

Applications directes du cours

1 Formation de complexes

1 • Soit les espèces suivantes : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; Cu^+ ; Cu^{2+} ; Co^{2+} ; Co^{3+} ; Ag^+ ; Fe^{3+} .

a. L'ammoniac et l'ion cyanure sont des ligands monodentates ; justifier cette affirmation.

b. Former tous les couples donneur-accepteur de ligands possibles avec ces espèces.

c. Donner l'expression de la constante globale β_n de chacun des complexes ainsi repérés.

2 • L'ion oxalate ou éthanedioate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, soit $^- \text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2^-$ est un ligand bidentate ; il donne :

– avec les ions strontium (II) Sr^{2+} un complexe d'indice de coordination 2 ;

– avec les ions cadmium (II) Cd^{2+} un complexe d'indice de coordination 4 ;

– avec les ions aluminium (III) Al^{3+} un complexe d'indice de coordination 6.

a. Préciser le sens des termes : *bidentate* et *indice de coordination*.

b. Écrire la formule des trois complexes considérés.

c. Donner l'expression de la constante globale de formation β_n de chacun de ces complexes.

2 Complexes ion fer (III) – ion fluorure

L'ion fluorure donne avec l'ion Fe^{3+} quatre complexes successifs d'indice de coordination 1, 2, 3 et 4.

Les constantes globales de formation β_i sont telles que :

$\log \beta_1 = 6,0$; $\log \beta_2 = 10,7$; $\log \beta_3 = 13,7$ et $\log \beta_4 = 16,1$.

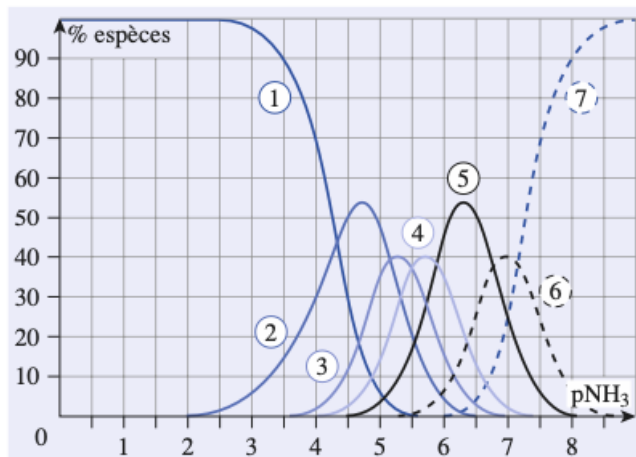
1 • Donner l'expression des constantes de dissociation successives K_{di} des quatre complexes ; déterminer numériquement ces constantes.

2 • Tracer le diagramme de prédominance en fonction de $\text{pF} = -\log [\text{F}^-]$.

3 • On considère une solution obtenue en mélangeant une solution de sulfate de fer (III) et une solution de fluorure de sodium. Déterminer l'espèce majoritaire dans la solution si :
a) $\text{pF} = 4,1$; b) $[\text{F}^-] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 Complexes ion cobalt (III) – ammoniac

Le graphe ci-après donne le diagramme de distribution des espèces pour les complexes aminocobalt (III) en fonction de $\text{pNH}_3 = -\log [\text{NH}_3]$, les indices de coordination allant de 1 à 6 . Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant du cobalt (III) lorsque pNH_3 varie.



1 • Le numéro atomique du cobalt est $Z = 27$.

a. En utilisant la règle des dix-huit électrons, justifier l'existence de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

b. Indiquer sa structure géométrique.

2 • Indiquer à quelles espèces se rapportent les diverses courbes tracées.

3 • Déterminer, à partir du graphe et en justifiant la méthode utilisée, les constantes de formation successives K_{fi} . En déduire les constantes globales de formation de chacun des complexes.

4 • On considère une solution obtenue en mélangeant une solution de sulfate de cobalt (III) et une solution d'ammoniac. Déterminer, à partir du graphe, la composition de la solution pour :

a. $\text{pNH}_3 = 5,0$; b. $[\text{NH}_3] = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4 * Dismutations de complexes

L'ion argent (I) donne avec l'ion glycinate $\text{C}_2\text{NH}_4\text{O}_2^-$, noté gly^- , deux complexes :

$[\text{Ag}(\text{gly})]$ ($\log \beta_1 = 3,5$) et $[\text{Ag}(\text{gly})_2]^-$ ($\log \beta_2 = 8,4$).

1 • Déterminer les constantes successives de dissociation des deux complexes.

2 • Tracer le diagramme de prédominance en fonction de $\text{pgly} = -\log [\text{gly}]$.

3 • En déduire que l'un des complexes se dismute, c'est-à-dire qu'il donne naturellement deux espèces, l'une d'indice de coordination plus grand que le sien, et l'autre moins grand. Calculer la constante de cette dismutation. **SOS**

SOS : Revoir si nécessaire le cas des complexes argent (I)-ammoniac (doc. 5).

5 Complexe oxyquinoléatoplomb (II)

L'ion oxyquinoléate $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-$, notée Oq^- , donne avec les ions plomb (II) un complexe $[\text{PbOq}]^+$ de constante de formation β , avec $\log \beta = 9,0$.

1 • On prépare 250 mL de solution en dissolvant $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'oxyquinoléate de sodium NaOq et $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol de nitrate de plomb (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

2 • Même question pour 200 mL de solution préparée en dissolvant $m_1 = 1,67$ g d'oxyquinoléate de sodium et $m_2 = 1,32$ g de nitrate de plomb (II). **SOS**

SOS : Calculer les masses molaires des sels qui ont été dissous pour préparer cette solution.

6 Complexe salicylatoaluminium (III)

On mélange 50,0 mL de solution de salicylate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$ de concentration C_1 avec 50,0 mL de solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ de concentration C_2 .

On notera sal^{2-} l'ion salicylate. Sachant que $\log \beta([\text{Al}(\text{sal})]^+) = 14,1$, déterminer la composition de la solution obtenue dans les trois cas suivants : **SOS**

a. $C_1 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

b. $C_1 = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

c. $C_1 = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

SOS : Pour calculer les concentrations apportées, prendre en compte la dilution lors du mélange et la formule des sels dissous, en particulier $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

7 Complexe thiosulfatofer (III)

Déterminer la composition de la solution obtenue en mélangeant 20,0 mL de solution de nitrate de fer (III) à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 20,0 mL de solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée : $\log \beta([\text{FeS}_2\text{O}_3]^+) = 2,1$.

8 Complexe perchloratofer (III)

On prépare 100 mL de solution en dissolvant, dans de l'eau, une quantité n_1 de nitrate de fer (III) et une quantité n_2 de perchlorate de sodium NaClO_4 . Déterminer la composition de la solution dans les trois cas suivants :

a. $n_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_2 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$;

b. $n_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$;

c. $n_1 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Donnée : $\log \beta([\text{FeClO}_4]^{2+}) = 1,15$.

9 Complexes de l'ion manganèse (II) avec les ions oxalate

L'ion Mn^{2+} donne avec les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ deux complexes : $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ et $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ tels que $\log \beta_1 = 3,82$ et $\log \beta_2 = 5,25$.

1 • Nommer ces deux complexes.

2 • Tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction de $\text{pL} = -\log([\text{C}_2\text{O}_4^{2-}])$.

3 • Déterminer la composition de la solution obtenue en dissolvant dans 100 mL d'eau une quantité n_1 de sulfate de manganèse (II) et une quantité n_2 d'oxalate de sodium dans les deux cas suivants :

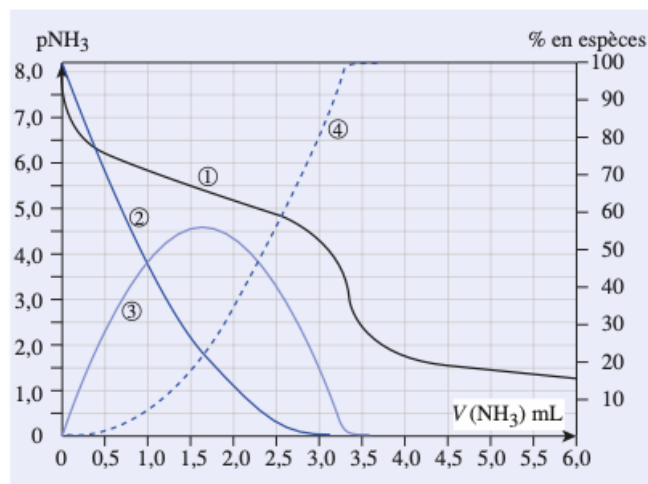
a. $n_1 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$;

b. $n_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_2 = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. **SOS**

SOS : Vu les valeurs de β_1 et β_2 , considérer qu'une fois formé, l'ion $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ se dissocie partiellement en $[\text{MnC}_2\text{O}_4]$ et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

10 Complexes du cuivre (I)

Le document ci-après représente l'évolution de $\text{pNH}_3 = -\log [\text{NH}_3]$ et du pourcentage des espèces Cu^+ , $[\text{CuNH}_3]^+$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ lors de l'addition d'un volume $V(\text{NH}_3)$ d'une solution d'ammoniac à $0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions cuivre (I) à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



1 • Identifier chacun des graphes.

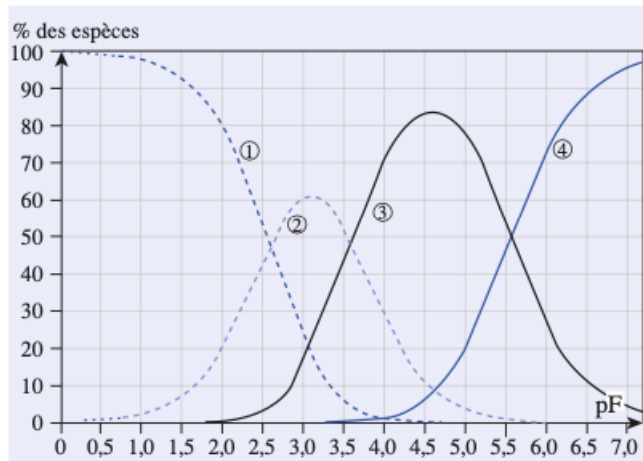
2 • En déduire, par simple lecture sur le graphe, les constantes de formation successives des deux complexes.

3 • Déterminer la composition de la solution lorsque :

a. $V(\text{NH}_3) = 1,5 \text{ mL}$; b. $V(\text{NH}_3) = 3,0 \text{ mL}$.

11 Complexes du fer (III) avec les ions fluorure

Le document ci-dessous représente l'évolution en fonction de $\text{pF} = -\log [\text{F}^-]$ du pourcentage des espèces Fe^{3+} , $[\text{FeF}]^{2+}$ et $[\text{FeF}_2]^+$ lors de l'addition d'une solution de fluorure de sodium à $0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à un volume $V = 10 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de fer (III) à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



1 • Identifier chacun des graphes.

2 • En déduire, par simple lecture sur le graphe, les constantes de formations successives des deux complexes.

3 • Déterminer, par le calcul, la composition de la solution obtenue lorsque l'ajout de solution de fluorure de sodium est de 1,0 mL. Vérifier, à l'aide du graphe, la cohérence des résultats obtenus.

12 Complexations compétitives de l'ion cobalt (II)

L'ion cobalt (II) donne avec l'ion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ un complexe hexacoordiné $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ tel que $\log \beta_3 = 19,2$. Cet ion donne aussi, avec l'éthylènediamine $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (noté *en*) un complexe hexacoordiné $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ tel que $\log \beta_3 = 13,9$.

1 • Justifier, à partir de la structure des ligands $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, le fait que les deux complexes soient hexacoordinés. **SOS**

2 • Préciser, sur un schéma, la structure géométrique des ions complexes. Ces ions sont-ils chiraux ?

3 • À 100 mL de solution contenant le complexe $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ à la concentration de $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute, sans dilution, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

a. Écrire l'équation de la réaction qui se produit.

b. Déterminer sa constante.

c. En déduire la composition de la solution.

SOS : Revoir le paragraphe 1.1.

13 *Complexations compétitives de l'ion mercure (II)

L'ion mercure (II) donne, avec les ions thiocyanate SCN^- , un complexe tétracoordiné de constante de formation globale $\beta_4 = 10^{21,7}$ et, avec les ions cyanure CN^- , un complexe éga-

lement tétracoordiné de constante de formation globale $\beta'_4 = 10^{42,5}$.

1 • Écrire les équations de formation globale de ces deux complexes.

2 • On mélange 50,0 mL de solution de nitrate de mercure (II) à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 50,0 mL de solution de thiocyanate de potassium à $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la composition du mélange obtenu.

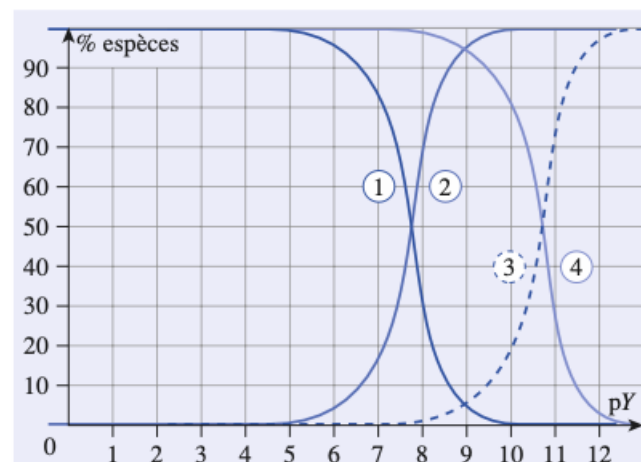
3 • À la solution obtenue au 2), on ajoute un volume de 100,0 mL de solution de cyanure de potassium de concentration $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

a. Écrire l'équation de la réaction qui se produit ; déterminer sa constante ;

b. en déduire la composition de la solution finale.

14 *Étude de compétition par simulation

Le document ci-après donne le diagramme de distribution des espèces présentes dans une solution obtenue en ajoutant progressivement une solution d'E.D.T.A. contenant des ions complexants notés Y^{4-} à une solution contenant un mélange équimolaire en ions baryum Ba^{2+} et en ions calcium Ca^{2+} . Les courbes représentent le pourcentage de chacune des espèces Ca^{2+} , Ba^{2+} , $[\text{CaY}]^{2-}$ et $[\text{BaY}]^{2-}$ en fonction de $\text{pY} = -\log [\text{Y}^{4-}]$. L'expérience montre que le complexe $[\text{CaY}]^{2-}$ est plus stable que le complexe $[\text{BaY}]^{2-}$.



1 • Indiquer à quelles espèces se rapportent les diverses courbes tracées. **SOS**

2 • En déduire les constantes de formation des deux complexes et tracer un diagramme de prédominance en pY.

3 • Quelle espèce prédomine, dans chaque couple, pour $\text{pY} = 7$ et $\text{pY} = 10$?

4 • La réaction de l'E.D.T.A. avec les ions Ca^{2+} et Ba^{2+} peut être utilisée pour doser un mélange de ces ions. On considère un mélange équimolaire d'ions Ca^{2+} et Ba^{2+} auquel on ajoute une solution contenant des ions Y^{4-} :

a. Quel ion est dosé en premier ?

b. Est-il possible de doser 95 % de ces ions sans doser plus de 5 % des autres ?

5 • À 100 mL de solution contenant $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de $[\text{BaY}]^{2-}$, on ajoute, sans dilution, $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol de chlorure de calcium. Quelle est la composition finale du mélange en ions Ca^{2+} , Ba^{2+} , $[\text{CaY}]^{2-}$ et $[\text{BaY}]^{2-}$?

SOS : À stœchiométrie identique, plus un complexe est stable, plus son $\text{p}K_d$ est élevé.

15 complexe acétatofer (III) ; influence du pH

On mélange 50,0 mL de solution de nitrate de fer (III) à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 50,0 mL de solution d'acétate de sodium à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1 • Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

2 • On ajoute, sans dilution, de l'acide chlorhydrique.

a. Décrire les phénomènes observés.

b. Calculer la quantité d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter pour que moins de 1 % de fer (III) soit complexé.

c. Déterminer le pH de la solution ainsi obtenue.

Données : $\text{p}K_A (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$; $\log \beta([\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}) = 3,2$.

16 Titrage de Zn^{2+} par l'E.D.T.A.

L'acide Éthylène Diamine TétraAcétique (E.D.T.A.) est un tétraacide dont les $\text{p}K_A$ valent, dans l'ordre : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 et 10,2.

Dans 100,0 mL de solution tampon ammoniacal de $\text{pH} = 10,2$, on introduit, sans variation de volume, des ions Zn^{2+} de façon à obtenir une concentration en Zn^{2+} égale à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on la dose à l'aide d'une solution à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Y^{4-} . La constante de dissociation du complexe $[\text{ZnY}]^{2-}$ vaut $K_d = 5,0 \cdot 10^{-17}$.

1 • Écrire l'équation de la réaction du titrage et calculer sa constante. SOS

2 • Déterminer le volume équivalent V_E versé à l'équivalence.

3 • Exprimer $\text{pY} = f(V)$ pour $V < V_E$, $V > V_E$ et $V = V_E$. SOS

4 • Tracer le graphe correspondant ; on calculera les valeurs de pY pour $V = 0,5 V_E$; $0,99 V_E$; $1,01 V_E$ et $2 V_E$.

5 • Dans ce titrage, on veut utiliser un indicateur coloré caractéristique des ions Zn^{2+} qui vire du rose au bleu lorsqu'on atteint l'équivalence. Cet indicateur, noté Ind^{3-} , donne avec les ions Zn^{2+} un complexe $[\text{ZnInd}]^-$.

Indiquer, en le justifiant, la couleur des ions Ind^{3-} et $[\text{ZnInd}]^-$. Calculer la constante de dissociation de $[\text{ZnInd}]^-$ en admettant qu'à l'équivalence du titrage les deux formes colorées sont en concentrations égales.

SOS : 1 • Pour cette question, on ne considèrera que la réaction entre Y^{4-} et Zn^{2+} .

3 • À $\text{pH} = 10,2$ pour $V \geq V_E$, on a $[\text{HY}^{3-}] = [\text{Y}^{4-}]$.

Utilisation des acquis

17 Complexe cuivre (II) – ammoniac

L'ion cuivre (II) donne en solution aqueuse avec l'ammoniac plusieurs complexes de formule $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, n allant de 1 à 4, tels que $\log \beta_1 = 4,1$; $\log \beta_2 = 7,6$; $\log \beta_3 = 10,5$ et $\log \beta_4 = 12,6$; en outre $\text{p}K_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$.

1 • Placer, sur un axe gradué en pNH_3 , les domaines de prédominance des espèces contenant du cuivre (II).

2 • On mélange 10,0 mL de solution de sulfate de cuivre (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10,0 mL d'ammoniac à $0,60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Préciser la formule du complexe formé majoritairement.

3 • Déterminer, en considérant qu'il ne se forme que ce complexe, les concentrations en ce complexe, en Cu^{2+} et en NH_3 dans le mélange.

4 • Calculer alors le pH de la solution. SOS

SOS : Considérer que le pH est imposé par l'ammoniac NH_3 libre en solution.

18 Complexes et pH

Soit une solution S , obtenue en mélangeant 500 mL de solution d'ammoniac NH_3 à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 500 mL de solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1 • Calculer le pH de S .

2 • On ajoute, sans dilution, à cette solution, 0,40 mol de nitrate d'argent.

a. Déterminer les concentrations de toutes les espèces en solution.

b. En déduire le pH de la solution ainsi obtenue. SOS

Données : $\text{p}K_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$;

$\log \beta_1([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+) = 3,3$; $\log \beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 7,2$.

SOS : Considérer que le pH est imposé par l'ammoniac NH_3 libre en solution.

19 Complexes ammoniac-mercure (II) ; influence du pH

On prépare 1,00 L de solution en dissolvant, dans de l'eau, $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de nitrate de mercure (II) et 1,00 mol d'ammoniac.

1 • Calculer les concentrations de toutes les espèces présentes en solution ; en déduire le pH de la solution.

2 • On ajoute à cette solution, sans dilution, une quantité n d'acide chlorhydrique.

a. Décrire les phénomènes observés.

b. Déterminer n tel que $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+} = [\text{Hg}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$.

c. En déduire le nouveau pH.

Données : $\text{p}K_{\text{A}}(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$;

$\log \beta_2([\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}) = 18$; $\log \beta_3([\text{Hg}(\text{NH}_3)_3]^{2+}) = 20$.

20 Complexes du nickel (II) avec l'éthylènediamine

L'éthylènediamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, notée *en*, est un ligand bidentate. Ce ligand donne, avec les ions nickel (II) trois complexes : $[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$; $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ de constantes globales de formation $\log \beta_1 = 7,5$; $\log \beta_2 = 12,8$ et $\log \beta_3 = 16,5$.

1 • Justifier le caractère bidentate de *en*. Le complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ a une structure octaédrique. Est-il chiral ?

2 • Placer, sur un diagramme en $\text{p}(\text{en}) = -\log [\text{en}]$, les domaines de prédominance de Ni^{2+} et de ses complexes.

3 • Dans 20,0 mL de solution de Ni^{2+} à 0,10 mol.L⁻¹, on ajoute 20,0 mL de solution d'éthylènediamine à 0,050 mol.L⁻¹. Calculer les concentrations des espèces à l'équilibre.

4 • Dans 20,0 mL de solution de Ni^{2+} à 0,10 mol.L⁻¹, on ajoute à présent 30,0 mL de solution d'éthylènediamine à 0,20 mol.L⁻¹.

Même question qu'en 3).

Exercices en relation avec les travaux pratiques

21 Titrage des ions chlorure par complexation

On verse progressivement, dans $V_0 = 20,0$ mL de solution de chlorure de sodium à $C = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, un volume variable V de solution de nitrate de mercure (II) à $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On admettra que, dans les conditions du titrage, il ne peut se former qu'un seul complexe : $[\text{HgCl}_2]$ de constante de dissociation $K_{\text{d}} = 6,3 \cdot 10^{-14}$.

1 • Écrire l'équation de la réaction de complexation ; donner sa constante d'équilibre et conclure.

2 • Déterminer le volume V_{E} versé à l'équivalence.

3 • Donner, pour les différentes étapes du titrage, les expressions des concentrations des diverses espèces présentes en fonction de V , V_0 , C et K_{d} . **SOS**

4 • Calculer, en faisant les approximations nécessaires, les valeurs de $\text{pHg} = -\log [\text{Hg}^{2+}]$ pour les volumes V (en mL) suivants : 1,0 ; 5,0 ; 9,0 ; 9,5 ; 10,0 ; 10,5 ; 12,0 ; 15,0 et 20,0.

5 • Tracer $\text{pHg} = f(V)$.

SOS : 1) Pour $0 < V < V_{\text{E}}$, $V = V_{\text{E}}$ et $V > V_{\text{E}}$, établir des tableaux d'avancement en quantité de matière.

22 Titrage de Ag^+ par le thiosulfate

L'ion argent (I) donne avec l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ deux complexes : $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ et $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ tels que $\log \beta_1 = 8,80$ et $\log \beta_2 = 13,5$.

À $V_0 = 10,0$ mL de solution de nitrate d'argent à $C_0 = 0,050$ mol.L⁻¹, on ajoute, à la burette, un volume V de thiosulfate de sodium à $C = 0,050$ mol.L⁻¹. On admettra que, dans ces conditions, la formation des deux complexes est successive ; on notera $\text{pL} = -\log [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$.

1 • Déterminer les volumes équivalents V_{E1} et V_{E2} .

2 • Écrire les équations des réactions qui se produisent pour :
a. $0 < V < V_{\text{E1}}$; **b.** $V_{\text{E1}} < V < V_{\text{E2}}$;

3 • Déterminer, si c'est possible, pL pour $V = 0$; V_{E1} et V_{E2} . **SOS**

4 • Exprimer, puis tracer $\text{pL} = f(V)$ pour :

a. $0 < V < V_{\text{E1}}$; **b.** $V_{\text{E1}} < V < V_{\text{E2}}$; **c.** $V > V_{\text{E2}}$.

SOS : Pour $V = V_{\text{E1}}$, la réaction à considérer est la dismutation de $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ et pour $V = V_{\text{E2}}$, c'est la dissociation de $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ en $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

23 Titrage d'un mélange de cations

L'ion oxyquinoléate $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-$, noté Oq^- , donne avec les ions plomb (II) et magnésium des complexes, de constantes de formation telles que :

$\log \beta([\text{Pb}(\text{Oq})]^+) = 9,0$ et $\log \beta'([\text{Mg}(\text{Oq})]^+) = 4,7$.

Une solution S contient du nitrate de plomb à $C_1 = 8,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et du nitrate de magnésium à $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

À $V_1 = 10,0$ mL de solution S , on ajoute à la burette un volume V de solution d'oxyquinoléate de sodium, NaOq , de concentration $C = 0,10$ mol.L⁻¹.

1 • Tracer les domaines de prédominance de Pb^{2+} , $[\text{Pb}(\text{Oq})]^+$, Mg^{2+} et $[\text{Mg}(\text{Oq})]^+$ en fonction de $\text{pOq} = -\log [\text{Oq}]$.

2 • Quelles réactions se produisent quand V croît ?

3 • Déterminer les deux volumes équivalents V_{E1} et V_{E2} .

4 • Exprimer $\text{pOq} = f(V)$ pour :

a. $0 < V < V_{\text{E1}}$; **b.** $V_{\text{E1}} < V < V_{\text{E2}}$; **c.** $V > V_{\text{E2}}$.

5 • Déterminer pOq pour V_{E1} et V_{E2} , puis tracer $\text{pOq} = f(V)$.