

Complexes en solution aqueuse

Quelques extraits de rapports « récents »

- On attend des candidats qu'ils sachent établir qualitativement, mais aussi quantitativement, les diagrammes de prédominance ; ainsi dans l'étude des complexes, les domaines de prédominance des espèces libres ou complexées ne sont pas toujours établis avec la rigueur nécessaire, en raison notamment de la non prise en compte de la stœchiométrie des complexes. (Centrale)
- En chimie des solutions, très peu de candidats s'interrogent sur la composition des solutions pour identifier la réaction pertinente, et ainsi orienter correctement les raisonnements. (ENS)
- La confusion entre complexe et précipité est fréquente, ce qui conduit inévitablement à des calculs erronés. (Centrale)

1. Quelques classiques (*)

1. L'ion cuivre(II) forme avec l'ion cyanure, le complexe de formule $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$. À 25 °C, la constante de formation globale tabulée est, en valeur logarithmique, $\log \beta_4 = 27,3$.
 - a. Nommer le complexe.
 - b. Établir le diagramme de prédominance gradué en pCN. Démontrer le résultat.
 - c. Si 10 mL de sulfate de cuivre(II) de concentration $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 40 mL de cyanure de sodium de concentration $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont mélangés, déterminer la composition de la solution à l'équilibre chimique final.
2. Autour de l'hydroxyde de cadmium :
 - a. $1,0\cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'hydroxyde de cadmium solide $\text{Cd}(\text{OH})_2(s)$ ($pK_s = 14$) sont introduits dans 0,50 L d'eau. Calculer la valeur du pH quand la dissolution cesse.
 - b. Calculer la quantité n d'ammoniac NH_3 à ajouter dans un volume $V = 0,50 \text{ L}$ d'une solution contenant $1,0\cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'hydroxyde de cadmium solide $\text{Cd}(\text{OH})_2(s)$ pour observer une disparition complète du solide ? On donne : $\log \beta_4(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 7$
3. Afin de connaître la concentration en ions $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ d'une solution S_0 , on ajoute à 10,0 mL de cette solution, 20,0 mL d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et on titre par de la soude à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient un premier volume équivalent à 11,0 mL.
 - a. Écrire l'équation de la réaction modélisant l'action des ions H^+ sur le complexe de cuivre. Justifier qualitativement et quantitativement cette action.
 - b. Écrire les équations des réactions supports du titrage.
 - c. Déterminer la concentration en complexe de la solution S_0 et la valeur du second volume équivalent.
 - d. Proposer un argument qualitatif pour justifier la non précipitation de l'hydroxyde de cuivre ici.

Données à 298 K : $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$; $\log \beta([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 12,6$; $pK_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 19$.

2. Compétition de ligands pour un même cation (*)

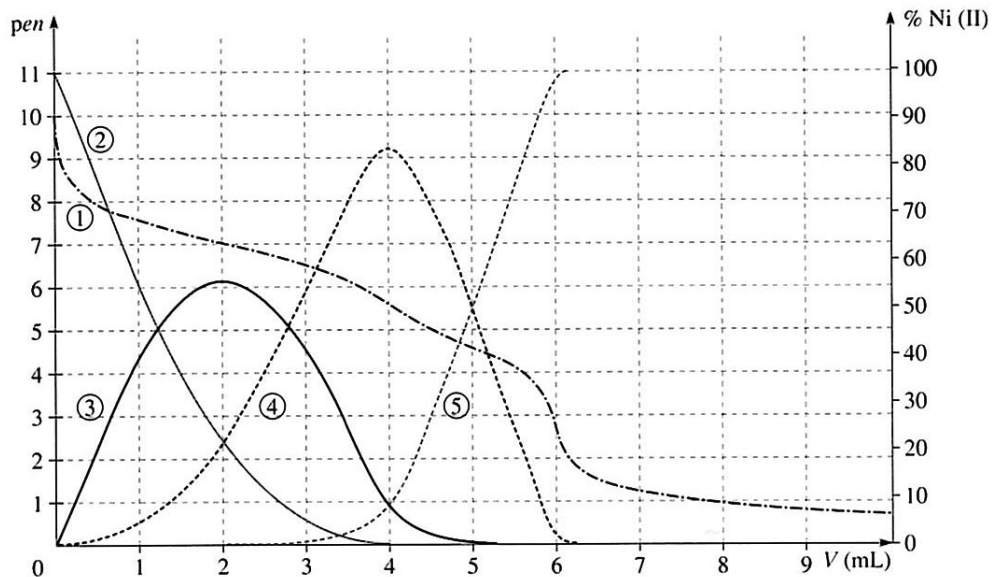
L'ion Fe^{3+} peut donner avec les ions thiocyanate SCN^- et fluorure F^- des complexes de formules FeSCN^{2+} et FeF^{2+} de constante de formation respective $\beta = 10^{2,1}$ et $\beta' = 10^{5,5}$. La couleur rouge du complexe FeSCN^{2+} est perceptible dès que sa concentration est supérieure à $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Dans un litre d'eau, sont introduits $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de Fe^{3+} et $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ de SCN^- . Calculer les concentrations à l'état final. La solution est-elle rouge ?
- Des ions fluorure sont ajoutés à la solution précédente sans variation de volume. Quelle quantité de matière faut-il en ajouter pour que la couleur rouge disparaisse ?

3. Complexes éthylènediaminenickel(II) (*)

L'éthylènediamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, notée *en* par la suite, donne avec l'ion Ni^{2+} trois complexes. Le document ci-après est issu de la simulation du titrage d'un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de nickel (II) de concentration

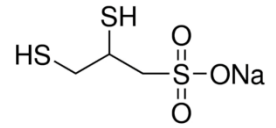
$C_0 = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution molaire (i.e. de concentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) d'éthylènediamine. Les différentes courbes représentent $\text{pen} = -\log[\text{en}]$ et le pourcentage de chacune des espèces contenant Ni^{2+} libre ou complexé en fonction du volume de solution titrante versé.



- Déterminer la formule des trois complexes. Le complexe d'indice de coordination le plus élevé est octaédrique. Ce complexe est-il chiral ?
- Attribuer les courbes de répartition 2, 3, 4 et 5. En déduire les valeurs des constantes de formation globale β_i des trois complexes. Tracer le diagramme de prédominance en fonction de $\text{pen} = -\log[\text{en}]$.
- Un volume $V = 50 \text{ mL}$ de solution est obtenu par dissolution d'une quantité n_1 de sulfate de nickel (II) et une quantité n_2 d'éthylènediamine. Déterminer par la composition de la solution à l'équilibre pour :
 - $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $n_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 - $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $n_2 = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

4. DMPS (*)

Le DMPS est l'abréviation du 2,3-dimercaptopropan-1-sulfonate de sodium. Sa formule topologique est donnée ci-contre. Le DMPS est utilisé comme agent chélateur. Grâce à ses fonctions thiols (-SH), le DMPS est un ligand bidentate qui peut former des complexes 1 : 1 et 1 : 2 en présence d'ion mercurique Hg^{2+} (dans le complexe X : Y, X correspond au nombre de cations et Y au nombre de ligands).



1. Etablir le diagramme de prédominance en fonction de $pDMPS$.
2. Justifier l'utilisation du qualificatif chélateur et l'intérêt d'un tel ligand dans le traitement d'une intoxication au mercure.

Par suite d'une exposition au mercure, un patient, de volume sanguin égal à 5,0 L, possède une concentration de cations mercuriques dans le sang de l'ordre de $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On lui injecte par intraveineuse une ampoule entière contenant 250 mg de DMPS.

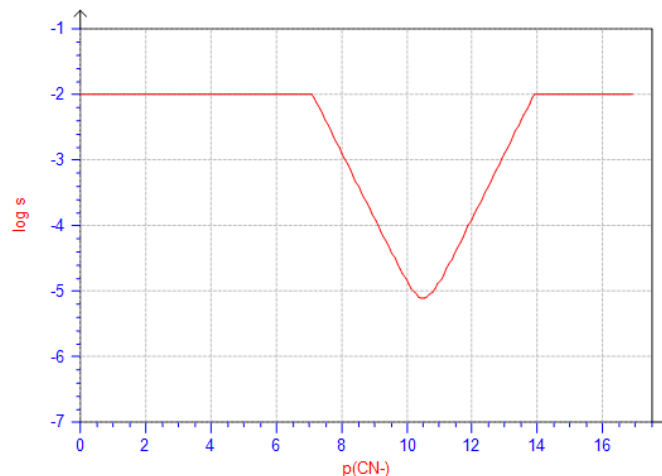
3. Calculer la concentration apportée de DMPS dans le sang après injection.
4. Quelle sera l'espèce mercurielle prédominante dans ces conditions ?
5. Calculer la concentration en ion mercurique Hg^{2+} présent dans le sang après injection du DMPS. Conclure.

Données : Constantes de formation globale des complexes formés entre DMPS et Hg^{2+} : $\log \beta_1 = 27,1$; $\log \beta_2 = 36,5$.
Masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $M(S) = 32$; $M(Na) = 23$; $M(O) = 16$; $M(C) = 12$; $M(H) = 1$.

5. L'ion argent en milieu cyanuré (*)

L'ion argent(I) Ag^+ peut réagir avec les ions cyanure pour former un précipité de cyanure d'argent $AgCN(s)$, ainsi qu'un complexe $Ag(CN)_2^+(aq)$, de constante de formation globale $\beta_2 = 10^{21}$. La valeur de $pK_s(AgCN)$ n'est pas fournie.

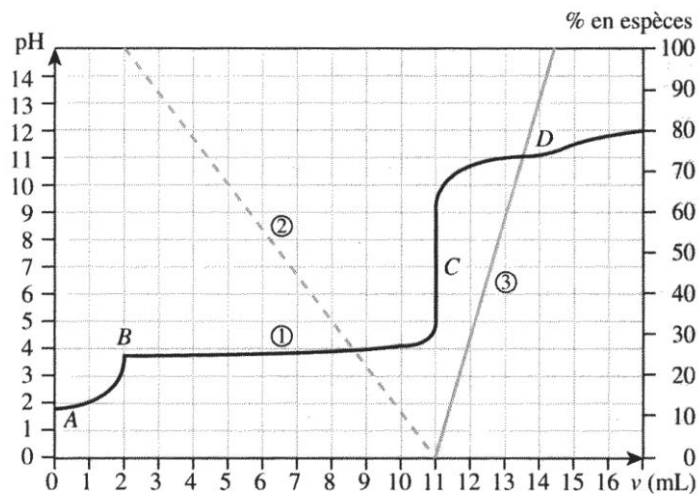
On considère une solution aqueuse de nitrate d'argent $AgNO_3$ (infiniment soluble) de concentration c_0 , dans laquelle on ajoute petit à petit des ions cyanure. La courbe montrant l'évolution de $\log(s)$ en fonction de pCN , où s est la solubilité du cyanure d'argent, est reproduite ci-dessous.



1. Rappeler la définition de la solubilité d'un sel ionique.
2. Dans le système considéré ici, et en fonction de la concentration imposée en ions cyanure, quelles équations de réaction peuvent modéliser la dissolution du sel $AgCN(s)$? En déduire une expression de la solubilité s en fonction des concentrations $[Ag^+]$ et $[Ag(CN)_2^+]$. En déduire les expressions des asymptotes $\log(s/c^\circ)$ en fonction de pCN .
3. Représenter le diagramme de prédominance et d'existence des différentes espèces argentées sur un axe gradué en pCN .
4. Utiliser la courbe pour déterminer les valeurs numériques de c_0 et $pK_s(AgCN)$.

6. Titration des ions aluminium par les ions hydroxyde (*)

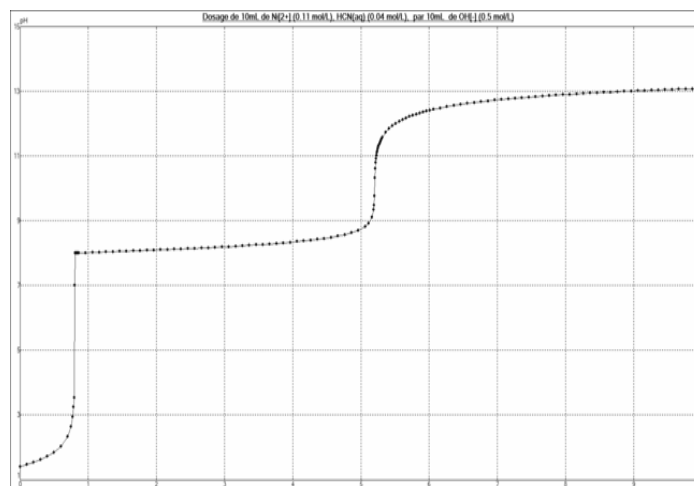
Le graphe suivant a été obtenu par simulation du dosage de $V_0 = 10,0$ mL d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique (concentration C_1) et du chlorure d'aluminium (C_2) par une solution de soude à $C = 0,100$ mol.L⁻¹. Les courbes représentent $\text{pH} = f(V)$ et le pourcentage de chacune des espèces solubles contenant l'élément aluminium, c'est à dire Al^{3+} et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.



1. Identifier chacune des courbes. Pour chaque partie AB, BC et CD, écrire l'équation de la réaction support du titrage.
2. En déduire les concentrations C_1 et C_2 .
3. Déterminer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ et la constante globale de formation β du complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ en exploitant des points pris sur les portions BC et CD.

7. Titration d'un mélange d'ions nickel et d'acide cyanhydrique (*)

1. On suit par conductimétrie le titrage de 10,0 mL d'une solution d'acide cyanhydrique HCN (concentration 0,10 mol.L⁻¹) par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,50 mol.L⁻¹. Prévoir l'allure de la courbe obtenue.
2. On simule le titrage de $V_0 = 10,0$ mL d'une solution contenant HCN (concentration $C_1 = 0,04$ mol.L⁻¹) et Ni^{2+} (concentration $C_2 = 0,11$ mol.L⁻¹) par une soude (concentration $C = 0,50$ mol.L⁻¹). L'allure de la courbe de suivi pH-métrique est donnée.
 - a) Calculer la concentration initiale du complexe $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ avant tout ajout de soude. En déduire le pH initial.
 - b) Exploiter l'allure de la courbe pour déterminer l'équation des réactions support du titrage et leur ordre.
 - c) Déterminer les valeurs attendues des volumes équivalents.

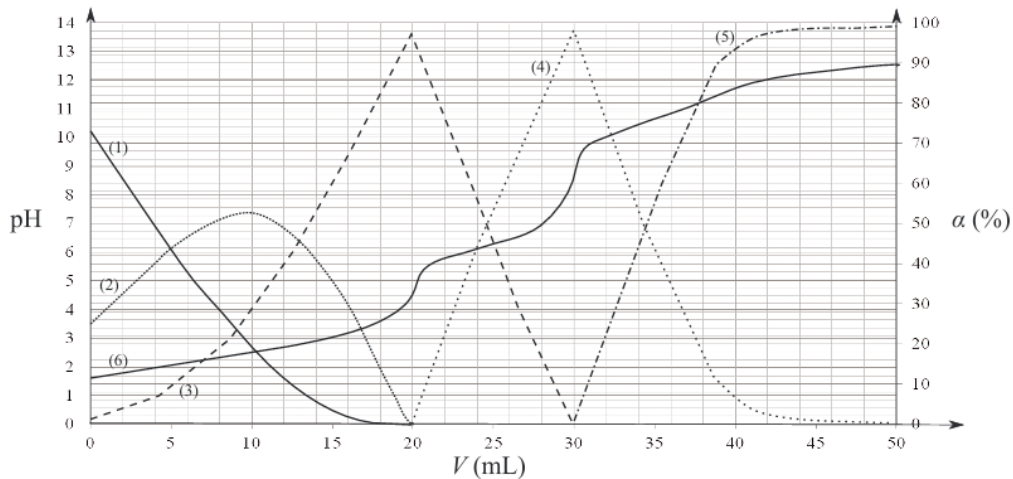


Données :

- Constante d'acidité : $pK_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9$
- Produit de solubilité : $pK_s(\text{Ni}(\text{OH})_2(s)) = 15$
- Constante de dissociation du complexe : $pK_D = 31 \quad [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}(\text{aq}) = \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{CN}^-(\text{aq})$

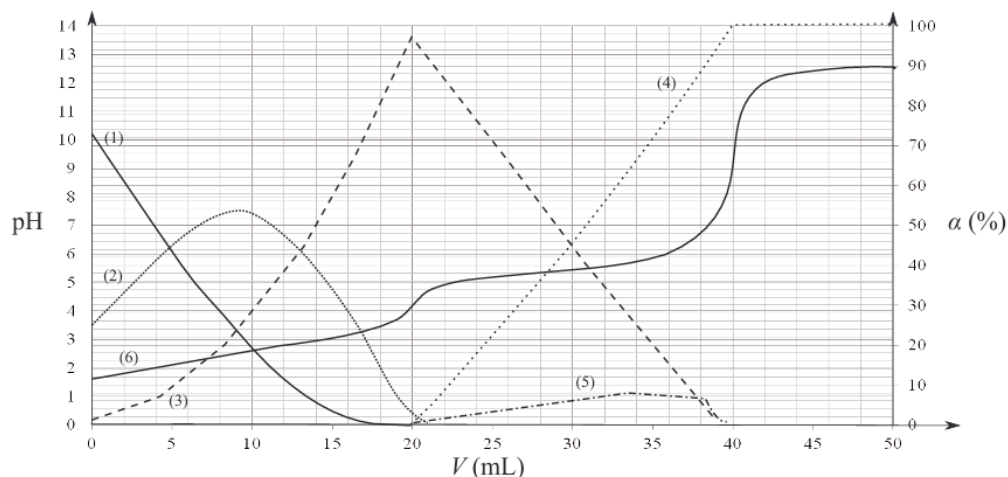
8. Titrage d'une solution d'EDTA en présence d'ions baryum (***)

Un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthylènediaminetétraacétique, noté H_4Y est titré par une soude de concentration $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe montrant l'évolution du pH en fonction du volume de soude versé, ainsi que les pourcentages des espèces contenant Y est reproduite ci-après :



1. Attribuer les courbes.
2. Déterminer les valeurs des pK_a associés à H_4Y .
3. Préciser les équations des réactions support du titrage pour $V < 20 \text{ mL}$, pour $20 < V < 30 \text{ mL}$ et pour $V > 30 \text{ mL}$.
4. Comment justifier l'absence de saut de pH après 30 mL ?
5. Déterminer la concentration en H_4Y dans les 10 mL de solution dosée.

À 10 mL de la solution précédente de H_4Y , sont ajoutés sans variation de volume un excès d'ion baryum. Les ions baryum (II) donnent un complexe avec la base Y^{4-} , de formule $[\text{BaY}]^{2-}$ ($\log \beta = 7,8$). Un volume d'essai $V = 10 \text{ mL}$ de cette nouvelle solution est dosé par une soude de concentration $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$:



6. Préciser les réactions de titrage qui ont lieu pour $0 < V < 20 \text{ mL}$ et pour $20 < V < 40 \text{ mL}$ et attribuer les courbes.
7. En quoi ce second protocole constitue-t-il une amélioration pour la détermination précise de la concentration en H_4Y ?

9. Dosage des ions nickel(II) avec suivi spectrophotométrique (*)

Les données numériques (à 25 °C) sont fournies au fur et à mesure des besoins. L'EDTA, acide éthylènediaminetétraacétique a pour formule : $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. On le notera H_4Y .

C'est un tétraacide caractérisé par les constantes d'acidité : $\text{p}K_{\text{a}1} = 2,0$; $\text{p}K_{\text{a}2} = 2,7$; $\text{p}K_{\text{a}3} = 6,2$ et $\text{p}K_{\text{a}4} = 10,3$.

Sa forme la plus basique, Y^{4-} , est un ligand hexadentate, formant avec les ions de nombreux éléments métalliques des complexes très stables. On se propose d'étudier différents titrages d'ions métalliques par complexation en recherchant notamment des conditions expérimentales satisfaisantes pour la réalisation de ces titrages. La solution titrante employée est une solution d'EDTA disodique, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (l'espèce titrante est donc H_2Y^{2-}).

On donne pour le complexe NiY^{2-} : $\log \beta = 18,6$ où β est la constante de stabilité du complexe. On réalise les mélanges suivants à partir d'une solution d'EDTA disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, de concentration $C = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, d'une solution de nitrate de nickel(II) à doser et d'eau permutée :

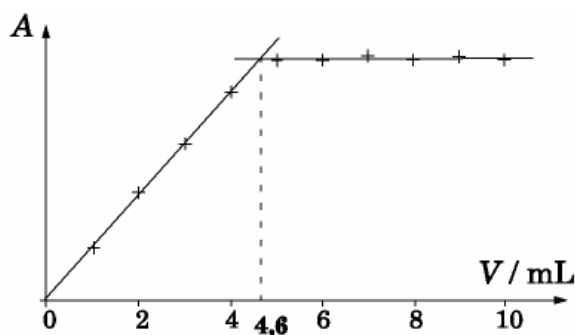
N° du mélange	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Volume de Ni^{2+} (mL)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Volume de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume d'eau (mL)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

On mesure ensuite l'absorbance A de chacune de ces solutions (la cuve employée a pour longueur $\ell = 1 \text{ cm}$ et la longueur d'onde de travail est $\lambda = 570 \text{ nm}$).

Lors de la manipulation, on constate que :

- Tous les mélanges sont acides ; le premier mélange étant nettement moins acide que les suivants ;
- Un précipité peut se former pour les mélanges 9 à 11 ;
- La première solution est verte et les dernières sont bleues.

Dans le schéma suivant, est tracée l'allure de la courbe A en fonction de V , où V est le volume de solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ pour une des manipulations réalisées.



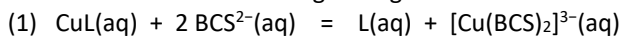
1. À la longueur d'onde de travail, les formes acido-basiques libres de l'EDTA (H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-}) n'absorbent pas le rayonnement. Des espèces Ni^{2+} et NiY^{2-} , quelle est celle qui absorbe la longueur d'onde $\lambda = 570 \text{ nm}$? On désigne par ε le coefficient d'absorption molaire de cette espèce. L'autre espèce n'absorbant pas à cette longueur d'onde.
2. Écrire l'équation de la réaction entre Ni^{2+} et H_2Y^{2-} . Semble-t-elle quantitative compte tenu de l'allure de la courbe ? Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.
3. Soit V_e la valeur de V pour laquelle le mélange $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ est équimolaire. Déterminer les expressions de l'absorbance A , pour $V < V_e$ et pour $V > V_e$ (on exprimera A notamment en fonction de V , V_e , ε , C (concentration de la solution « mère » de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) et de ℓ).
4. En déduire la valeur de la concentration en ion nickel de la solution de nitrate de nickel.
5. Déterminer la valeur et l'unité de ε sachant que pour $V = 8 \text{ mL}$, l'absorbance A vaut 0,21.
6. Justifier l'acidité de tous les mélanges et proposer une explication à la moindre acidité du mélange .

10. Cuivre et santé (*)

1. Donner la structure du ligand BCS^{2-} . Ce ligand étant bidenté, quels sont a priori les sites de coordination avec le cuivre ?
2. Expliquer la notion de médicaments chélateurs.
3. Concernant le complexe cuivre/céruleoplasmine, quel est le degré d'oxydation du cuivre dans le complexe ? Par quels acides aminés le cuivre est-il lié à la protéine ?
4. Elaborer une démarche (protocole, exploitation) permettant de déterminer la constante globale de formation de CuL en s'aidant de la réaction d'équation (1).
5. Parmi les différents complexes élaborés pour inhiber la protéase du VIH-1, quel est le plus efficace ? Est-ce selon vous évident au regard de la structure des ligands ? Pourquoi ?

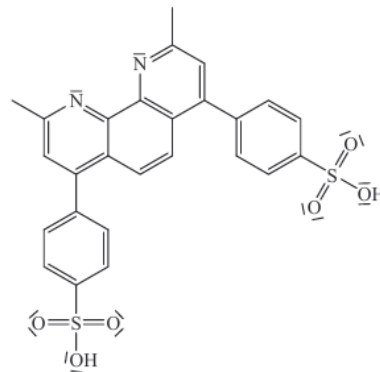
Doc 1 : Complexe et constante d'affinité

Pour contrôler l'efficacité d'un ligand L, on peut mesurer la constante d'affinité (constante de formation du complexe) en étudiant la réaction d'échange de ligands suivante :



Constante de formation globale du complexe cuivre- BCS^{2-} : $\log \beta_2 = 19,8$. Le complexe $[\text{Cu}(\text{BCS})_2]^{3-}$ est jaune.

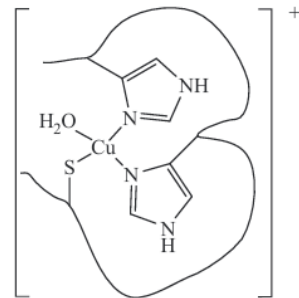
BCS^{2-} est la base conjuguée de l'acide reproduit ci-contre.



Doc 2 : Cuivre et maladie de Wilson

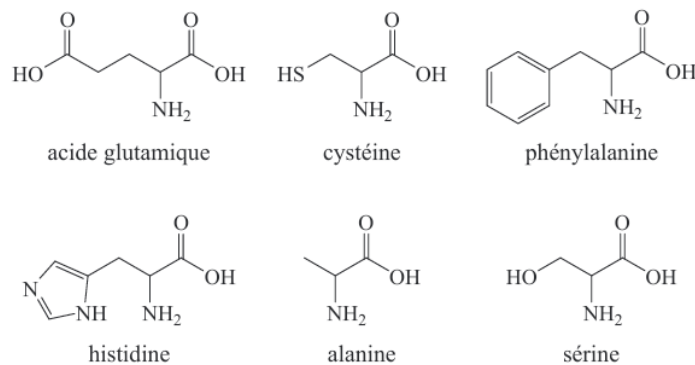
Le cuivre intervient dans de nombreux complexes protéiniques, en formant des liaisons avec des acides aminés de protéines. La céruléoplasmine est une protéine transportant le cuivre dans le sang et permettant sa redistribution dans l'organisme. Le complexe entre le cuivre et la céruléoplasmine a la structure suivante :

La maladie de Wilson est une maladie orpheline qui entraîne une accumulation du cuivre (I) dans les cellules du foie, en raison, entre autres, d'une mauvaise complexation du cuivre avec la céruléoplasmine. Cette maladie est traitée par des médicaments chélateurs, de façon à rétablir l'élimination du cuivre (I) de l'organisme. Pour cela, le ligand médicament est vectorisé dans le foie où des groupes thiols présents sur le ligand peuvent complexer les ions cuivre (I).



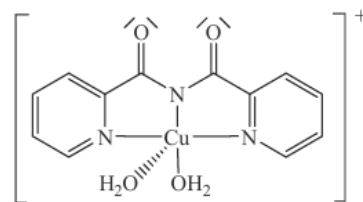
Doc 3 : Quelques acides aminés

Il existe 21 acides alpha-aminés naturels qui interviennent dans la synthèse des protéines. Ils sont tous chiraux, à l'exception de la glycine, et font partie de la série L. Voici les structures de six acides alpha-aminés. La stéréochimie a été volontairement omise car elle n'apporte rien dans le cadre de cette étude.



Doc 4 : Cuivre et SIDA

Depuis les années 1980, l'épidémie du SIDA, causée par le virus de l'immunodéficience humaine, a pris une ampleur exceptionnelle. Parmi les moyens de lutte contre ce virus, une voie s'est avérée prometteuse : l'inhibition de la protéase du VIH-1. Les antiprotéases présentes sur le marché ont apporté de réels progrès dans le traitement de la maladie, mais des problèmes de résistance virale font que de nouveaux pharmacophores sont recherchés. L'efficacité d'un composé est évaluée par sa concentration inhibitrice médiane, notée CI50 et exprimée en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ou μM . Elle correspond à la quantité de médicament nécessaire pour inhiber la moitié de la protéase du VIH. Une nouvelle famille d'inhibiteurs non peptidiques visant le site actif de la protéase du VIH-1 a vu le jour : des complexes contenant du cuivre (II). Le complexe ci-dessus a été choisi comme chef de file de tout un panel de pharmacophores destinés à inhiber la protéase.

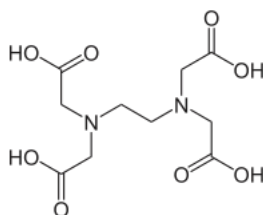


Dans le but d'optimiser les médicaments, d'autres ligands ont été synthétisés, conduisant à de nouveaux complexes du cuivre (II) dont l'efficacité est donnée ci-dessous :

Ligands		
CI50 du complexe obtenu avec les ions cuivre (II) ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	500	1,0
Ligands		
CI50 du complexe obtenu avec les ions cuivre (II) ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	1,5	2,0

11. Titration des ions aluminium par l'EDTA (*)

De nombreux cations forment des complexes avec la tétrabase (notée Y^{4-}) de l'acide éthylènediamine tétraacétique (H_4Y), nommé EDTA. La forme H_4Y est représentée ci-dessous.

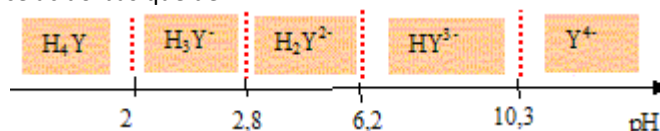


La complexation de l'EDTA avec des cations métalliques est favorisée par effet « chélate », ce qui permet de doser de nombreux cations, dès lors qu'on dispose d'un moyen de repérage de l'équivalence. Très souvent, on utilise un indicateur coloré qui donne lui aussi des complexes colorés moins stables avec le cation. On propose ici un dosage des ions aluminium Al^{3+} par l'EDTA.

EDTA désigne, dans ce qui suit, une des formes suivantes : H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} ou Y^{4-} . Comme la réaction de formation du complexe $[\text{AlY}]^-$ est lente, on réalise un dosage indirect utilisant les ions zinc.

Données :

- Diagramme de prédominance acido-basique de l'EDTA :

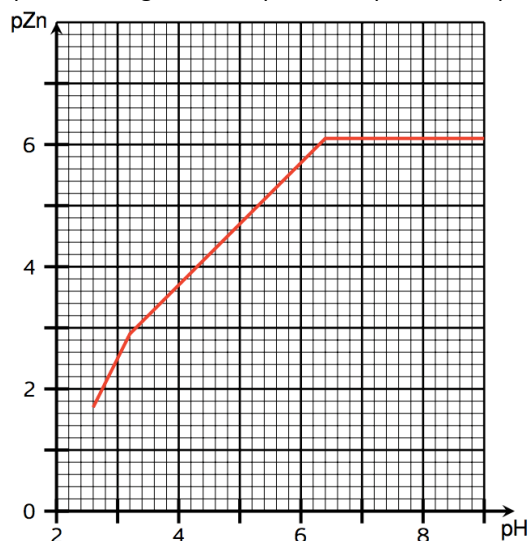


- Constantes de formation des complexes : $[AlY]^-$: $\beta_{AlY} = 10^{16,1}$; $[ZnY]^{2-}$: $\beta_{ZnY} = 10^{15,9}$
- Al^{3+} , Zn^{2+} , $[AlY]^-$ et $[ZnY]^{2-}$ sont incolores en solution aqueuse.

1. Dosage de la solution d'EDTA par une solution titrée d'ions Zn^{2+}

1.1. L'indicateur coloré utilisé pour le repérage de l'équivalence est l'orangé de xylénol qui forme un complexe violet avec les ions Zn^{2+} .

- L'orangé de xylénol est un polyacide. Dans le domaine de pH dans lequel les réactions se déroulent, seules 3 espèces peuvent intervenir : In^{4-} de couleur rouge, HIn^{3-} jaune et H_2In^{2-} jaune. Le complexe formé avec Zn^{2+} a pour formule $[ZnIn]^{2-}$, il est violet. On donne ci-après, le diagramme de prédominance des espèces In^{4-} , HIn^{3-} , H_2In^{2-} et $[ZnIn]^{2-}$ en fonction du pH et de $pZn = -\log [Zn^{2+}]$. On considère qu'une espèce est prédominante dès lors que sa concentration est supérieure à celles des autres. Terminer le diagramme en plaçant les frontières verticales manquantes et attribuer les 4 domaines aux différentes espèces, justifier brièvement.
- Déduire du diagramme la valeur de la constante d'acidité du couple HIn^{3-}/In^{4-} .
- À l'aide du diagramme, retrouver la valeur de la constante de formation β_{ZnIn} de formation du complexe $[ZnIn]^{2-}$.
- Retrouver, par le calcul, la pente du segment compris entre $pH = 3,2$ et $pH = 6,4$.



1.2. Le protocole du dosage de la solution d'ions H_2Y^{2-} par une solution d'ion Zn^{2+} est le suivant :

- Introduire un volume $V_0 = 20,0$ mL de solution d'ions H_2Y^{2-} puis un volume d'eau distillée d'environ 110 mL et trois spatules d'hexaméthylènetétramine (base notée B, le couple BH^+/B a une constante d'acidité K_a telle que $pK_a = 5,1$).
- Ajuster le pH à une valeur comprise entre 5 et 6 à l'aide d'acide chlorhydrique ou de soude.
- Ajouter 5 gouttes de solution d'orangé de xylénol.
- Titrer par la solution d'ions Zn^{2+} de concentration $C_{Zn} = 1,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Deux dosages ont conduit au relevé des volumes équivalents suivants : 20,1 mL et 20,0 mL.

- Nommer le matériel utilisé pour les divers prélèvements et ajouts de solutions.
- Écrire l'équation de réaction associée à la transformation support du titrage, en tenant compte du pH pour le choix des espèces. Calculer sa constante thermodynamique K° .
- Avant l'équivalence, indiquer la couleur de la solution.
- Écrire l'équation de réaction de la transformation responsable du changement de couleur du milieu au moment de l'équivalence. Préciser la couleur de la solution après l'équivalence.

- e. Justifier pourquoi le pH est maintenu à la valeur de 5 lors du dosage. Indiquer s'il convient de relever le volume équivalent au début ou à la fin du virage.
- f. Calculer la concentration de la solution d'EDTA, C_{EDTA} .

2. Dosage de la solution d'ions aluminium

Le protocole du dosage de la solution d'ions Al^{3+} notée **S**, de concentration C_{Al} , est le suivant.

- Dans un erlenmeyer, introduire successivement une prise d'essai de volume $V_S = 10,0$ mL de la solution **S**, un volume $V_0 = 20,0$ mL de solution d'ions H_2Y^{2-} de concentration C_{EDTA} déterminée précédemment, puis un volume d'eau distillée d'environ 100 mL et trois spatules d'hexaméthylènetétramine.
- Ajuster le pH à une valeur comprise entre 5 et 6.
- Ajouter 5 gouttes de solution d'orangé de xylénol.
- Titrer par la solution d'ions Zn^{2+} de concentration $C_{Zn} = 1,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

On précise que l'orangé de xylénol ne forme pas de complexe avec les ions Al^{3+} . Deux dosages ont conduit au relevé des volumes équivalents suivants : 13,4 mL et 13,6 mL.

- a. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation qui se produit dans le bécher avant le début du titrage dosage, en tenant compte du pH pour le choix des espèces.
- b. Écrire l'équation de réaction de la transformation support du titrage.
- c. Calculer la concentration C_{Al} de la solution **S**.