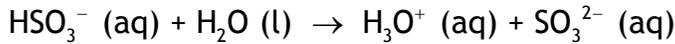
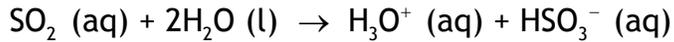


Équilibre SO₂ - hydrogénosulfite - sulfite

Réactions chimiques



Constantes d'équilibre

$$K' = K \frac{c^o}{\gamma_{\text{SO}_2} P^o} = K_{\text{H,c/P}} = \frac{[\text{SO}_2(\text{aq})]}{P_{\text{SO}_2(\text{g})}} \quad (1)$$

$$K'_{a1} = K_a \frac{\gamma_{\text{SO}_2} c^o}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{HSO}_3^-}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2(\text{aq})]} \quad (2)$$

$$K'_{a2} = K_a \frac{\gamma_{\text{HSO}_3^-} c^o}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{SO}_3^{2-}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \quad (3)$$

$$K'_w = K_w \frac{c^{o2}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{OH}^-}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (4)$$

Conservation de la matière

n_T nombre total de moles des espèces sulfurées

$$n_T = \frac{P_{\text{SO}_2(\text{g})} V_{\text{air}}}{RT} + V_{\text{eau}} \left([\text{SO}_2(\text{aq})] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \right) \quad (5)$$

Conditions initiales

Les conditions initiales donnent n_T . Si met à l'équilibre de l'eau, de volume V_{eau} , initialement pure et de l'air contenant une certaine pression partielle de SO₂ (g) :

$$n_T = \frac{P_{\text{SO}_2(\text{g}) \text{ initiale}} V_{\text{air}}}{RT} \quad (6)$$

- De l'air initialement pur de volume V_{air} et une solution aqueuse de volume V_{eau} dans laquelle on dissout une molarité c_T de sulfite ou hydrogénosulfite :

$$n_T = c_T V_{\text{eau}} \quad (7)$$

Le cas du système ouvert est un cas particulier dans lequel $V_{\text{air}} \gg V_{\text{eau}}$.

Expression des concentrations en fonction du pH - Construction du diagramme pC-pH

$$(4) \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-] = \frac{K'_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (8)$$

$$(3) \quad \Rightarrow \quad [\text{HSO}_3^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K'_{a2}} [\text{SO}_3^{2-}] \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
(2) \quad & \Rightarrow [\text{SO}_2(\text{aq})] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K'_{a1}} [\text{HSO}_3^-] \\
+(9) \quad & \Rightarrow [\text{SO}_2(\text{aq})] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K'_{a1}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K'_{a2}} [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K'_{a1}K'_{a2}} [\text{SO}_3^{2-}] \quad (10) \\
(5) \quad & \Rightarrow \frac{n_T}{V_{\text{eau}}} = \frac{P_{\text{SO}_2(\text{g})}}{RT} \frac{V_{\text{air}}}{V_{\text{eau}}} + ([\text{SO}_2(\text{aq})] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]) \\
+(1) \quad & \Rightarrow \frac{n_T}{V_{\text{eau}}} = \frac{[\text{SO}_2(\text{aq})]}{RTK_{\text{H,c/P}}} \frac{V_{\text{air}}}{V_{\text{eau}}} + ([\text{SO}_2(\text{aq})] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]) \\
+(9) \quad & \Rightarrow \frac{n_T}{V_{\text{eau}}} = \frac{[\text{SO}_2(\text{aq})]}{RTK_{\text{H,c/P}}} \frac{V_{\text{air}}}{V_{\text{eau}}} + \left([\text{SO}_2(\text{aq})] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K'_{a2}} [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}] \right) \\
+(10) \quad & \Rightarrow \frac{n_T}{V_{\text{eau}}} = \frac{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K'_{a1}K'_{a2}} [\text{SO}_3^{2-}]}{RTK_{\text{H,c/P}}} \frac{V_{\text{air}}}{V_{\text{eau}}} + \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K'_{a1}K'_{a2}} [\text{SO}_3^{2-}] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K'_{a2}} [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}] \right) \\
& \Rightarrow \frac{n_T}{V_{\text{eau}}} = [\text{SO}_3^{2-}] \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{RTK_{\text{H,c/P}}K'_{a1}K'_{a2}} \frac{V_{\text{air}}}{V_{\text{eau}}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K'_{a1}K'_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K'_{a2}} + 1 \right) \\
& \Rightarrow [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{\frac{n_T}{V_{\text{eau}}}}{\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{RTK_{\text{H,c/P}}K'_{a1}K'_{a2}} \frac{V_{\text{air}}}{V_{\text{eau}}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K'_{a1}K'_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K'_{a2}} + 1 \right)} \quad (11)
\end{aligned}$$

L'équation (11), assortie de l'équation (6) ou (7) pour calculer n_T/V_{eau} , donne la concentration de sulfite en fonction du pH et du rapport des volumes d'eau et d'air. Les équations (9) et (10) permettent de calculer ensuite la concentration des autres espèces sulfurées en solution HA. Pour la quantité de $\text{SO}_2(\text{g})$ restant dans l'air, on utilise l'équation de conservation de la matière.