'ion oxalate.

7) Un ligand qui se lie simultanément par deux atomes différents est

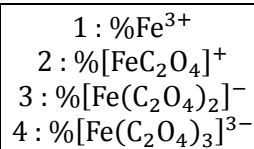
un ligand bidenté.

On obtient le complexe oxalatofer (III) :



Remarque : Les deux atomes d'oxygène de l'ion oxalate qui se lient simultanément au fer ne peuvent pas être deux atomes liés au même carbone car cela impliquerait un cycle à quatre atomes avec le fer, beaucoup trop tendu. Un ion carboxylate n'est pas un ligand bidenté.

8) Pour les valeurs de  $pC_2O_4$  les plus élevées, la concentration en ligand diminue dans le milieu. L'espèce prédominante à droite du diagramme est donc l'ion libre  $Fe^{3+}$ . Puis lorsque  $pC_2O_4$  diminue, c'est-à-dire  $[C_2O_4^{2-}]$  augmente, prédominent successivement les complexes avec 1, 2 puis 3 ligands oxalate, d'où l'attribution des courbes :



9) L'abscisse des **points d'intersection** entre courbes successives permet de trouver les  $\log K_{fi}$ .

En effet, on montre par exemple que lorsque les courbes 1 et 2 se coupent, on a  $[Fe^{3+}] = [FeC_2O_4]^+$  ; or  $K_{f1} = \frac{[FeC_2O_4]^+}{[Fe^{3+}][C_2O_4^{2-}]}$ , donc  $K_{f1} = \frac{1}{[C_2O_4^{2-}]_{inter}}$ , soit  $\log K_{f1} = pC_2O_{4inter}$ .

On trouve :

|  |
|--|
| $\log K_{f1} = 8,0 \Rightarrow K_{f1} = 10^{+8,0}$ |
| $\log K_{f2} = 6,2 \Rightarrow K_{f2} = 10^{+6,2}$ |
| $\log K_{f3} = 4,4 \Rightarrow K_{f3} = 10^{+4,4}$ |

Les constantes de formation globales sont les produits des constantes de formation successives :

|   |
|---|
| $\beta_1 = K_{f1} = 10^{+8,0}$              |
| $\beta_2 = K_{f1}K_{f2} = 10^{+14,2}$       |
| $\beta_3 = K_{f1}K_{f2}K_{f3} = 10^{+18,6}$ |

10) Dans le domaine où  $[C_2O_4^{2-}]$  est supérieure à  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , c'est-à-dire  $pC_2O_4 < 6$ , on voit que la courbe 1 semble confondue avec l'axe des abscisses, ce qui veut dire que la concentration en ion libre  $Fe^{3+}$  est négligeable dans ce domaine.

Par conséquent, on peut considérer que le fer (III) se répartit quasi exclusivement entre les trois complexes, soit :

$$\%[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} = 100 \times \frac{[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}}{[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + [Fe(C_2O_4)_2]^- + [FeC_2O_4]^+}$$

$$\%[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} = 100 \times \frac{1}{1 + \frac{[Fe(C_2O_4)_2]^-}{[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}} + \frac{[FeC_2O_4]^+}{[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}}}$$

$$\%[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} = \frac{100}{1 + \frac{1}{K_{f3}[C_2O_4^{2-}]} + \frac{1}{K_{f2}K_{f3}[C_2O_4^{2-}]^2}}$$

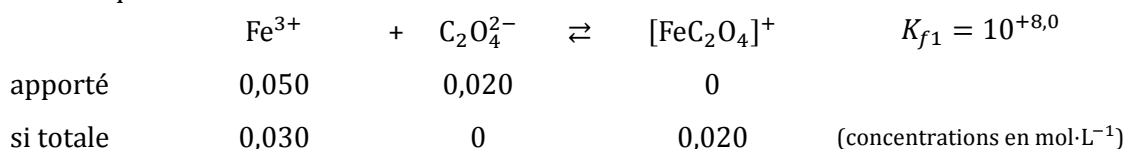
|   |
|---|
| $\%[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} = \frac{100}{1 + 10^{pC_2O_4 - 4,4} + 10^{2pC_2O_4 - 10,6}}$ |
|---|

## Réalisation de solutions

11) On apporte l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  et le ligand oxalate, qui vont se complexer. Il faut immédiatement remarquer que **l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est apporté en excès**. Rien qu'en formant le premier complexe  $[\text{FeC}_2\text{O}_4]^+$ , il n'y a pas assez de ligand pour consommer la moitié de  $\text{Fe}^{3+}$ . On est donc certain que la courbe 1 restera au-dessus de 50% à l'équilibre.

On voit alors que dans le domaine où la courbe 1 est au-dessus de 50%, les espèces 3 et 4 sont négligeables, de même que le ligand car  $\text{pC}_2\text{O}_4 > 9$ .

Par conséquent, seule la réaction de formation du premier complexe est à prendre en compte. Cette réaction est quasi-totale :



À l'issue de cette réaction, on voit que cohabitent les espèces majoritaires :

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (courbe 1 à 60\%)} \\ [\text{FeC}_2\text{O}_4]^+ = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (courbe 2 à 40\%)}$$

On vérifie alors que toutes les autres espèces sont bien en concentration négligeable :

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{[\text{FeC}_2\text{O}_4]^+}{[\text{Fe}^{3+}]K_{f1}} = 6,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (pC}_2\text{O}_4 = 8,2) \\ [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^- = K_{f2}[\text{FeC}_2\text{O}_4]^+[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} = K_{f3}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

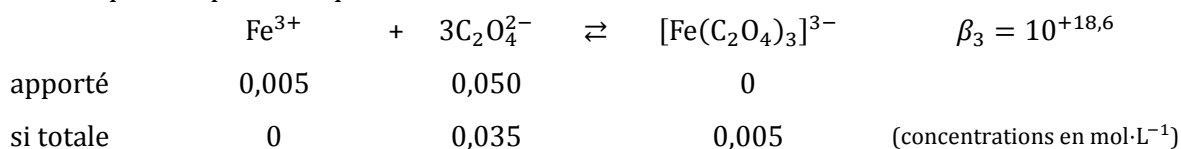
12) On calcule tout d'abord les concentrations apportées :

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{2C_1V_1}{V_1 + V_2} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2} = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On constate cette fois que c'est **le ligand qui est en large excès**. Il y en a dix fois plus que de  $\text{Fe}^{3+}$  ! Par conséquent, même en cas de complexation totale (au maximum trois oxalate par  $\text{Fe}^{3+}$ ), on est certain qu'il restera une concentration de ligand supérieure à  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ... donc que  $\text{pC}_2\text{O}_4$  sera inférieur à 2 à l'équilibre.

On voit alors sur le digramme de répartition que seul le complexe  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  est en concentration non négligeable dans cette zone.

La réaction qui s'est produite quasi-totalement est donc :



À l'issue de cette réaction, on voit que cohabitent les espèces majoritaires :

$$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (courbe 4 à quasiment 100\%)} \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (pC}_2\text{O}_4 = 1,5)$$

On vérifie alors que toutes les autres espèces sont bien en concentration négligeable :

$$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^- = \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]K_{f3}} \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{FeC}_2\text{O}_4]^+ = \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]K_{f2}} \approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeC}_2\text{O}_4]^+}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]K_{f1}} \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

13) On calcule le quotient réactionnel  $Q = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3$  de la réaction de dissolution de l'hydroxyde ferrique dans chacune des deux solutions.

Les solutions étant tamponnées, on sait que  $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$(S1) Q = 0,030 \times (10^{-8})^3 = 3 \cdot 10^{-26}$$

$$(S2) Q = (3 \cdot 10^{-17}) \times (10^{-8})^3 = 3 \cdot 10^{-41}$$

On constate que  $Q > K_s$  pour (S1) et  $Q < K_s$  pour (S2) :

(S1) est saturée : un précipité  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  doit apparaître.  
(S2) est limpide.

## Partie II : L'eau liquide...

### La molécule d'eau isolée

1) L'eau lourde est utilisée dans certains réacteurs nucléaires car c'est un modérateur de neutrons.

2) 1 mole d'eau contient 2 moles d'atomes d'hydrogène, donc  $0,015\% \times 2 = 3 \cdot 10^{-4}$  mol d'atomes de deutérium.

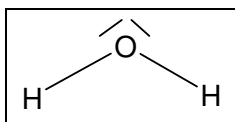
La masse molaire du deutérium étant d'approximativement  $M(D) = 2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 1 mole d'eau contient donc une masse de  $6 \cdot 10^{-4} \text{ g}$  de deutérium.

Pour obtenir 1 gramme de deutérium, il faut donc  $\frac{1}{6 \cdot 10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^3$  mol d'eau, soit une masse de 30 kg d'eau (car  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

La masse volumique de l'eau étant d'environ  $1 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

il faut environ 30 litres d'eau pour extraire 1 gramme de deutérium.

3) Molécule d'eau :



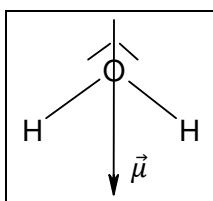
Le type VSEPR est  $\text{AX}_2\text{E}_2$ . Cette géométrie dérive de celle du tétraèdre régulier (angles idéaux de  $109,47^\circ$ ) mais deux directions de ce tétraèdre sont occupées par des doublets non liants, donc

la molécule d'eau est coudée.

L'angle est légèrement inférieur à  $109,47^\circ$  car les doublets non liants sont plus répulsifs que les doublets liants, ce qui a tendance à refermer légèrement l'angle HOH.

4) Les liaisons OH sont polarisées car l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène. La molécule d'eau est globalement polarisée car les vecteurs moment dipolaire des liaisons ne s'annulent pas en raison de la géométrie coudée.

Le moment dipolaire de la molécule d'eau est bissecteur de l'angle HOH :



## L'eau liquide : un liquide très cohésif

5) L'ordre de grandeur du rayon terrestre est de  $R \approx 6000$  km, donc celui de la surface du globe est de  $4\pi R^2 \approx 5 \cdot 10^8$  km<sup>2</sup>, donc à peu près  $3 \cdot 10^8$  km<sup>2</sup> pour les océans.

Il reste à multiplier par la profondeur moyenne des océans, qui est de l'ordre de quelques km, et on en déduit :

L'ordre de grandeur du volume des océans est de  $10^9$  km<sup>3</sup>.

6) Les éléments d'une même colonne possèdent le même nombre d'électrons de valence, soit ici six. En se liant avec deux atomes H, les atomes de la colonne de l'oxygène complètent leur octet, voir la structure de Lewis à la question 3.

7) Par convention, la pression standard est fixée à :

$P^0 = 1$  bar exactement.

8) Les molécules H<sub>2</sub>X sont toutes les trois polaires, comme l'eau (question 4). Les moments dipolaires sont proches quand on descend dans la colonne car l'écart d'électronégativité entre H et X se réduit, mais les longueurs de liaison augmentent...

Par contre, on constate une augmentation de la taille de l'atome X quand on descend dans une colonne, et donc une **augmentation de la polarisabilité**.

Les forces de van der Waals qui dépendent de la polarisabilité, c'est-à-dire les forces de Debye et surtout **les forces de London** sont donc plus intenses quand le numéro de ligne augmente, ce qui explique l'augmentation de la température d'ébullition.

9) Si on prolongeait la tendance observée dans le tableau à la ligne n°2, on s'attendrait à trouver pour l'eau  $T_{eb} \approx -80^\circ\text{C}$  et  $T_{fus} \approx -100^\circ\text{C}$ ... Or on sait bien que l'eau bout à  $T_{eb} = +100^\circ\text{C}$  et que la glace fond à  $T_{fus} = 0^\circ\text{C}$  !

Ces températures de changement d'état anormalement élevées s'interprètent par l'existence d'une force intermoléculaire particulièrement intense entre les molécules d'eau : la **liaison hydrogène**.

La liaison hydrogène a une intensité de l'ordre de  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre molécules d'eau, contre quelques  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les forces de van der Waals.

Elle n'intervient pas pour les molécules H<sub>2</sub>X à partir de la 3<sup>ème</sup> période, car la liaison HX n'est alors pas assez polarisée.

## La constante diélectrique de l'eau est élevée

10) La constante diélectrique relative  $\epsilon$  d'un solvant est une constante non dimensionnée par laquelle il faut multiplier la permittivité diélectrique du vide  $\epsilon_0$  pour trouver la permittivité diélectrique  $\epsilon_S$  du solvant :

$$\epsilon_S = \epsilon_0 \times \epsilon$$

La permittivité du solvant intervient dans l'expression de la force de Coulomb  $F$  qui s'exerce entre un anion de charge  $-z_1e$  et un cation de charge  $+z_2e$  distants de  $d$  :

$$F = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_S d^2}$$

Ainsi, plus  $\epsilon$  est grand, plus  $\epsilon_S$  l'est et moins la force de Coulomb est intense entre les ions... Un solvant de grande constante diélectrique comme l'eau dissout donc bien les ions car les anions et les cations s'attirent très peu donc se séparent facilement.

11) La pression partielle d'un gaz est la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans le même volume  $V$  à la même température  $T$ . Les gaz étant supposés parfaits, on peut écrire :

$$P_{\text{SO}_2} V = n_{\text{SO}_2} RT$$

... soit une concentration molaire en SO<sub>2</sub> :

$$\frac{n_{\text{SO}_2}}{V} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}$$

... et donc une teneur massique :

$$t_m = \frac{MP_{\text{SO}_2}}{RT} = 51,8 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$$

Cette teneur est proche de la norme française. L'atmosphère étudiée ici est donc une bonne modélisation d'une situation réelle.

**12)** On applique la loi de Guldberg et Waage sur l'équilibre de dissolution du gaz, en remplaçant l'activité du gaz  $\text{SO}_2$  par  $\frac{P_{\text{SO}_2}}{p^0}$  et l'activité du soluté  $\text{H}_2\text{SO}_3$  par  $\frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{c^0}$  (on n'omet pas la constante  $c^0$  car l'énoncé semble l'imposer) :

$$K^0 = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{P_{\text{SO}_2}} \times \frac{p^0}{c^0}$$

On obtient donc :

$$c_1 = [\text{H}_2\text{SO}_3] = K^0 c^0 \times \frac{P_{\text{SO}_2}}{p^0}$$

On utilise ensuite les constantes d'acidité pour exprimer les autres formes de l'acide sulfureux :

$$c_2 = [\text{HSO}_3^-] = \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{SO}_3]}{h} = \frac{K_{a1}K^0 c^0}{h} \times \frac{P_{\text{SO}_2}}{p^0}$$

$$c_3 = [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HSO}_3^-]}{h} = \frac{K_{a1}K_{a2}K^0 c^0}{h^2} \times \frac{P_{\text{SO}_2}}{p^0}$$

En résumé :

$$\alpha_1 = K^0 c^0$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K^0 c^0}{h}$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K^0 c^0}{h^2}$$

**13)** On attribue les courbes :

$$\begin{array}{l} \text{(a) à } \log\left(\frac{c_3}{c^0}\right) \text{ (espèce } \text{SO}_3^{2-}\text{)} \\ \text{(b) à } \log\left(\frac{c_2}{c^0}\right) \text{ (espèce } \text{HSO}_3^-\text{)} \\ \text{(c) à } \log\left(\frac{c_1}{c^0}\right) \text{ (espèce } \text{H}_2\text{SO}_3\text{)} \end{array}$$

On peut justifier de deux façons :

- en disant que le diacide  $\text{H}_2\text{SO}_3$  prédomine aux pH les plus bas, puis c'est le tour de l'ampholyte  $\text{HSO}_3^-$ , puis, aux pH les plus élevés, la dibase  $\text{SO}_3^{2-}$  prédomine... or la courbe (c) est au-dessus des autres à bas pH, puis c'est la courbe (b), puis (a)...

- en établissant les équations des courbes de Sillen à partir des expressions de la question 12 :

$$\log\left(\frac{c_1}{c^0}\right) = \log\left(K^0 \frac{P_{\text{SO}_2}}{p^0}\right) = \text{Cte indépendante du pH : courbe (c)}$$

$$\log\left(\frac{c_2}{c^0}\right) = \log\left(K_{a1}K^0 \frac{P_{\text{SO}_2}}{p^0}\right) + \text{pH, la pente est donc de 1 : courbe (b)}$$

$$\log\left(\frac{c_3}{c^0}\right) = \log\left(K_{a1}K_{a2}K^0 \frac{P_{\text{SO}_2}}{p^0}\right) + 2\text{pH, la pente est donc de 2 : courbe (a)}$$

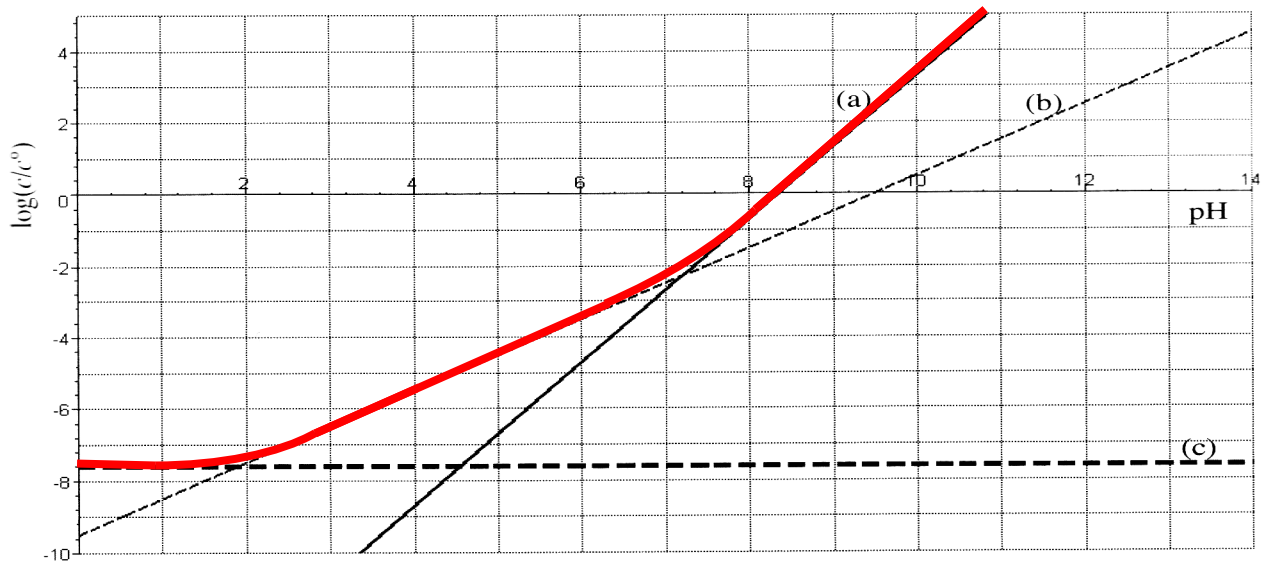
**14)** Lorsque (a) et (b) se coupent, c'est que  $c_2 = c_3$  donc  $\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 7,2$ .

Lorsque (b) et (c) se coupent, c'est que  $c_1 = c_2$ , donc  $\text{pH} = \text{p}K_{a1} = 1,9$ .

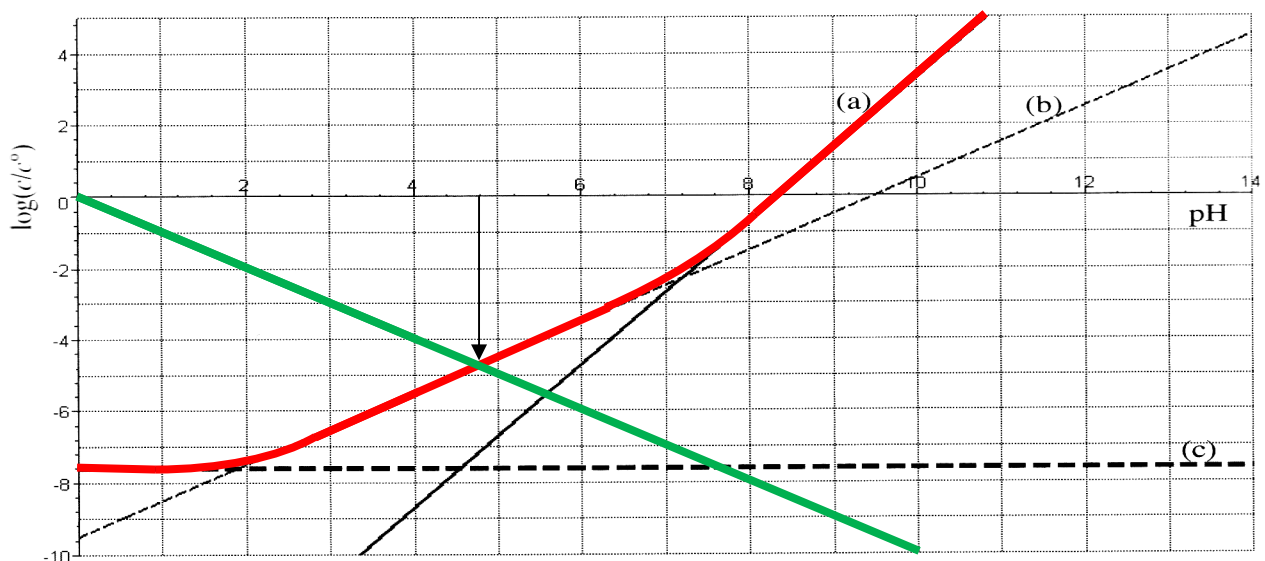
$$\text{p}K_{a1} = 1,9 ; \text{p}K_{a2} = 7,2$$

**15)** La concentration totale en soufre dissous est  $c_T = c_1 + c_2 + c_3$ .

Or lorsqu'une courbe de Sillen est au moins une unité au-dessus des autres, cela signifie que la concentration qu'elle représente est au moins dix fois supérieure... Par conséquent, la courbe  $\log\left(\frac{c_T}{c^0}\right)$  est quasiment confondue avec la courbe de Sillen la plus élevée, sauf au voisinage des intersections où on note une légère « déformation » :



16) On ajoute en vert la courbe  $\log(h) = -\text{pH}$  :



On constate que cette courbe coupe la courbe  $\log\left(\frac{c_T}{c^0}\right)$  dans le domaine où  $\text{HSO}_3^-$  est ultra majoritaire. Or si  $\text{SO}_3^{2-}$  est négligeable, alors la dissolution du dioxyde soufre entraîne nécessairement  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-]$  à l'équilibre... L'intersection des courbes rouge et verte représente donc le point d'équilibre du système.

La solution ayant dissous  $\text{SO}_2$  a donc un pH d'environ 4,8.