

Concentrations en HSO_3^- et SO_3^{2-} dans une solution d'acide sulfureux

Calculer les concentrations en HSO_3^- et SO_3^{2-} dans une solution 0.01M d'acide sulfureux ($\text{pK}_{a1} (\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1.80$; $\text{pK}_{a2} (\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7.21$)

- Espèces présentes : OH^- , H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-} , H_3O^+
- Conservation de la matière : $[\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] = c_0 = 0.01 \text{ M}$ (1)

- Electroneutralité de la solution : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2 [\text{SO}_3^{2-}]$ (2)

- Constantes d'acidité : $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$ (3)

$$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \quad (4)$$

La solution est acide donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$.

La seconde acidité est assez faible donc : $[\text{HSO}_3^-] \gg [\text{SO}_3^{2-}]$.

(2) donne donc $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HSO}_3^-]$ et (1) donne donc $[\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] \approx c_0$ soit : $[\text{H}_2\text{SO}_3] \approx c_0 - [\text{HSO}_3^-]$

En reportant dans l'expression de K_{a1} , on obtient $K_{a1} = \frac{[\text{HSO}_3^-]^2}{c_0 - [\text{HSO}_3^-]}$. La résolution de cette équation du second degré en

$[\text{HSO}_3^-]$: $(x^2 + K_{a1}x - K_{a1}c_0 = 0)$ conduit à **$[\text{HSO}_3^-] = 6.95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$** .

En utilisant l'expression de K_{a2} , on obtient, puisque $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HSO}_3^-]$,

$$K_{a2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = \mathbf{6.17 \cdot 10^{-8} \text{ M}}$$