

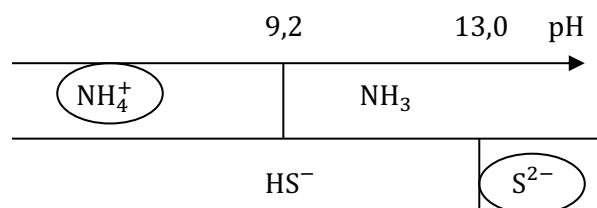
Corrigé exercice 13

PRÉVISION D'UNE RÉACTION

La dissolution du sulfure d'ammonium peut être modélisée par la réaction rigoureusement totale d'équation : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{(s)} \rightarrow 2\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{S}^{2-}_{(aq)}$ (on omettra les indices « aq » pour les solutés par la suite).

La solution réalisée consiste donc en un apport de 2,00 mmol d'ions ammonium NH_4^+ et de 1,00 mmol d'ions sulfure S^{2-} .

On trace les diagrammes de prédominance des deux couples acido-basiques sur une même échelle de pH :



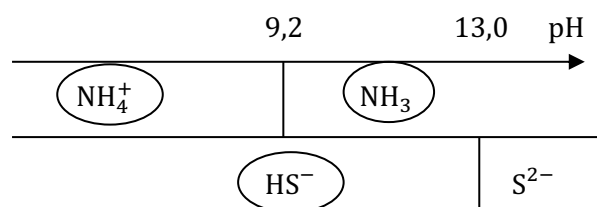
On constate que les ions apportés par la dissolution du sel sont dans des domaines de prédominance disjoints : ils vont donc réagir l'un avec l'autre selon une réaction acido-basique **quasi-totale** (tous les réactifs étant des solutés, la réaction conduit nécessairement à un état d'équilibre chimique) :

| | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------|---|-----------------|---|---------------|---|---------------|-----------------------------------|
| | NH_4^+ | + | S^{2-} | = | NH_3 | + | HS^- | |
| quantités apportées | 2,00 | | 1,00 | | 0 | | 0 | |
| bilan à l'équilibre chimique | 1,00 | | 0 (traces) | | 1,00 | | 1,00 | (quantités de matière en mmol) |

On obtient donc une solution aqueuse contenant trois espèces en concentration non négligeable :

$$\boxed{[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = [\text{HS}^-] = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

La visualisation de cette situation sur le diagramme de prédominance montre que ces espèces sont maintenant compatibles, il n'y a plus de domaines disjoints :



On vérifie que toutes les autres espèces sont en concentration négligeable.

Tout d'abord, le fait que l'on ait $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$ indique qu'on est à la frontière de prédominance de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, donc $\text{pH} = 9,2$, soit $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 6 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On en déduit immédiatement $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} (c^\circ)^2 \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À $\text{pH} = 9,2$, on se situe à environ 4 unités de pH de la frontière de prédominance de $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$: ceci est bien cohérent avec une concentration négligeable de $[\text{S}^{2-}]$. On peut calculer cette concentration

résiduelle numériquement en appliquant la constante d'équilibre $K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]c^\circ} = \frac{[\text{S}^{2-}] \times 6 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-2} \times c^\circ}$, dont on tire $[\text{S}^{2-}] \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Toutes ces concentrations sont bien négligeables. Le résultat est valide :

$$\begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 6 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{HO}^-] \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{S}^{2-}] \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{array}$$

Quel que soit le volume de la fiole jaugée, le bilan de matière en moles de la réaction quasi-totale aurait été le même, on aurait donc abouti à des **concentrations égales en NH_3 et NH_4^+** , c'est-à-dire qu'on se situerait toujours à la frontière de prédominance de NH_4^+ et de NH_3 donc à $\text{pH} = 9,2$.

On a réalisé une **solution tampon** basée sur le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Le fait que le volume de la fiole jaugée n'influe pas sur le pH illustre le fait que **le pH d'une solution tampon est invariant par dilution**.

Remarque : La dilution doit tout de même être modérée. Il faut conserver le fait que les espèces H_3O^+ , HO^- et S^{2-} sont négligeables. Si on dilue trop et que les concentrations des espèces NH_4^+ et NH_3 deviennent de l'ordre de grandeur de $[\text{HO}^-]$, alors on ne peut plus négliger la réaction $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ et le problème est plus complexe.