

Mise en solution de sulfure d'ammonium

On introduit $n = 1,0$ mmol de sulfure d'ammonium solide $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{(s)}$ dans $V = 100$ mL d'eau. On admet que le sulfure d'ammonium se dissocie complètement dès qu'il est mis en solution.

Données : $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ $pK_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 12,9$

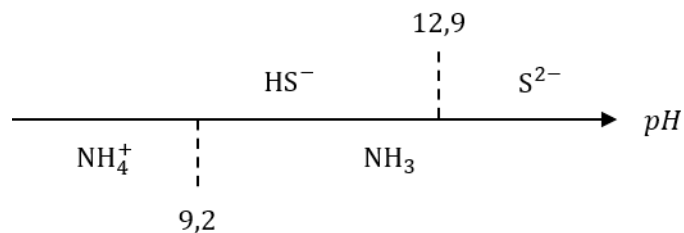
Remarque : la calculatrice n'est pas autorisée.

- 1) Représenter le diagramme de prédominance des deux couples en solution.
- 2) Écrire la réaction de dissociation du sulfure d'ammonium en ses ions. En déduire que la solution ne peut pas rester dans cet état. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et calculer sa constante d'équilibre.
- 3) Calculer alors les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution.
- 4) Déterminer le pH de la solution.

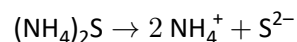


Correction

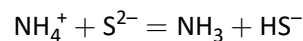
1)



2) Réaction de dissociation (de dissolution) du solide :



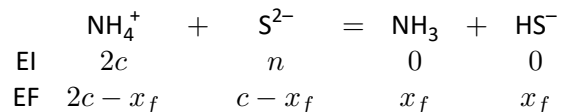
NH₄⁺ et S²⁻ n'ont pas de zone de prédominance commune. Il ne peuvent donc pas prédominer simultanément, ils vont réagir. L'équation suivante a lieu :



La constante d'équilibre vaut :

$$K = 10^{12,9-9,2} = 10^{3,7}$$

3) La réaction de dissolution montre que pour n moles de solide, on forme $2n$ moles de NH₄⁺ et n moles de S²⁻. On note : $c = n/V$. On en déduit :



On applique la LAM.

$$K = \frac{x_f^2}{(2c - x_f)(c - x_f)}$$

On fait l'hypothèse d'une réaction totale :

$$x_f \simeq c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On en déduit la concentration de toutes les espèces sauf le réactif limitant.

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = [\text{HS}^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On injecte ces valeurs dans la LAM pour en déduire la concentration du réactif limitant.

$$K = \frac{x_f^2}{(2c - x_f)[\text{S}^{2-}]} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{x_f^2}{(2c - x_f)K} = 10^{-5,7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

4) On utilise la formule d'Henderson sur le couple NH₄⁺/NH₃. On a immédiatement :

$$pH = 9,2$$