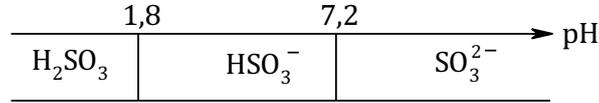


# Corrigé exercice 12

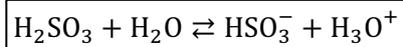
## PLUIES ACIDES

1) Diagramme de prédominance :



2) La dissolution de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  entraîne l'acidification de la solution. Le pH d'équilibre étant inférieur à celui de l'eau de pluie (de l'ordre de 6 comme l'indique l'énoncé à la première ligne), on voit sur le diagramme de prédominance que cela signifie que l'on est hors du domaine de prédominance de  $\text{SO}_3^{2-}$ . On en déduit donc que  $\text{SO}_3^{2-}$  est probablement en concentration négligeable.

3) L'équation responsable de l'acidification de l'eau de pluie est donc :



4) On applique la loi de l'équilibre chimique à la réaction (3) :

$$K_3 = 1,25 = \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{a_{\text{SO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

La solution étant assez diluée, on peut admettre que  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  et que l'on peut remplacer l'activité du soluté  $\text{H}_2\text{SO}_3$  par sa concentration. Par contre, il ne faut pas oublier que  $\text{SO}_2$  est un gaz (supposé parfait), donc  $a_{\text{SO}_2} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P^0}$ , avec  $P^0 = 1 \text{ bar}$ , donc :

$$K_3 = 1,25 = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{P^0}\right) c^0}, \text{ avec } c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Comme la solution est surmontée d'une atmosphère telle que  $P_{\text{SO}_2} = 8,0 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$ , on en déduit :

$$\boxed{[\text{H}_2\text{SO}_3] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

Le bilan de matière de la réaction écrite au 3) montre que l'on a nécessairement  $[\text{HSO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$  à l'équilibre. Notons  $h$  cette concentration commune. Comme on vient de calculer  $[\text{H}_2\text{SO}_3]$  à l'équilibre, l'application du  $K_a$  donne directement :

$$K_1 = 10^{-1,8} = \frac{h^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]c^0}$$

... dont on tire :

$$h = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [\text{HSO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\boxed{\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0} = 4,4}$$

5) Les concentrations des espèces majoritaires  $[\text{HSO}_3^-]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  étant maintenant connues, on calcule la concentration  $[\text{SO}_3^{2-}]$  en utilisant simplement la constante  $K_2$  :

$$K_2 = 10^{-7,2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-] \cdot c^0}$$

On trouve :

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

Cette concentration est bien négligeable devant  $[\text{HSO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ , ce qui valide le fait qu'on pouvait

négliger les réactions formant  $\text{SO}_3^{2-}$  pour calculer la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

*Remarque : On n'a rien à vérifier sur la concentration d'équilibre de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  car celle-ci est maintenue constante par l'équilibre (3), et donc par la pression partielle de  $\text{SO}_3$  dans l'atmosphère extérieure, indépendamment des réactions acido-basiques qui ont lieu dans la solution.*