

Chapitre 17

1) a) Voir le paragraphe 4.1.

b) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}^{2+}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/\text{Co}^{3+}$;

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}^+$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}^{3+}$.

$\beta_4 = [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]/([\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4)$;

$\beta_6 = [[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}]/([\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^6)$;

$\beta_2 = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]/([\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2)$;

$\beta_6 = [[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]/([\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6)$.

2) a) Voir le paragraphe 4.1.

b) $[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)]$; $[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$; $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

c) $\beta_1 = [[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)]]/([\text{Sr}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}])$;

$\beta_2 = [[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}]/([\text{Cd}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2)$;

$\beta_3 = [[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}]/([\text{Al}^{3+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3)$.

2) 1) Cf. cours § 3.2. : $\text{p}K_{d_i} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1}$ ($i > 1$)

$\text{p}K_{d_1} = 6,0$; $\text{p}K_{d_2} = 4,7$; $\text{p}K_{d_3} = 3$; $\text{p}K_{d_4} = 2,4$.

2)	$[\text{FeF}_4]^-$	$[\text{FeF}_3]$	$[\text{FeF}_2]^+$	$[\text{FeF}]^{2+}$	Fe^{3+}
	2,4	3	4,7	6	pF

3) a) $\text{pF} = 4,1$: $[\text{FeF}_2]^+$ prédomine.

b) $[\text{F}^-] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pF} = 2,46$: $[\text{FeF}_3]$ prédomine.

3) 1) a) Co^{3+} a 24 e^- dont 6 e^- périphériques en se liant à six ligands NH_3 , il capte 12 e^- satisfaisant ainsi à la règle des 18 électrons.

b) Structure octaédrique régulière.

2) ① $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; ② $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$; ③ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$;
④ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$; ⑤ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{3+}$; ⑥ $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}$;
⑦ Co^{3+} .

3) À l'intersection de la courbe ML_i avec la courbe ML_{i-1} , on lit $\log K_{f_i}$.

$\log K_{f_6} = 4,3$; $\log K_{f_5} = 5,2$; $\log K_{f_4} = 5,5$;

$\log K_{f_3} = 5,8$; $\log K_{f_2} = 6,8$; $\log K_{f_1} = 7,2$.

$\beta_6 = 10^{34,8}$; $\beta_5 = 10^{30,5}$; $\beta_4 = 10^{25,3}$; $\beta_3 = 10^{19,8}$;

$\beta_2 = 10^{14}$; $\beta_1 = 10^{7,2}$.

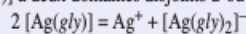
4)	% ML	% ML_2	% ML_3	% ML_4	% ML_5	% ML_6
$\text{pNH}_3 = 5$	—	3	12	32	47	6
$\text{pNH}_3 = 3,5$	—	—	—	—	12	88

4) 1) $\text{p}K_{d_1} = \log \beta_1 = 3,5$; $K_{d_1} = 3,2 \cdot 10^{-4}$;

$\text{p}K_{d_2} = \log \beta_2 - \log \beta_1 = 4,9$; $K_{d_2} = 1,3 \cdot 10^{-5}$.

2)	$[\text{Ag}(\text{gly})]$	4,9	Ag^+
	$[\text{Ag}(\text{gly})_2]^-$	3,5	$[\text{Ag}(\text{gly})]$ p gly

3) $[\text{Ag}(\text{gly})]$ a deux domaines disjoints d'où :



$K^0 = K_{d_1}/K_{d_2} = 25$

5) 1) $\text{Pb}^{2+} + \text{Ox}^- = [\text{PbOx}]^+ \quad \beta = 10^9$

c. apportées 0,02 0,04 —
(mol. L^{-1})

c. équilibre ε 0,02 0,02

$[\text{Ox}^-] = [[\text{PbOx}]^+] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{Pb}^{2+}] = 1/\beta = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

2) $\text{Pb}^{2+} + \text{Ox}^- = [\text{PbOx}]^+$

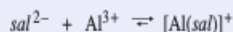
c. apportées 0,02 0,05 —
(mol. L^{-1})

c. équilibre ε' 0,03 0,02

$[[\text{PbOx}]^+] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

$[\text{Ox}^-] = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Pb}^{2+}] = 6,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$

6



c. apportées (mol. L^{-1})

a) 0,02 0,06 —

b) 0,04 0,04 —

c) 0,03 0,02 —

a) $[[\text{Al}(\text{sal})]^+] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Al}^{3+}] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$;
 $[\text{sal}^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$.

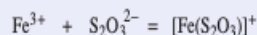
b) $[[\text{Al}(\text{sal})]^+] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$;

$[\text{Al}^{3+}] = [\text{sal}^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

c) $[[\text{Al}(\text{sal})]^+] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{sal}^{2-}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$;

$[\text{Al}^{3+}] = 1,6 \cdot 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$.

7



c. apportées 0,010 0,015 —

c. équilibre (0,010 - x) (0,015 - x) x

À l'aide de β : $x = [[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$[\text{Fe}^{3+}] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

8

1) $\text{Fe}^{3+} + \text{ClO}_4^- = [\text{Fe}(\text{ClO}_4)]^{2+}$

Réaction non quantitative : $K^0 = \beta = \frac{x}{(c_1 - x)(c_2 - x)}$, avec
 $c_1 = n_1/V$.

solution	$x = [\text{Fe}(\text{ClO}_4)]^{2+}$ (mol. L^{-1})	$[\text{Fe}^{3+}]$ (mol. L^{-1})	$[\text{ClO}_4^-]$ (mol. L^{-1})
a	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$14,8 \cdot 10^{-3}$	$24,8 \cdot 10^{-3}$
b	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$16,3 \cdot 10^{-3}$	$16,3 \cdot 10^{-3}$
c	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$24,8 \cdot 10^{-3}$	$14,8 \cdot 10^{-3}$

9

1) $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]$: oxalatomanganèse (II)

$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$: ion dioxalatomanganate (II)

2)

$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]$	Mn^{2+}
1 ¹ 1,43 2 ¹	3 ¹ 3,82 4 ¹	pC_2O_4

3) a) $n(\text{Mn}^{2+}) = 2n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, on peut faire l'hypothèse qu'il ne se forme que $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]$, d'où :

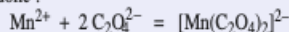
$[[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

$[\text{Mn}^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1/\beta_1 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;

$\text{pC}_2\text{O}_4 = \log \beta_1$: hypothèse correcte.

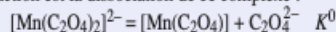
b) $n_0(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 4 n_0(\text{Mn}^{2+})$, le bilan des deux premières réactions est donc :



c. apportées 0,02 0,08 —
(mol. L^{-1})

c. après R.P. ε 0,04 0,02

La 2^e réaction est la dissociation de ce complexe :



c. après

1^{re} réaction 0,02 — 0,04

c. après

2^e réaction (0,02 - x) x (0,04 + x)

À l'aide de $K^0 = \beta_1/\beta_2 = 3,7 \cdot 10^{-2}$, $x = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;

d'où $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 48,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pC}_2\text{O}_4 = 1,31$);

$[[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]] = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;

$[[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}] = 11,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

À l'aide de β_1 ou β_2 , $[\text{Mn}^{2+}] = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

10

1) ① : pNH_3 ; ② % Cu^+ ; ③ % $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$;

④ % $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

2) • Lorsque ② $\cap$ ③ : $\log K_{f_1} = \text{pNH}_3 = 5,8$.

• Lorsque ③ $\cap$ ④ : $\log K_{f_2} = \text{pNH}_3 = 5,0$.

	solution a		solution b	
	pNH ₃ ou %	c (mol.L ⁻¹)	pNH ₃ ou %	c (mol.L ⁻¹)
NH ₃	5,5	3,2.10 ⁻⁶	4,35	4,5.10 ⁻⁵
Cu ²⁺	28 %	1,2.10 ⁻²	1 %	3,8.10 ⁻⁴
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	54 %	2,3.10 ⁻²	19 %	7,3.10 ⁻³
[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	18 %	7,8.10 ⁻³	80 %	3,1.10 ⁻²

11 1) ① % F⁻; ② % [FeF₂]⁺; ③ % [FeF₂]²⁺; ④ % Fe³⁺

2) • Lorsque ④ ∩ ③, log K_{f1} = pF = 5,6.

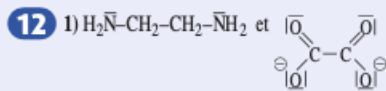
• Lorsque ③ ∩ ②, log K_{f2} = pF = 3,6.

3) n₀(Fe³⁺) = 1,0.10⁻⁴ mol; n₀(F⁻) = 3,0.10⁻⁴ mol.

n₀(F⁻) = 3 n₀(Fe³⁺), d'où le bilan :

Fe³⁺ + 2 F⁻ = [FeF₂]⁺ K⁰ = 10^{9,2}
c. apportées 9,1.10⁻³ 27,3.10⁻³ -
(mol.L⁻¹)

c. 1^{re} R.P. ε 9,1.10⁻³ 9,1.10⁻³
[F⁻] = 9,1.10⁻³ mol.L⁻¹, d'où pF = 2,04. Sur le graphe, on constate que [[FeF₂]²⁺] << [[FeF₂]⁺], d'où :
[[FeF₂]⁺] = 9,1.10⁻³ mol.L⁻¹; [F⁻] = 9,1.10⁻³ mol.L⁻¹.
À l'aide de K_{f2}, [[FeF₂]²⁺] = 2,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ et à l'aide de K_{f1}, [Fe³⁺] = 6,9.10⁻⁸ mol.L⁻¹.



sont des ligands bidentates ; les complexes sont donc hexacoordinés.

2) Structure octaédrique (cf. doc. 2 : [Ni(en)₃]²⁺ ; ils sont chiraux (les construire pour le vérifier).

3) a) [Co(en)₃]²⁺ + 3 C₂O₄²⁻ = [Co(C₂O₄)₃]⁴⁻ + 3 en

b) Constante K⁰ = β₃/β₁ = 2,0.10⁵ ; elle est quantitative.

c) Initialement : n₁ = n(C₂O₄²⁻) = 1,0.10⁻² mol ;

n₂ = n([Co(en)₃]²⁺) = 2,0.10⁻³ mol.

n₁ > 3 n₂ ; le complexe [Co(en)₃]²⁺ est totalement transformé.

[[Co(C₂O₄)₃]⁴⁻] = 2,0.10⁻² mol.L⁻¹ ;

[en] = 6,0.10⁻² mol.L⁻¹ ; [C₂O₄²⁻] = 4,0.10⁻² mol.L⁻¹ ;

[[Co(en)₃]²⁺] = 3,4.10⁻⁷ mol.L⁻¹.

13 1) Hg²⁺ + 4 SCN⁻ = [Hg(SCN)₄]²⁻ β₄ = 10^{21,7}
Hg²⁺ + 4 CN⁻ = [Hg(CN)₄]²⁻ β₄ = 10^{42,5}

2) Hg²⁺ + 4 SCN⁻ → [Hg(SCN)₄]²⁻

c. apportées 5,0.10⁻³ 2,5.10⁻² -

c. équilibre ε 5,10⁻³ 5,10⁻³

[SCN⁻] = 5,0.10⁻³ mol.L⁻¹ ;

[[Hg(SCN)₄]²⁻] = 5,0.10⁻³ mol.L⁻¹ ;

[Hg²⁺] = 1,6.10⁻¹⁵ mol.L⁻¹.

3) [Hg(SCN)₄]²⁻ + 4 CN⁻ = [Hg(CN)₄]²⁻ + 4 SCN⁻

K = $\frac{\beta_4}{\beta_4} = 6,3.10^{20}$: quantitative.

[Hg(SCN)₄]²⁻ + 4 CN⁻ = [Hg(CN)₄]²⁻ + 4 SCN⁻
c. apportées 2,5.10⁻³ 2,5.10⁻² - 2,5.10⁻³
(mol.L⁻¹)

c. équilibre ε 1,5.10⁻² 2,5.10⁻³ 1,25.10⁻²

d'où [[Hg(CN)₄]²⁻] = 2,5.10⁻³ mol.L⁻¹ ;

[SCN⁻] = 1,25.10⁻² mol.L⁻¹ ;

[CN⁻] = 1,5.10⁻² mol.L⁻¹ ; [[Hg(SCN)₄]²⁻] ≈ 0

(ε = 1,9.10⁻²⁴ mol.L⁻¹)

14 1) [CaY]²⁻ étant plus stable que [BaY]²⁻, [CaY]²⁻ apparaît pour les plus fortes valeurs de pY, d'où :

① : % [BaY]²⁻ ; ② : % Ba²⁺ ; ③ : % Ca²⁺ ;

④ : % [CaY]²⁻

2) log K_f ([CaY]²⁻) = 10,7 ; log K_f ([BaY]²⁻) = 7,8.

3) • Pour pY = 7 : [BaY]²⁻ et [CaY]²⁻ ;

• pour pY = 10 : Ba²⁺ et [CaY]²⁻.

4. a) Ca²⁺

b) Oui, car lorsque % [CaY]²⁻ = 95 %, % [BaY]²⁻ = 5 %.

5) BaY²⁻ + Ca²⁺ = Ba²⁺ + CaY²⁻ K⁰ = 7,9.10²

d'où [Ba²⁺] = [[CaY]²⁻] = 1,0.10⁻² mol.L⁻¹ et [Ca²⁺] = 5,0.10⁻³ mol.L⁻¹ ; [[BaY]²⁻] = 2,5.10⁻⁵ mol.L⁻¹.

15 1) R.P. : Fe³⁺ + CH₃COO⁻ = [Fe(CH₃COO)]²⁺

c. apportées 0,05 0,05 -

c. après R.P. (0,05 - x) (0,05 - x) x

Avec β₁, x = [[Fe(CH₃COO)]²⁺] = 44,7.10⁻³ mol.L⁻¹ ;

[Fe³⁺] = [CH₃COO⁻] = 5,3.10⁻³ mol.L⁻¹.

2) a) CH₃COO⁻ + H₃O⁺ = CH₃COOH + H₂O

L'équilibre de complexation est déplacé dans le sens ②.

b) 1 % complexé, d'où [[Fe(CH₃COO)]²⁺] = 5,0.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ;

[Fe³⁺] = 4,95.10⁻² mol.L⁻¹.

À l'aide de β₁ : [CH₃COO⁻] = 6,4.10⁻⁶ mol.L⁻¹.

[CH₃COOH] = [CH₃COO⁻]₀ - [[Fe(CH₃COO)]²⁺] -

[CH₃COO⁻] = 4,95.10⁻² mol.L⁻¹,

d'où pH = 4,8 + log B/A = 0,91 et [H₃O⁺] = 0,123 mol.L⁻¹.

n_{int} (HCl) = n(h) + n(CH₃COOH) = (h + [CH₃COOH]). V = 1,72.10⁻² mol.

16 1) Zn²⁺ + Y⁴⁻ ⇌ [ZnY]²⁻ K⁰ = 1/K_D = 2,0.10¹⁶

2) V_e = 20 mL.

3) • V < V_e : [[ZnY]²⁻] = $\frac{0,05 \cdot V}{100 + V}$; [Zn²⁺] = $\frac{1 - 0,05 \cdot V}{100 + V}$;

[Y⁴⁻] = K_D · $\frac{V}{V_e - V}$; pY = pK_D + log $\frac{V}{V_e - V}$.

• V > V_e ; à pH = 10,3, [HY³⁻] = [Y⁴⁻], donc :

[Y⁴⁻] = $\frac{0,05(V - V_e)}{2(100 + V)}$ et pY = 1,6 - log $\frac{V - V_e}{100 + V}$.

• V = V_e, équilibre [ZnY]²⁻ = Zn²⁺ + Y⁴⁻ K_D

puis Y⁴⁻ + H₂O = HY³⁻ + OH⁻

[Y⁴⁻] = [HY³⁻] à pH = 10,3, d'où [Y⁴⁻] = $\frac{[Zn^{2+}]}{2}$

d'où [Y⁴⁻] = $\left(\frac{[ZnY]^{2-}}{2K_f}\right)^{1/2} = 4,5.10^{-10}$ mol.L⁻¹ ;

pY = 9,34.

V/V _e	0,5	0,99	1,01	2
pY	16,3	14,3	4,4	2,4

5) Avant l'équivalence, couleur de [ZnInd]⁻ : rose.

Après l'équivalence, couleur de Ind³⁻ : bleu.

[ZnInd]⁻ = Zn²⁺ + Ind³⁻

pK_D = pZn = -log ([Zn²⁺]) = -log (2. [Y⁴⁻]) ≈ 9.

17 1)

[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	[Cu(NH ₃) ₃] ²⁺	[Cu(NH ₃) ₂] ²⁺	[Cu(NH ₃)] ²⁺	Cu ²⁺
2	3	4	4	pNH ₃

2) n(NH₃)₀ = 6,0.10⁻³ mol ; n₀(Cu²⁺) = 1,0.10⁻³ mol.

n(NH₃)₀ = 6 n(Cu²⁺)₀ ; il se forme [Cu(NH₃)₄]²⁺.

3) [[Cu(NH₃)₄]²⁺] = 5,0.10⁻² mol.L⁻¹ ;

[NH₃] = 0,10 mol.L⁻¹.

À l'aide de β₄ : [Cu²⁺] = 1,3.10⁻¹⁰ mol.L⁻¹.

4) NH₃ + H₂O = NH₄⁺ + OH⁻, base faible peu protonée : pOH = 1/2 (pK_B + pc), d'où pH = 11,1.

18 1) [NH₃] = [NH₄⁺] ; pH = pK_A = 9,2.

2) 1^{re} R.P. : Ag⁺ + NH₃ = [Ag(NH₃)]⁺ β₁

c. apportées 0,4 0,001 -

c. 1^{re} R.P. 0,399 ε 0,001

La 2^e R.P. faisant intervenir des complexes est :

Ag⁺ + NH₄⁺ + H₂O = [Ag(NH₃)]⁺ + H₃O⁺

de constante K⁰ = K_A · β₁ = 1,3.10⁻⁶, elle ne modifie pas

le bilan, d'où :

[[Ag(NH₃)]⁺] = 1,0.10⁻³ mol.L⁻¹ ; [Ag⁺] ≈ 0,4 mol.L⁻¹ ;

[NH₄⁺] = 1,0.10⁻³ mol.L⁻¹ ; [NH₃] = 1,3.10⁻⁶ mol.L⁻¹ ;

[[Ag(NH₃)₂]⁺] = 1,1.10⁻⁵ mol.L⁻¹ ; pH = 6,3.

19 1) Vu les quantités respectives :

R.P. bilan : Hg²⁺ + 3 NH₃ = [Hg(NH₃)₃]²⁺ β₃

d'où [[Hg(NH₃)₃]²⁺] = 1,0.10⁻² mol.L⁻¹ ;

[NH₃] = 0,97 mol.L⁻¹ ; pH = 14 - 1/2 (pK_B + pc) = 11,60 ;

[Hg²⁺] = 1,1.10⁻²² mol.L⁻¹ ;

avec β₂ : [[Hg(NH₃)₂]²⁺] ≈ 1,0.10⁻⁴ mol.L⁻¹.

2) a) [Hg(NH₃)₃]²⁺ + H₃O⁺ = [Hg(NH₃)₂]²⁺ + NH₄⁺ + H₂O

b) β₂/β₃ = $\frac{[[Hg(NH_3)_2]^{2+}] \cdot [NH_3]}{[[Hg(NH_3)_3]^{2+}]} = \frac{[C_2] \cdot [NH_3]}{[C_3]}$

or [C₂] = [C₃] = 5.10⁻³ mol.L⁻¹.

À l'équilibre, [NH₃] = β₂/β₃ = 1,0.10⁻² mol.L⁻¹ ;

[NH₄⁺] = [NH₃]₀ - [NH₃] - 2[C₂] - 3[C₃] = 0,965 mol.L⁻¹ ;

d'où pH = 7,2.

n(HCl) = n(Cl⁻), soit avec l'équation d'électroneutralité :

[Cl⁻] ≈ [NH₄⁺] + h + 2[C₂] + 2[C₃] - [NO₃⁻] - [OH⁻]
≈ [NH₄⁺]

[Cl⁻] ≈ 0,965 mol.L⁻¹ ; n = 0,965 mol.

20 1) en est bidentate grâce aux deux atomes d'azote.

Cf. doc. 2 ; il est chiral.

[Ni(en)] ²⁺	[Ni(en)] ²⁺	[Ni(en)] ²⁺	Ni ²⁺
1	2	3	4
2	3	4	5
3	4	5	6
4	5	6	7
5	6	7	8
6	7	8	9
7	8	9	p(en)

3) • n₀(Ni²⁺) = 2,0.10⁻³ mol ; n₀(en) = 1,0.10⁻³ mol.

Il se forme [Ni(en)]²⁺ par une réaction quantitative d'où :

[[Ni(en)]²⁺] = [Ni²⁺] = 2,5.10⁻² mol.L⁻¹ ;

[en] = 1/β₁ = 3,2.10⁻⁸ mol.L⁻¹.

p(en) = 7,5 (hypothèse correcte).

4) n₀(Ni²⁺) = 2,0.10⁻³ mol ; n₀(en) = 6.10⁻³ mol.L⁻¹.

Il se forme 2,0.10⁻³ mol de [Ni(en)₃]²⁺ qui se dissocie en [Ni(en)₂]²⁺ et en :

[Ni(en)₃]²⁺ = [Ni(en)₂]²⁺ + en K⁰ = 10^{-3,7}

c. apportées 0,04 - -

c. équilibre 0,04 - x x x

À l'aide de K⁰ : x = [[Ni(en)₂]²⁺] = [en] = 2,7.10⁻³ mol.L⁻¹

et [[Ni(en)₃]²⁺] = 37,3.10⁻³ mol.L⁻¹ ; p(en) = 2,6.

21 1) Hg²⁺ + 2 Cl⁻ = [HgCl₂] K⁰ = 1/K_D = 1,6.10¹³
réaction quantitative

2) V_{eq} = 10,0 mL. 3) 0 < V < V_{eq} (V en mL) :

[Cl⁻] = $\frac{1 - 0,1 \cdot V}{20 + V}$; [[HgCl₂]] = $\frac{0,05 V}{20 + V}$;

[Hg²⁺] = $\frac{K_0 \cdot 0,05 \cdot V (20 + V)}{(1 - 0,1 \cdot V)^2}$;

V = V_{eq} : [[HgCl₂]] = 1,67.10⁻² mol.L⁻¹ ;

[Hg²⁺] = 1/2 [Cl⁻] = $\left(\frac{K_D [HgCl_2]}{4}\right)^{1/3} = 6,3.10^{-6}$ mol.L⁻¹.

• $V > V_{eq}$ (V en mL) :

$$[[HgCl_2]] = \frac{1}{20+V} ; [Hg^{2+}] = \frac{0,05(V-10)}{20+V}.$$

V	1,0	5,0	9,0	9,5	10,0	10,5	12,0	15,0	20,0
pHg	13,1	11,8	10,1	9,5	5,2	3,1	2,5	2,2	1,9

22 1) $V_{E_1} = 10,0$ mL ; $V_{E_2} = 20,0$ mL .

2) a) $Ag^+ + S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)]^-$ $\beta_1 = K_{f_1}$

b) $[Ag(S_2O_3)]^- + S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ K_{f_2}

3) • $V = 0$, pL non défini.

• $V = V_{E_1}$, R.P. : dismutation de $[Ag(S_2O_3)]^-$

$2[Ag(S_2O_3)]^- = Ag^+ + [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$

d'où $K_{f_1} \cdot K_{f_2} = 1/[S_2O_3^{2-}]^2$, soit :

$pL = 1/2 \log(K_{f_1} \cdot K_{f_2}) = 1/2 \log \beta_2 = 6,75$.

• $V = V_{E_2}$, R.P. : dissociation de $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, d'où

$[S_2O_3^{2-}] = ([Ag(S_2O_3)_2]^{3-}/K_{f_2})^{1/2} = 5,8 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ ;

$pL = 3,24$.

4) a) • $0 < V < V_{E_1}$; les complexes sont notés C_1 et C_2 .

$$[C_1] = \frac{0,05 \cdot V}{10+V} ; [Ag^+] = \frac{0,05(10-V)}{10+V}.$$

$$[L] = \frac{K_{D_1} \cdot V}{(10-V)} ; pL = pK_{D_1} + \log \left(\frac{10-V}{V} \right).$$

• $V_{E_1} < V < V_{E_2}$

$$[C_2] = \frac{0,05(V-10)}{10+V} ; [C_1] = \frac{0,05(20-V)}{10+V} ;$$

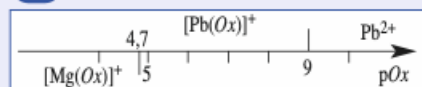
$$[L] = \frac{K_{D_2}(V-10)}{(20-V)} ; pL = pK_{D_2} + \log \left(\frac{20-V}{V-10} \right).$$

• $V > V_{E_2}$

$$[L] = \frac{0,05(V-20)}{10+V} ; pL = 1,3 + \log \left(\frac{10+V}{V-20} \right).$$

Le graphe $pL = f(V)$ présente deux sauts de pL.

23 1)



2) $[Pb(Ox)]^+$ se forme en premier puis $[Mg(Ox)]^+$ apparaît, vu le $\Delta \log \beta$, les formations sont séparées.

3) $V_{E_1} = 8,0$ mL ; $V_{E_2} = 13,0$ mL .

4) • $0 < V < V_{E_1}$ (V en mL)

$$[[Pb(Ox)]^+] = \frac{0,1 V}{10+V} ; [Pb^{2+}] = \frac{0,1(V_{E_1}-V)}{10+V} ;$$

$$[Ox^-] = \frac{V}{(V_{E_1}-V) \cdot \beta} ; pOx = \log \beta + \log \frac{(V_{E_1}-V)}{V}.$$

• $V_{E_1} < V < V_{E_2}$

$$[[Mg(Ox)]^+] = \frac{0,1(V-V_{E_1})}{10+V} ; [Mg^{2+}] = \frac{0,1(V_{E_2}-V)}{10+V} ;$$

$$[Ox^-] = \frac{(V-V_{E_1})}{(V_{E_2}-V) \cdot \beta'} ; pOx = \log \beta' + \log \frac{(V_{E_2}-V)}{(V-V_{E_1})}.$$

$$• V > V_{E_1} : [Ox^-] = \frac{0,1(V-V_{E_2})}{(10+V)},$$

$$\text{d'où } pOx = 1 + \log \frac{10+V}{(V-V_{E_2})}.$$

5) • $V = V_{E_1}$

R.P. : $[Pb(Ox)]^+ + Mg^{2+} = Pb^{2+} + [Mg(Ox)]^+$

de constante $K^0 = \frac{\beta'}{\beta} = 5,0 \cdot 10^{-5}$, d'où :

$$[[Pb(Ox)]^+] = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[Mg^{2+}] = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[Pb^{2+}] = [[Mg(Ox)]^+] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

À l'aide de β_1 , par exemple : $[Ox^-] = 1,8 \cdot 10^{-7}$ mol.L⁻¹

et $pOx = 6,75$.

$$• V = V_{E_2} \text{ R.P. : } [Mg(Ox)]^+ = Mg^{2+} + Ox^- \quad 1/\beta'$$

$$[Ox^-] = ([Mg(Ox)]^+/\beta')^{1/2} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et}$$

$pOx = 3,2$; $pL = f(V)$ présente deux sauts de pL.