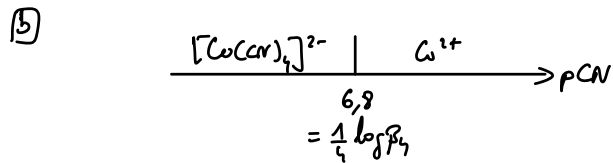




1. QUELQUES CLASSIQUES.

① (a) complexe tétraaquacuprate(II) (avec car chargé \ominus).



③ Δ mélange \Rightarrow modification des concentrations.

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = \frac{C \cdot 10}{50} = \frac{C}{5} \quad \text{et} \quad [\text{CN}^-] = \frac{4}{5} C.$$

On remarque que le ligand se trouve en quantité la fois plus importante que le centre métallique.

Δ le sujet n'aborde aucun complexe intermédiaire \Rightarrow ne pas les inventer.

RP:

	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{CN}^-(\text{aq}) = [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}(\text{aq})$			$K^0 = \beta_4$
ET	$\frac{C}{5}$	$4 \frac{C}{5}$	0	$K^0 = 10^{23,3}$
EF	$\frac{C}{5} - x$	$4(\frac{C}{5} - x)$	x	

des réactifs introduits dans la proposition stœch restant en proportions stœch.

$\beta_4 \gg 1$: on peut faire l'hypothèse d'un transfert total.

À l'état final, $x = C/5 \Rightarrow [\text{C}] = C/5$

$$\frac{C}{5} - x = \varepsilon$$

avec $\varepsilon \ll C/5$

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}] &= \varepsilon \\ [\text{CN}^-] &= 4\varepsilon \end{aligned} \quad \text{maintien des prop. stœch.}$$

Recherche du résidu ε .

à l'équilibre chimique, $K^0 = Q_r$

$$\beta_4 = \frac{x(\text{C}^0)^4}{\varepsilon \cdot (4\varepsilon)^4} = \frac{C/5 (\text{C}^0)^4}{256 \varepsilon^5}$$

donc
$$\varepsilon = \left(\frac{C \cdot (\text{C}^0)^4}{256 \times 5 \beta_4} \right)^{1/5} = \left(\frac{0,1 \times 1^4}{256 \times 5 \times 10^{23,3}} \right)^{1/5}$$

$$\varepsilon = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

Validation

- * hypothèse que $\varepsilon \ll \frac{C}{5}$.
- * composition cohérente avec le diag. de prédominance car $[\text{CN}^-] = 4\varepsilon = 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

$\Rightarrow \text{PCN} = 6$

\Rightarrow correspond bien à la prédominance du Cu^{2+}

Rq: le complexe se maintient si $[\text{C}] > 10[\text{Cu}^{2+}]$.

$$\beta_4 = \frac{[\text{C}][\text{C}^0]^4}{[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^4} \Rightarrow \left(\frac{[\text{C}]}{\text{C}^0} \right)^4 > \frac{\beta_4}{10}$$

$$\Rightarrow \text{PCN} < \frac{1}{4} \log \beta_4 - 0,25$$

Ainsi la limite $pK_a + 1$ ou $pK_a - 1$ n'est plus applicable telle quelle lorsque la stoechiométrie n'est plus 1:1.

② ③ On peut d'abord se demander si tout le solide introduit se dissout ou si la solution est saturée en Cd(OH)_2 .

	$\text{Cd(OH)}_2(s) = \text{Cd}^{2+}(aq) + 2\text{HO}^-(aq)$) mol
EI	n_0	0	0	
EF	$n_0 - \xi$	ξ	2ξ	
Activités	1	Δ/c^0	$2\Delta/c^0$	

A l'équilibre chimique, $K_s = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{(c^0)^2} = \frac{4\Delta^3}{(c^0)^3}$.

$$\Delta = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} c^0 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

Ici, une quantité $1 \cdot 10^{-2}$ mol est introduite dans 500 mL soit $2 \cdot 10^{-4}$ mol par 1 L.

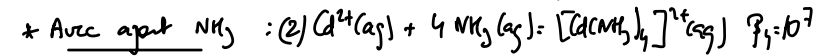
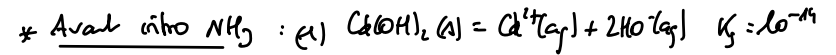
On est largement au-dessous de la solubilité \Rightarrow la solution est saturée.

Ainsi, $[\text{HO}^-]_{\text{find}} = 2\Delta = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

\Rightarrow pH: $pK_e - \text{pOH} = 14 + \log(4,4 \cdot 10^{-5})$

pH = 9,6

④ L'introduction d'ammoniac peut entraîner la formation d'un complexe cadmium-ammoniac.



La formation du complexe est très favorable. On peut faire l'hypothèse que les ions Cd^{2+} sont minoritaires devant $[\text{Cd(NH}_3)_4]^{2+}$. (à vérifier: pNH₃ du domaine prédom. complexe)

On propose donc un RP ne faisant pas intervenir l'ion minoritaire Cd^{2+} par modélisation de la dissolution par ajout de NH_3

(*) = (1) + (2)	$\text{Cd(OH)}_2(s) + 4\text{NH}_3(aq) = [\text{Cd(NH}_3)_4]^{2+}(aq) + 2\text{HO}^-(aq)$			
$K_x = K_s K_e$	n_0	n	0	0
$K_x = \beta_4 K_s$	$n_0 - \xi$	$n - 4\xi$	ξ	2ξ

2 inconnues: ξ et n .

disparition du solide $\Rightarrow \xi = n_0$

à l'éq. chimique:

$$K_x = \frac{[\xi][2\xi]^2}{1 \times [n - 4\xi]^4} c^0$$

$$K_x = \frac{\xi \times (2\xi)^2}{(n - 4\xi)^4} c^0 \quad \left. \begin{array}{l} \xi = n_0 \\ \xi \text{ en mol.} \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow n = 4n_0 + \left(\frac{4n_0^3 c^0}{K_x}\right)^{1/4} =$$

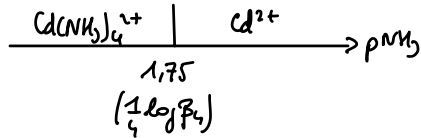
$$n = 4 \times 10^{-2} + \left(\frac{4 \times 10^{-6} \times 1 \times 10^{-14}}{10^{-7} \times 10^{-14}}\right)^{1/4}$$

$n = 2,2 \text{ mol.}$

le résultat peut sembler improbable mais la constante de la réaction de dissolution par ajout d'ammoniac a une constante très faible (10^{-7} ici)
 Pour obtenir une bonne conversion, il faut donc introduire un fort excès d'ammoniac.

Validation $[NH_3]_f = \frac{n-4x}{V} = \frac{2,2-4 \times 0,01}{0,5} = 4,2 \text{ mol.l}^{-1}$

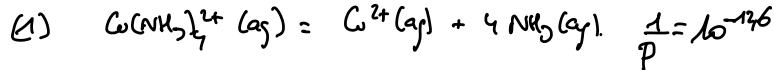
$\Rightarrow pNH_3 = -0,6$



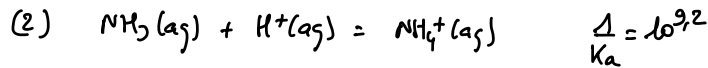
Ainsi, il est légitime de proposer une réaction de dissolution conduisant au complexe et non au cation Cd^{2+} .

③ Rappel NH_3 est un ligand basique. L'ajout d'acide fort tend à dissocier le complexe (ici totalement)

Ⓐ Sans ajout de H^+ le complexe coexiste avec ses ions en solution

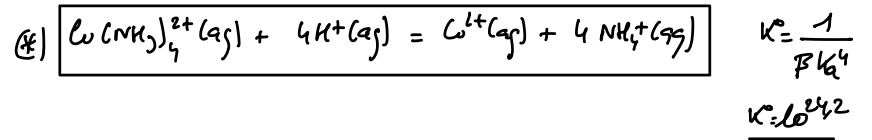


Avec l'ajout de H^+ :

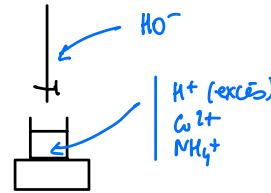


la réaction (2) se fait donc favoriser : elle déplace l'équilibre de complexation ds le sens direct.

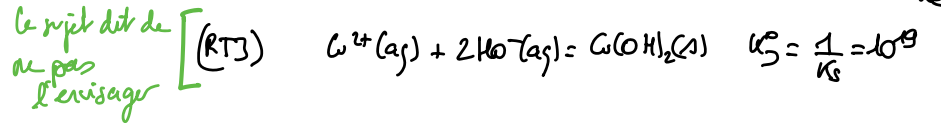
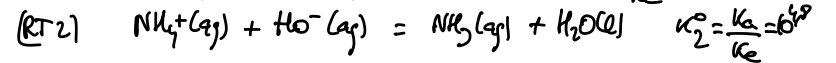
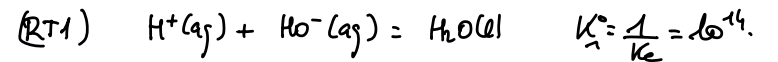
On fait ici l'hypothèse que NH_4^+ prédomine devant NH_3 .
 Pour proposer une réaction à vérifier : $pH < pK_a - 1$.
 ne les faisant pas intervenir.



Ⓑ la bécotte contient le milieu obtenu par ajout de l'acide sur le complexe



Sans préjuger de l'ordre de réalisation, les réactions supportent :



Ⓐ s'empêcher de comparer les valeurs de K^o si elles ne correspondent pas à la même stoechiométrie par la réaction en commun et s'il ya des équilibres hétérogènes.

c) Par les 2 réactions rapport acido-basique, l'ordre n° (RT1) puis (RT2) sur la base des valeurs de K° . (acide le + fort dissé en premier).

Equivalence 1

$$\begin{aligned} n_{H^+ \text{ extrait}} &= n_{HO^-} (0 \rightarrow V_{eq1}) \\ &= C V_{eq1} \\ n_{H^+ \text{ extrait}} &= 0,1 \times 11 \cdot 10^{-3} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Or, $n_{H^+ \text{ introduit}} = 0,1 \times 20 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

donc $9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de H^+ consommé par dissociation de Cl .

D'après la stoechiométrie de la réaction (*).

$$n_{H^+ \text{ final}} = n_{H^+ \text{ intro}} - 4 \cdot \xi = n_{H^+ \text{ intro}} - 4 n_{Cl}$$

donc $n_{Cl} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

} cette qt de matière était dans 10 ml de solution S_0 .

$$\underline{[Cl]_{S_0} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}}$$

Le second volume équivalent correspond au titrage de NH_4^+ formé, soit $4 \times 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

P- le volume de soude versé est égal 2.

$$\begin{aligned} n_{HO^-} (V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}) &= n_{NH_4^+} \Rightarrow C(V_{eq2} - V_{eq1}) = n_{NH_4^+} \\ &\Rightarrow \underline{V_{eq2} = 20 \text{ ml}} \end{aligned}$$

d) L'hydroxyde $Co(OH)_2$ ne précipite pas car l'ajout de soude convertit NH_4^+ en NH_3 , ligand qui complexe les ions cuivre formés, ce qui empêche la précipitation.

Rq: de manière plus rigoureuse, la réaction (RT2) aurait gagné à être écrite sans forme:



$$K_{RT2'}^{\circ} = (K_{RT2}^{\circ})^4 K_3^{\circ} = \left(\frac{K_a}{K_c}\right)^4 \times \beta = 10^{31,8}$$

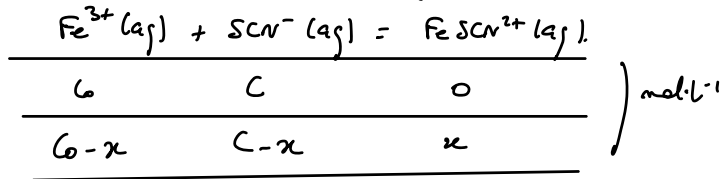
Cette équation de réaction rend mieux compte du fait que la production d'ammoniac en présence d'un centre métallique entraîne la formation d'un complexe, processus généralement très favorable.

La relation à l'équivalence n'est pas modifiée par rapport à RT2:

$$\frac{n_{NH_4^+}}{4} = \frac{n_{HO^-}}{4} \Rightarrow n_{NH_4^+} = n_{HO^-}$$

2. COMPETITION DE LIGANDS POUR UN MÊME CATION

- ① Dans le milieu, ne sont présents initialement qu' Fe^{3+} et SCN^- : la seule réaction envisageable est:



avec $C_0 = 1.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et $K^o = \beta = 10^{2,1}$
 $C = 1.10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$

⇒ supposons la transformation quantitative
 Fe^{3+} limitant et SCN^- en large excès
 $\hookrightarrow C_0 - x = \epsilon$ $C - x \approx C$

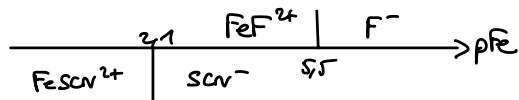
⇒ à l'équilibre chimique

$$\beta = \frac{x \cdot C^o}{\epsilon \cdot C} \Rightarrow \epsilon = \frac{C_0 \cdot C^o}{\beta \cdot C} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

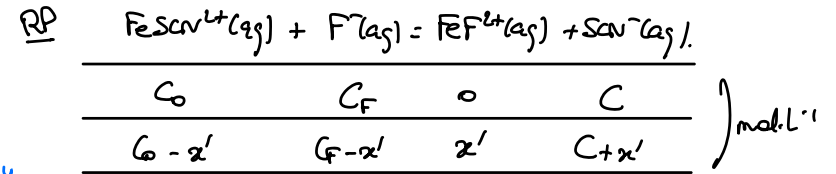
Validation de l'approximation $\epsilon \ll C_0$ ok.

Conclusion solution colorée car $[FeSCN^{2+}] = x > 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

- ② les 2 ligands s'échangent le centre métallique Fe^{3+} . on peut proposer la construction d'un diagramme de prédominance en pFe (démà à faire).



on voit que $FeSCN^{2+}$ et F^- sont des espèces incompatibles.
 Donc l'introduction d'ions fluorure entraîne la transformation de $FeSCN^{2+}$ déjà présent.



$K^o = \frac{\beta'}{\beta}$
 $= 10^{3,4}$

2 inconnues C_F : concentration apportée en ions fluorure
 x' : avancement.

Perte de la coloration $C_0 - x' = C_{seuil} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$
 $\Rightarrow x' = C_0 - C_{seuil} = 1 \cdot 10^{-3} - 3,2 \cdot 10^{-6}$
 $x' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

Relation à l'équilibre chim $K^o = \frac{x' \cdot (C + x')}{(C_0 - x')(C_F - x')}$

$$\Rightarrow C_F = x' + \frac{x' \cdot (C + x')}{K^o (C_0 - x')}$$

$$= 1 \cdot 10^{-3} \left(1 + \frac{1 \cdot 10^{-1} + 1 \cdot 10^{-3}}{10^{3,4} \cdot 3,2 \cdot 10^{-6}} \right)$$

$$C_F = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

⇒ dans 1L il faut apporter 0,013 mol.

Validation on peut vérifier que le domaine de pFe est cohérent avec la composition finale obtenue.

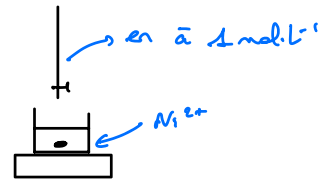
$$\begin{aligned}
 [FeSCN^{2+}] &= 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \\
 [F^-] &= (F - x') = 1,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \\
 [SCN^-] &= 0,1 \text{ mol.l}^{-1} \\
 [Fe^{2+}] &= x' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}
 \end{aligned}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} F^- \text{ prédomine devant } FeF^{2+} \\ SCN^- \text{ prédomine devant } (FeSCN)^{2+}. \end{array}$$

possible aussi avec autre couple

$$\Rightarrow \beta = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{2+}][SCN^-]} \Rightarrow [Fe^{2+}] = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow pFe = 6,6.$$

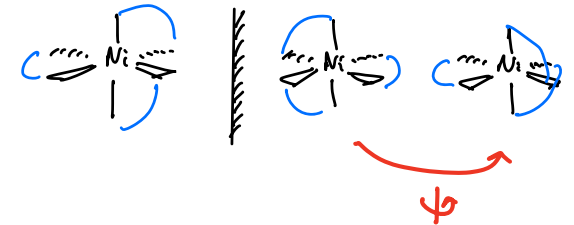
↳ cohérent avec les prédominances.

3. COMPLEXES ETHYLENEDIAMINENICKEL(II)

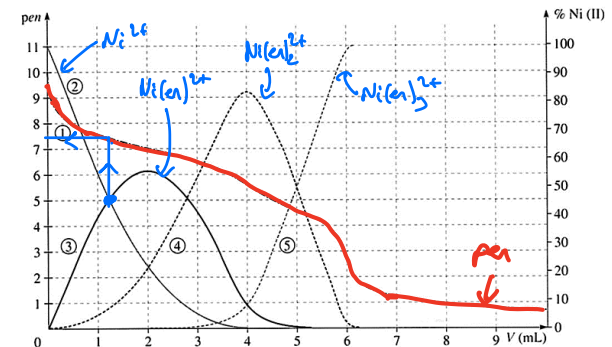


- ① octaédrique = AX_6 : indice de coordination = 6.
 \Rightarrow 6 liaisons métal-ligands
 \Rightarrow 3 éthylènediamin, ligand bidentate.
- Complexes = $Ni(en)^{2+}$ $Ni(en)_2^{2+}$ $Ni(en)_3^{2+}$.

Complexe $Ni(en)_3$ chiral car non-superposable à son image spéculaire



② A mesure que V augmente, pen diminue donc [en] ↑.



Intersection courbes ② et ③ $\Leftrightarrow [Ni(en)_2^{2+}] = [Ni^{2+}]$.

Par l'équation $Ni^{2+}(aq) + en(aq) = Ni(en)^{2+}(aq)$.

$$K^o = \beta_1 = \frac{[Ni(en)_2^{2+}]c^o}{[Ni^{2+}][en]} = \frac{c^o}{[en]} = \frac{1}{10^{-pen}} = 7,5.$$

$$\log \beta_1 = 7,5 \quad \uparrow \text{ valeur due à } \textcircled{14}$$

Intersection ③/④ $\Leftrightarrow [Ni(en)_2^{2+}] = [Ni(en)^{2+}]$.

$$\hookrightarrow pen = 6,6$$

$$\pi L(aq) + L(aq) = \pi L_2(aq)$$

$$K^o = \beta_2 = \frac{[\pi L_2]c^o}{[\pi L][L]} = \frac{c^o}{[L]}$$

$$\log \beta_2 - \log \beta_1 = pL = pen$$

$$\log \beta_2 = \log \beta_1 + pen = 7,5 + 6,6$$

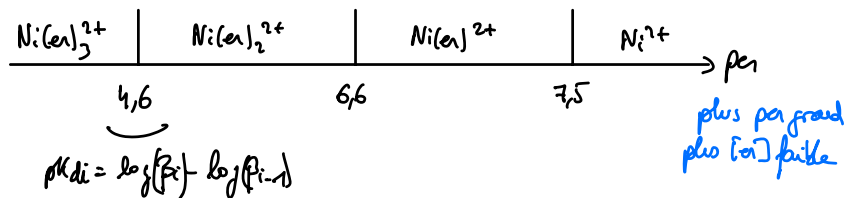
$$\log \beta_2 = 14,1$$

Idem intersection ④/⑤

$$pen = 4,6$$

$$\log \beta_3 = \log \beta_2 + 4,6 = 18,7.$$

Diag. prédominance



③ Les formations des complexes sont quantitatives.

cas (a) : bcp + de nickel qu de en.

\rightarrow hypothèse prédominance Ni^{2+} avec $Ni(en)^{2+}$ seul compl

cas (b) : bcp + de en qu de Ni^{2+}

\rightarrow hyp prédom $Ni(en)_3^{2+}$.

1a) Au vu de la composition du mélange, on n'envisage pas d'autres complexes que $Ni(en)^{2+}$.

$$\text{RP: } Ni^{2+}(aq) + en(aq) = Ni(en)^{2+}(aq) \quad K^o = \beta_1 = 10^{7,5}$$

EI	n_1	n_2	0
EF	$n_1 - \xi$	$n_2 - \xi$	ξ

) mol

$n_1 \gg n_2 \rightarrow$ comme $K^o \gg 1$, hyp: $n_2 - \xi = \varepsilon \ll n_2 \Rightarrow \xi = n_2$

à l'équilibre chimique, $\beta_1 = \frac{\xi c^o V}{(n_1 - \xi)(n_2 - \xi)}$ Δ activités \neq qt mol.

$$\Rightarrow \beta_1 = \frac{n_2 c^o V}{(n_1 - n_2)\varepsilon} \Rightarrow \varepsilon = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol.} \Rightarrow pen = 8,5$$

\hookrightarrow cohérent avec la prédominance de Ni^{2+} .

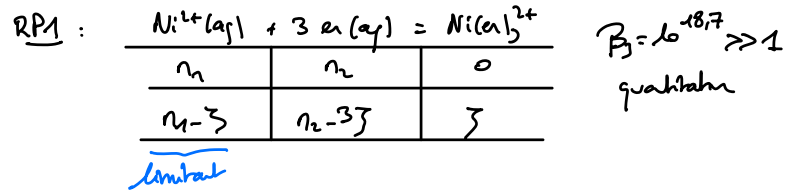
OK $\varepsilon \ll n_2$

Condition : $[Ni^{2+}] = \frac{n_1 - n_2}{V} = 0,18 \text{ mol.l}^{-1}$

$$[en] = \frac{\varepsilon}{V} = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[Ni(en)^{2+}] = \frac{n_2}{V} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

(b) Cas B) : ligand en très grand excès et formation du complexe $Ni(en)_3^{2+}$ quantitative.



$n_1 - \xi = \varepsilon \ll n_2 \quad (\xi = n_1)$

à l'équilibre chimique, $\beta_3 = \frac{\xi (c^0 v)^3}{(n_1 - \xi)(n_2 - 3\xi)^3}$

$\beta_3 = \frac{n_1 (c^0 v)^3}{\varepsilon \cdot (n_2 - 3n_1)^3} \Rightarrow \varepsilon = 9,2 \cdot 10^{-21} \text{ mol}$
OK $\varepsilon \ll n_2$.

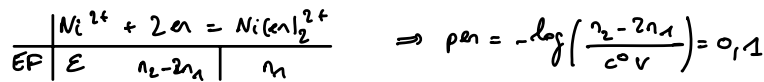
$p_{en} = -\log\left(\frac{n_2 - 3n_1}{c^0 v}\right) = 0,2$: prédominance de $Ni(en)_3^{2+}$ validée.

concentrations

$[en] = 0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 $[Ni(en)_3^{2+}] = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 $[Ni^{2+}] = 2 \cdot 10^{-19} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

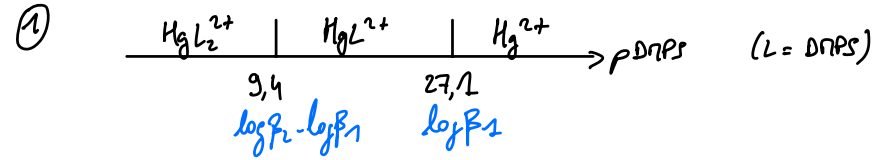
Rq : si l'hypothèse de prédominance formulée n'est pas la bonne, on arrive à une contradiction.

Exp : si $Ni(en)_2^{2+}$ n'est pas prédominant



Cette valeur de p_{en} n'est pas compatible avec la prédominance de $Ni(en)_3^{2+} \Rightarrow$ hyp fautive.

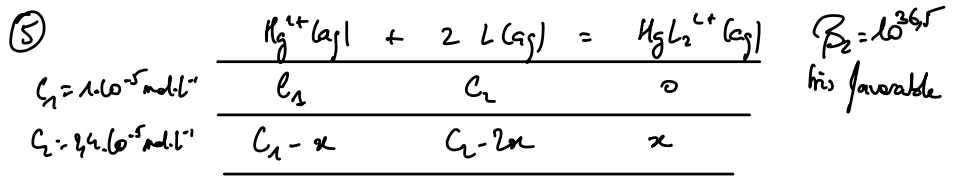
4- DTPS



② ligand bidentate \Rightarrow effet chélate.
 Complexe formé très stable (a priori bp pb qu'avec d'autres ligands).

③ 250 mg DTPS $\rightarrow 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \xrightarrow{V_{\text{say}} = 5L} 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 $M_{C_5H_7S_3O_5Na} = 210 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ note C_2

④ DTPS en excès par rapport à Hg^{2+} ($n_{DTPS} \sim 5 n_{Hg^{2+}}$)
 \rightarrow hypothèse de prédominance du complexe HgL_2^{2+} .

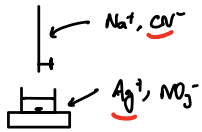


limitat
 $C_2 - x \approx \varepsilon \Rightarrow x = C_2 \quad (\varepsilon \ll C_2)$

à l'équilibre chimique, $\beta_2 = \frac{x (c^0)^2}{\varepsilon (C_2 - 2x)^2} \Rightarrow \varepsilon = 7 \cdot 10^{-35} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 élimination Hg^{2+} !
 $\varepsilon \ll C_2$ OK.

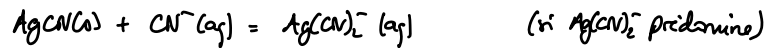
$[DTPS] = C_2 - 2x = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 $\Rightarrow pDTPS = 3,9 \Rightarrow$ OK par HgL_2^{2+} majoritaire.

5. ION ARGENT EN MILIEU CYANURE



① Solubilité maximale de l'espèce chimique qui peut être dissoute par litre de solution.

② la solubilisation peut être décrite par deux équations de réaction selon la "forme" prédominante de l'argent [I] dissous.



la quantité d'AgCN dissoute par litre de solution

s'exprime donc

$$s = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$$

$$= [\text{Ag}^+] \left(1 + \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+]} \right)$$

$$= [\text{Ag}^+] \left(1 + \beta_2 \left(\frac{[\text{CN}^-]}{c_0} \right)^2 \right)$$

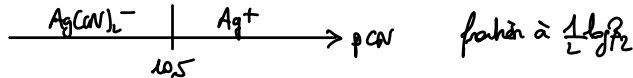
$$s = \frac{K_s}{[\text{CN}^-]} (c_0)^2 \left(1 + \beta_2 \left(\frac{[\text{CN}^-]}{c_0} \right)^2 \right)$$

$\beta_1 = \beta_2 = \dots$

$\beta_2 = K_3 = \dots$
(supposons que AgCN existe)

Par obtenir le diagramme asymptotique, il faut savoir quand

Ag^+ ou $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ prédomine \Rightarrow diag de prédominance



si Ag^+ prédomine devant $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$:

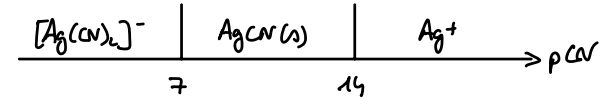
$$s \approx \frac{K_s}{[\text{CN}^-]} (c_0)^2 \Rightarrow \log \left(\frac{s}{c_0} \right) = -pK_s + p_{\text{CN}} \quad \text{partie croissante}$$

si $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$ prédomine devant Ag^+ :

$$s \approx K_s \beta_2 [\text{CN}^-] \Rightarrow \log \left(\frac{s}{c_0} \right) = \log \beta_2 - pK_s - p_{\text{CN}} \quad \text{partie décroissante}$$

③ les expressions précédentes ne sont valables que si le solide existe (car utilisation de la relation $K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]}{(c_0)^2}$).

\Rightarrow AgCN existe entre $p_{\text{CN}} = 7$ et $p_{\text{CN}} = 14$.



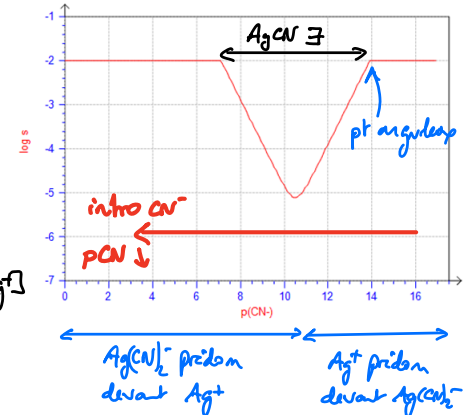
Le diagramme peut paraître contradictoire avec le précédent mais il traduit surtout la condition d'existence de AgCN (et non la prédominance de Ag^+ vs $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$).

④ Au niveau du point au jumeau de droite, il y a un grain de solide en équilibre avec Ag^+ en solution (concentre négligeable dans ce domaine).

$$\log(s/c_0) = -2$$

$$\Rightarrow s = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \approx [\text{Ag}^+]$$

$$\Rightarrow c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$



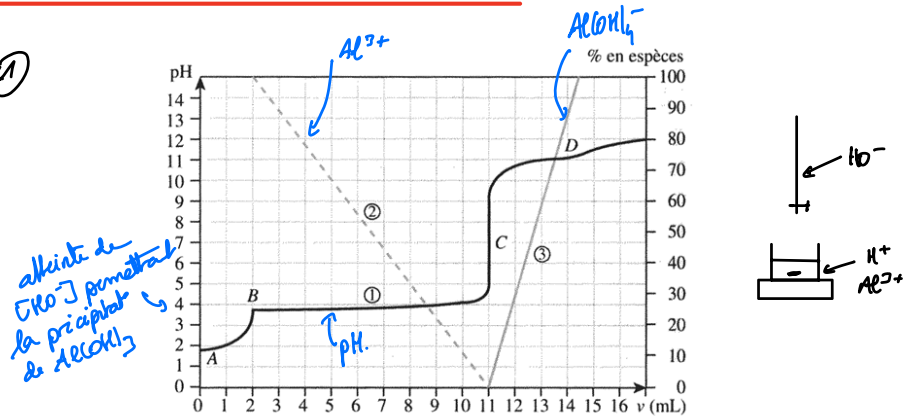
En ce point toujours, comme AgCN existe,

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]}{(c_0)^2} = 10^{-2} \times 10^{-14} = 10^{-16}$$

$$pK_s = 16$$

6- TITRAGE IONS Al^{3+} PAR HO^-

①

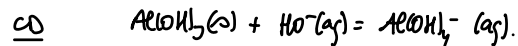
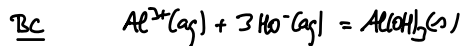
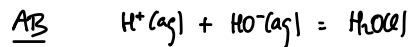


B correspond à l'équivalence d'un premier titrage : le point angulaire et le rive du début de précipitation de $Al(OH)_3(s)$.

△ Equivalence = fin d'un titrage donc comme $Al(OH)_3$ commence à être formé en B, une autre espèce (H^+) a été titrée avant B.

D est aussi un point angulaire (peu distinguable) marqué la disparition du dernier grain de solide $Al(OH)_3(s)$.

Toutes ces transformations sont induites par l'introduction de soude.



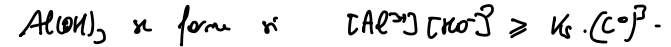
② Entre A et B $n_{HO^-}^{v_{eq1}} = n_{H^+} \Rightarrow C_1 V_{eq1} = C_1 V_0 \Rightarrow C_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Entre B et C $n_{HO^-}^{v_{eq2}} \times \frac{1}{3} = n_{Al^{3+}} \Rightarrow \frac{C_2 (V_{eq2} - V_0)}{3} = C_2 V_0 \Rightarrow C_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Voilà: C et D $n_{HO^-}^{v_{eq3}} = n_{Al(OH)_3} = n_{Al^{3+}} \Rightarrow C_2 (V_{eq3} - V_0) = C_2 V_0 : OK$

③ Accès à K_s

en B, la condition de formation de $Al(OH)_3$ est enfin atteinte.



En B, il y a égalité avec $[Al^{3+}]_B = \frac{C_2 V_0}{V_0 + V_{eq1}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

(Al^{3+} non encore consommé, l'ajout de soude a entraîné une dilution de ces ions)

$[HO^-]_B = \frac{K_s (C_0)^2}{[Al^{3+}]_B} = 10^{-14+2,8} = 6,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$\Rightarrow K_s = 2,5 \cdot 10^{-2} \times (6,3 \cdot 10^{-11})^3 = 6,3 \cdot 10^{-23}$

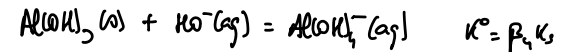
$pK_s = 32,2$

Accès à β_4

en D, tout l'aluminium est repassé en solution (transformation du solide $Al(OH)_3$ en complexe $Al(OH)_4^-$)

alors, $[Al(OH)_4^-]_D = \frac{C_2 V_0}{V_0 + V_{eq3}} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

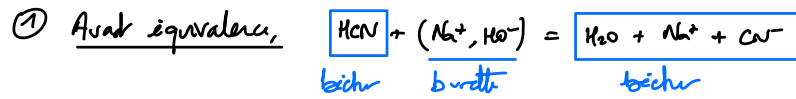
Au point D, le dernier grain de solide coexiste avec le complexe.



$\beta_4 K_s = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[HO^-]}$ si le solide existe.

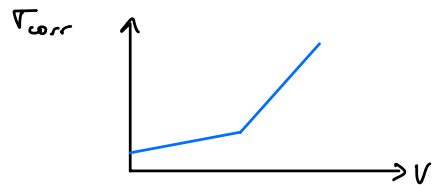
\Rightarrow en D, $\beta_4 = \frac{[Al(OH)_4^-]_D}{[HO^-]_D \cdot K_s} = \frac{1,25 \cdot 10^{-2}}{10^{-3} \times 10^{-32,2}} = 2 \cdot 10^{33}$

7. TITRAGE MELANGE IONS Ni^{2+} ET HCN .

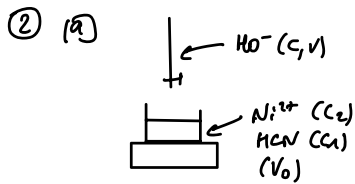


Accumulation Na^+ et CN^- : $\nabla \nearrow$.

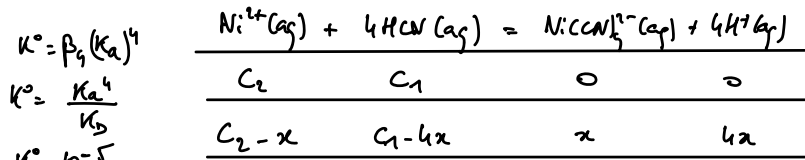
Après équivalence Accumulation Na^+ et HO^- : $\nabla \nearrow \nearrow$
 car $d_{HO^-} \gg d_{CN^-}$.



$V_{eq} = 2 \text{ mL}$
 (experimentalement par adapté)



Ni^{2+} : centre métallique) formation de complexe envisageable
 HCN : source de CN^-



à l'équilibre, $K^0 = \dots = \frac{256 x^5}{(C_2 - x)(C_1 - 4x)^4}$

hyp : transp par avancee : $K^0 = \frac{256 x^5}{C_2 \cdot (C_1)^4}$
 $x \ll \min(C_2, \frac{C_1}{4})$

en toute rigueur, approximation non valide \Rightarrow résolution numérique !

$\Rightarrow x = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \sim 0.02$
 $\Rightarrow pH = -\log(4x) = 2.2$

La formation du complexe, bien qu'elle soit avancée, a considérablement augmenté la dissociation de l'acide cyanhydrique. En effet, le pH d'une solution de HCN (acide faible) à $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ est de l'ordre de $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC_1) = 4$.

(2 unités de pH $\Rightarrow [H^+]$ multipliée par 100)

B) Au point équivalent, début de formation du solide $Ni(OH)_2$.

donc après pt équivalent : titrage Ni^{2+}

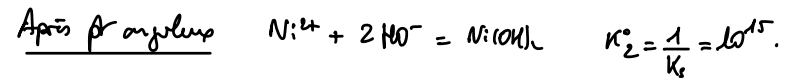
avant pt équivalent : titrage HCN .

\hookrightarrow forme CN^- liéant qui donne un complexe très stable avec Ni^{2+} ($\beta = 10^{31}$)

En en déduit une réaction support qui conduit à former un complexe car $Ni(CN)_4^{2-}$ devrait prédominer devant Ni^{2+} libre (valable si $pCN < \frac{1}{4} \log \beta_4 \sim 8 \Rightarrow [CN^-] > 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow$ assez probable)



$$K_1^0 = \beta_4 \left(\frac{K_a}{K_b}\right)^4 = 10^{51}$$



③ 1^{ère} équivalence $\frac{n_{HO^-}(0 - V_{eq1})}{4} = \frac{n_{HCN}}{4} \Rightarrow C V_{eq1} = C_1 V_0 \Rightarrow V_{eq1} = 0.8 \text{ mL}$

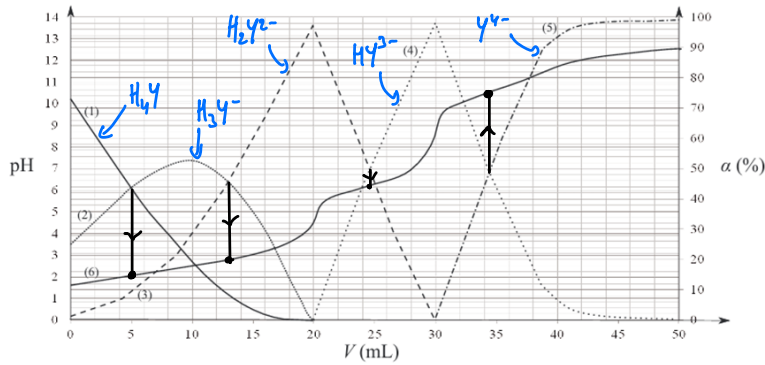
2^{ème} équivalence $n_{HO^-} - (V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}) \times \frac{1}{2} = n_{Ni^{2+}}(\text{excès}) = n_{Ni^{2+}}(\text{init}) - n_{Ni^{2+}}(\text{utilisé par 1^{ère} titrage})$

$$\frac{1}{2} C (V_{eq2} - V_{eq1}) = C_2 V_0 - \frac{C_1 V_0}{4}$$

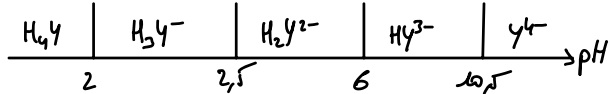
$$\Rightarrow V_{eq2} = \frac{2V_0}{C} \left(C_2 + \frac{C_1}{4}\right) = 4.8 \text{ mL}$$

8 - TITRAGE EDTA EN PRESENCE D'IONS Ba^{2+}

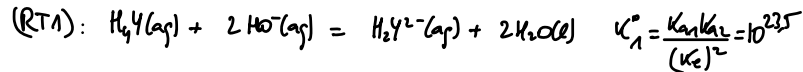
①



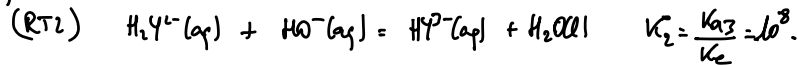
② lecture des pK_a sur la courbe de pH aux points d'intersection des courbes de répartition par deux espèces AB formant un couple.



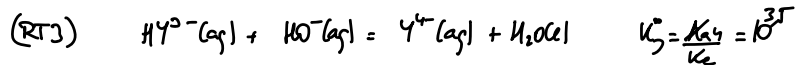
③ à $V_{eq1} = 20$ ml, $pH \sim 4,5 \Rightarrow H_2Y^{2-}$ prédomine.



à $V_{eq2} = 30$ ml, $pH \sim 8 \Rightarrow HY^{3-}$ prédomine.



au-delà de 30 ml,

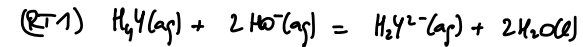


④ Cette dernière réaction ne génère pas de saut de pH détectable (pK_{a4} est trop haut, le domaine de pH "restant" est trop étroit par générer un saut).

⑤ A la première équivalence, $n_{H_4Y} = \frac{n_{HO^-}(0 \rightarrow V_{eq1})}{2} \Rightarrow C_{EDTA} = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$

⑥ Jusqu'à 20 ml, on ne note pas de différence notable par rapport au titrage précédent, notamment par ce qui concerne les courbes de répartition de H_4Y , H_3Y^- et H_2Y^{2-} .

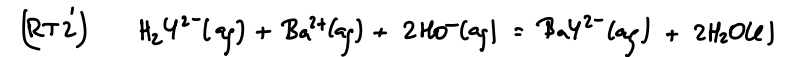
V_{eq1} inchangé \Rightarrow stoechiométrie identique à la précédente.



Après 20 ml, la courbe de suivi pH et les courbes de répartition sont notablement différentes : * $V_{eq2} = 40$ ml \Rightarrow ce n'est plus une stoechiométrie 1:1 mais

1:2

* Y^{4-} ne s'accumule pas (courbe (5) sans croissance marquée).



$$K_2^o = \beta \frac{K_{a3}K_{a4}}{(K_e)^2} = 10^{19,3}$$

Δ Ba^{2+} doit être introduit en excès pour ne pas être limitant ce qui générerait une équivalence liée à sa f_r de matière (et non à celle de l'EDTA)

En, à V_{eq1} , $n_{HO^-}(0 \rightarrow V_{eq1}) \times \frac{1}{2} = n_{H_2Y^{2-}} = n_{H_4Y}^{init}$

à V_{eq1}' , $n_{HO^-}(0 \rightarrow V_{eq1}') \times \frac{1}{2} = n_{H_4Y}^{init}$

$$n_{HO^-}(0 \rightarrow V_{eq2}) = 4 n_{H_4Y} \Rightarrow \boxed{C_{V_{eq2}} = 4 C_{EDTA} V_0}$$

⑦ V_{eq2} bien mieux exploitable (quasi-verticale) que V_{eq1} et V_{eq2} .

\Rightarrow Précision accrue de la détermination de C_{EDTA}

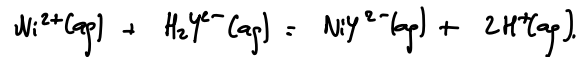
9 - TITRAGE DES IONS Ni^{2+} PAR SPECTROPHOTOMETRIE.

- ① L'absorbance croît avec le volume de la solution d'EDTA introduit.
Si les ions Ni^{2+} absorbent, alors l'absorbance devrait décroître avec V (consommation de Ni^{2+} par EDTA)

\Rightarrow Ni^{2+} absorbe.

D'autre part, $\lambda = 570 \text{ nm}$ correspond à une absorption dans le jaune donc à une couleur de solution verte.

- ② La transformation stœchiométrique par A est proportionnel à V dans la 1^{ère} phase \Rightarrow tout EDTA est converti.



$$K^o = \beta K_{a3} K_{a4} = 10^{21,2} \text{ favorable.}$$

l'utilisation d'une solution tampon basique permettrait de rendre la transformation plus favorable encore.

- ③ Bilan de matière

	$Ni^{2+}(aq) + H_2Y^{4-}(aq) = NiY^{2-}(aq) + 2H^+(aq)$			
CE	$C_{Ni} V_{Ni}$	CV	0	0
DF	$C_{Ni} V_{Ni} - \xi$	$CV - \xi$	ξ	2ξ

Equivalence \Leftrightarrow 2 réactifs sont limités.
 $C_{Ni} V_{Ni} = CV_{eq}$

Si $V < V_{eq}$ EDTA en défaut $\xi = CV \Rightarrow n_{NiY^{2-}} = CV$

$$A = \epsilon l [NiY^{2-}] = \epsilon l \frac{CV}{V_{tot}} = \frac{\epsilon l C}{V_{tot}} \cdot V$$

Si $V > V_{eq}$ Ni^{2+} en défaut $\xi = C_{Ni} V_{Ni}$ (limitant)
 $A = \frac{\epsilon l C_{Ni} V_{Ni}}{V_{tot}}$ (cte)

- ④ l'équivalence correspond à l'intersection des 2 droites puisque, par cette composition, les 2 réactifs sont limités.

$$\text{Ici, } V_{eq} = 4,6 \text{ mL} \Rightarrow C_{Ni} = \frac{C V_{eq}}{V_{Ni}} = \frac{0,1 \times 4,6}{5} = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

- ⑤ Pour $V = 3 \text{ mL}$, $[NiY^{2-}] = \frac{C_{Ni} V_{Ni}}{V_{tot}} = \frac{0,092 \times 5}{15} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$$A = \epsilon l [NiY^{2-}] \Rightarrow \epsilon = 6,8 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

- ⑥ la formation du complexe à partir de H_2Y^{4-} s'accompagne d'une libération d'ions H^+ d'où l'acidité de milieu. Celle-ci est plus forte lorsque la quantité de complexe formé est la plus importante, donc à l'équivalence

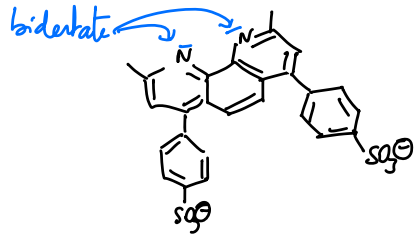
Le "milieu" est acide car les cations Ni^{2+} présentent une légère acidité associée à l'équation de réaction:



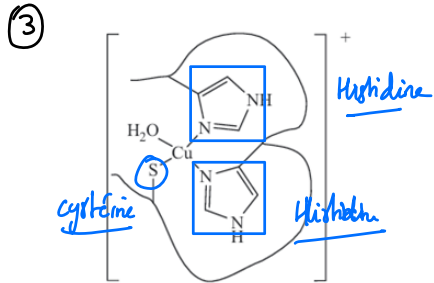
Cette acidité est plus modérée que celle des ions H^+ libérés par la complexation favorable

10 - CUIVRE ET SANTÉ.

① BCS^{2-} : dibase obtenue par diprotonation des saps sulfatés.



② Effet chélate (contribution entropique) stabilisation importante par rapport à plusieurs ligands équivalents monodentatés. (à compléter avec le cours).

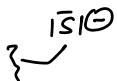


Si l'histidine occupe le doublet de liaison avec Cu, elle devient



non chargé (5e⁻ comme à l'état isolé)

Si la cystéine reprend le doublet de liaison avec Cu, elle devient

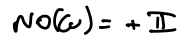


Si H₂O reprend le doublet de liaison avec Cu, elle devient



1 ligand anionique uniquement.

② et cystéine⁻ donnent bien 1 charge globale ⊕.



- ④ - Tracé d'un spectre d'absorption par $[Cu(BCS)_L]^{3-} \rightarrow \text{max.}$
 - Réalisation d'une courbe d'équilibre par pouvoir quantifier la concentration du complexe $[Cu(BCS)_L]^{3-}$
 - Réalisation de plusieurs relays CuL et BCS^{2-} avec une fois l'équilibre chimique atteint, mesure de la concentration de $[Cu(BCS)_L]^{3-}$ (= avancement volumé., et par conséquent, accès à toute les concentrations)
 - Grâce à la relation de Goldby-Weage, accès à K^0 avec $K^0 = \frac{\beta_{Cu(BCS)_L}}{\beta_{CuL}}$ \Rightarrow accès à β_{CuL} .

⑤ Le médicament le plus efficace est celui présentant le plus faible CI50. Le ligand est bi-dentate mais non entièrement chargé ce qui lui assure (peut-être ?) une plus grande flexibilité et adaptation au centre métallique (?)

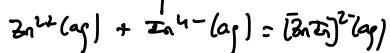
M - TITRAGE Al^{3+} PAR EDTA.

① DOSAGE DE LA SOLUTION D'EDTA.

①.1 a) pZn élevé $\Rightarrow [Zn^{2+}]$ faible.
 pH élevé $\Rightarrow [H^+]$ faible.

b) $pH = pK_{a3}$ quand $[H_2In^{3-}] = [In^{4-}]$
 $\Rightarrow pK_{a3} = 6,4$.

c) β_{ZnIn} associée à la réaction d'équilibre :

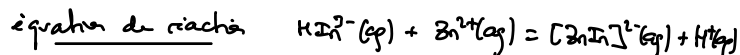


$$\beta_{ZnIn} = \frac{[ZnIn^{2-}]^0}{[Zn^{2+}][In^{4-}]}$$

à la frontière entre les domaines $ZnIn^{2-}$ et In^{4-} , il y a égalité de concentrations.

donc $\beta_{ZnIn} = \frac{c^0}{[Zn^{2+}]_{front}} \Rightarrow \log \beta_{ZnIn} = pZn_{front} = 6,4$.

d) Frontière entre les domaines de prédominance de H_2In^{3-} et $[ZnIn]^{2-}$



à l'équilibre chimique $K^0 = \frac{[ZnIn^{2-}][H^+]}{[H_2In^{3-}][Zn^{2+}]}$

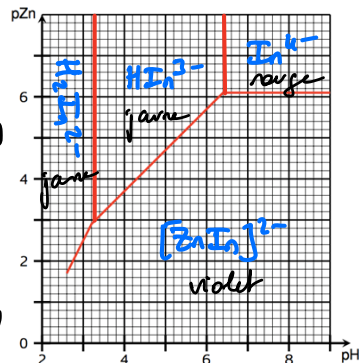
à la frontière, égalité de concentrations $[H_2In^{3-}] = [ZnIn^{2-}]$

$$K^0 = \frac{[H^+]}{[Zn^{2+}]}$$

$$\Rightarrow pZn = pH + \log K^0$$

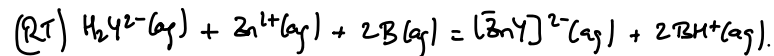
Remplacer K^0 par βK_{a3} si inutile ici.

Le coefficient directeur = 1 unité de pZn par unité de pH .
 Le coefficient avec graphique.



①.2 a) EDTA à kmr : pipette jaugée (précision indispensable)
 Eau ajoutée : éprouvette (précision non nécessaire).
 Solution de Zn²⁺ : burette graduée (précision indispensable)

b) Δ Travail en milieu tamponné \Rightarrow non accumulations de H⁺.



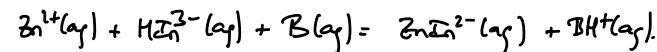
$$K^0 = \beta_{ZnY} \frac{K_{a3}K_{a4}}{(K_{a1})^2} = 10^{9,6}$$

c) Avant équivalence, l'indicateur se libère (Zn²⁺ en défaut).

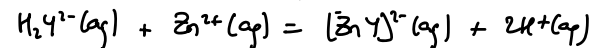
à pH = 5, c'est H₂In³⁻ qui prédomine \Rightarrow couleur jaune

d) Après l'équivalence, Zn²⁺ en excès se lie à l'indicateur.

couleur du complexe = violet



e) Le milieu tamponné se vire par suite de la transformation quantitative car sans lui, la réaction serait :



$$K^0 = \beta K_{a3}K_{a4} = 10^{-9,6}$$

D'autre part, la complexation acidifierait le milieu.

On peut se demander si la cinétique de complexation se passerait mieux avec H₂Y²⁻ qu'avec H₂Y²⁻.

f) À l'équivalence, les proportions stoich de (RT) sont atteints.

$$n_{H_2Y} = n_{Zn^{2+}} \Rightarrow C_{EDTA} V_0 = C_{Zn} V_f$$

$$\Rightarrow C_{EDTA} = \frac{C_{Zn} V_f}{V_0} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

② DOSAGE DE LA SOLUTION D'ALUMINIUM.

a) Avant le titrage, l'EDTA complexe l'aluminium.

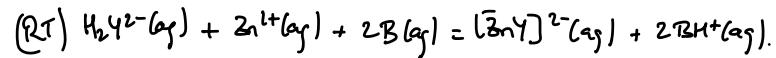
La cinétique est lente \rightarrow risque de dépasser l'équivalence



$$n_{\text{EDTA restant}} = n_{\text{EDTA intro}} - n_{\text{Al}^{3+}}.$$

$$n_{\text{EDTA restant}} = C_{\text{EDTA}} V_0 - C_S V_S.$$

b) Pendant le titrage, les ions zinc forment un complexe avec l'excès d'EDTA.



c) À l'équivalence,

$$n_{\text{Zn}^{2+} \text{ restant}} = n_{\text{EDTA restant}}$$

$$C_{\text{Zn}} V_{\text{eq}} = C_{\text{EDTA}} V_0 - C_S V_S.$$

$$C_S = \frac{C_{\text{EDTA}} V_0 - C_{\text{Zn}} V_{\text{eq}}}{V_S}$$

$$C_S = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$