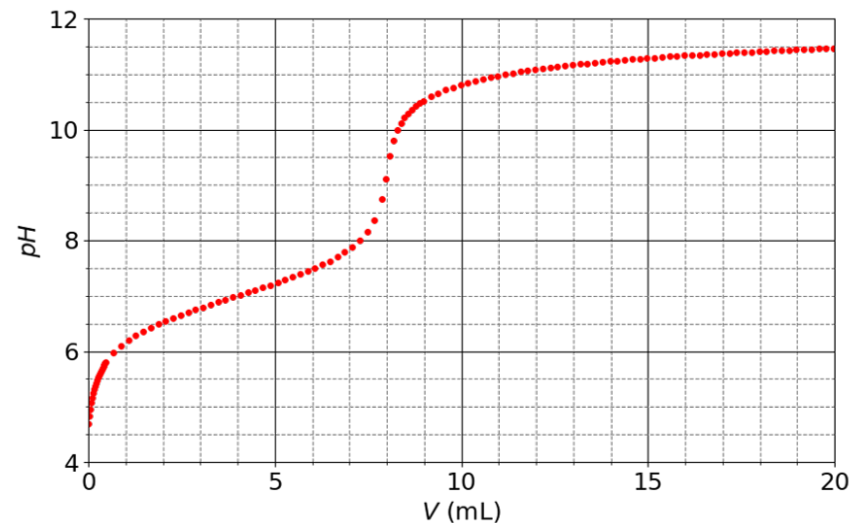
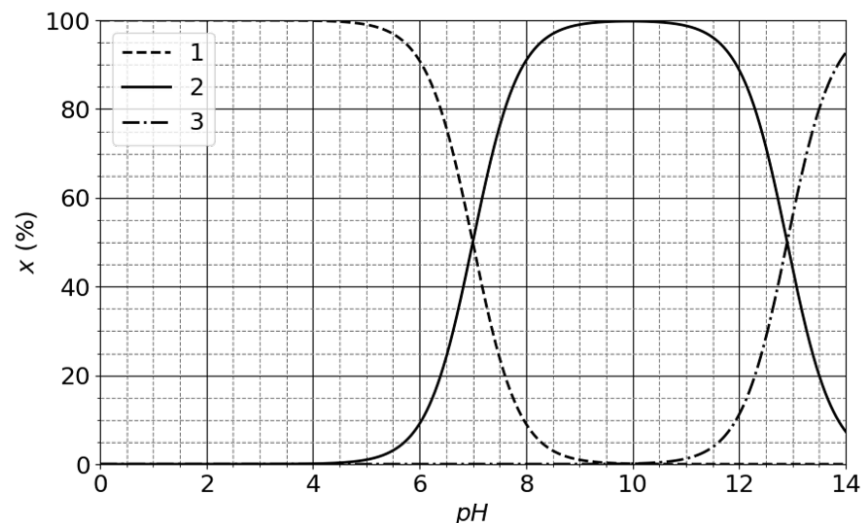


Acide sulfhydrique

L'acide sulfhydrique H_2S est un acide dont on donne la courbe de répartition des espèces ci-dessous.

Remarque : la calculatrice n'est pas autorisée.



1) Donner les deux couples acido-basiques et écrire les équations des réactions qui définissent le pK_a de chaque couple.

2) Identifier les espèces numérotées 1, 2 et 3 sur la courbe. En déduire les valeurs des deux pK_a de l'acide.

On titre $V_0 = 20$ mL d'une solution d'acide sulfhydrique H_2S par de la soude NaOH de concentration $c_b = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient la courbe ci-après.

3) Justifier que l'on observe qu'un saut de pH . Écrire la réaction de titrage associée à ce saut.

4) Déterminer la concentration initiale c_a en acide.

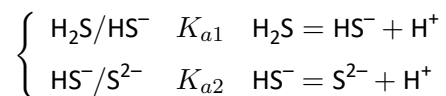
5) Comment retrouver graphiquement le pK_a de la première acidité de l'acide sulfhydrique ?

6) Déterminer par le calcul le pH dans l'état initial.



Correction

1) Les deux couples acido-basiques et la réaction définissant le K_a associée sont :

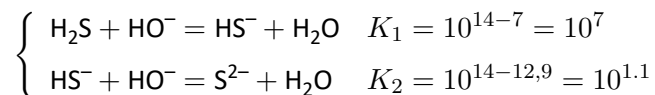


2) Les espèces prédomine du plus acide au plus basique. Donc [1] \rightarrow H_2S , [2] \rightarrow HS^- et [3] \rightarrow S^{2-} .

On peut lire $pH = pK_a$ quand la courbe de l'acide croise la courbe de la base conjuguée. On en déduit :

$$pK_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0 \quad \text{et} \quad pK_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 12,9$$

3) On peut imaginer deux réactions :



La réaction n°2 ne possède pas de constante d'équilibre suffisamment élevée pour être considérée comme totale. Elle ne peut donc pas servir de réaction de support de titrage.

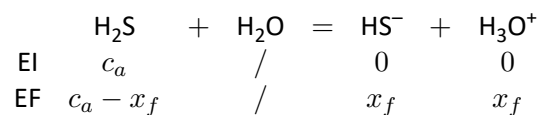
Le saut de pH correspond à la réaction n°1.

4) Déterminons la concentration grâce à l'équivalence. On peut lire $V_E = 8,0$ mL.

$$c_a V_0 = c_b V_E \quad \Rightarrow \quad c_a = \frac{c_b V_E}{V_0} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

5) En regardant la valeur du pH à la demi-équivalence.

6) Dans l'état initial, H_2S et H_2O sont présents. La seule réaction acido-basique possible est :



La constante d'équilibre de la réaction vaut :

$$K = 10^{-7}$$

On écrit la LAM et on se place dans l'hypothèse d'une réaction peu avancée :

$$K \simeq \frac{x_f^2}{(c_a - x_f) C^o} \simeq \frac{x_f^2}{c_a C^o} \quad \Rightarrow \quad x_f = \sqrt{K c_a C^o} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On en déduit :

$$pH(V = 0) = 4,7$$