

**Premier sujet**

Partie C : Dosage du magnésium en solution aqueuse

L'ion  $Mg^{2+}$  est présent en quantités variables dans l'eau du robinet, ainsi que dans la plupart des eaux minérales. Son dosage (ainsi que celui de l'ion  $Ca^{2+}$  permet de déterminer la dureté de l'eau, qui est un paramètre important notamment pour certaines utilisations domestiques: en effet, une dureté excessive entraîne notamment la précipitation des savons et l'entartrage des canalisations d'eau chaude.

C1- Calculer la solubilité maximale de l'hydroxyde de magnésium dans l'eau pure à 298 K. A partir de quel pH observe-t-on la précipitation de l'hydroxyde pour une solution  $10^{-4}$  en ions magnésium?

C2- Pour doser l'ion magnésium, on met à profit son aptitude à former un complexe stable avec l' EDTA (EthyèneDiamineTétraAcétate =  $Y^{4-}$  . On opère généralement en milieu tamponné à pH 10.

C2.1 - Représenter la formule développée de l'ion  $Y^{4-}$  , en indiquant les sites de complexation. Quel effet permet de justifier la stabilité des complexes formés par ce ligand ?

C2.2- Calculer la proportion  $\alpha$  de la forme  $Y^{4-}$  à pH 10 (en l'absence de complexe), définie par:

$$\alpha = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

où  $C_T$  désigne la concentration molaire totale en EDTA.

C3- Pour visualiser l'équivalence, on utilise un indicateur coloré : le noir ériochrome T (NET). Celui-ci présente des propriétés acido-basiques (cf figure 2) et forme avec l'ion magnésium un complexe rouge de formule  $MgE^-$

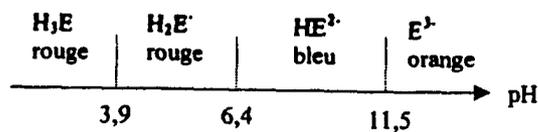


Figure 2 - : formules et couleurs du NET en fonction du pH

Ecrire l'équation du dosage de l'ion magnésium par le sel disodique de l'EDTA ( $Na_2H_2Y$ ) à pH 10 en présence de NET, en faisant apparaître les espèces prédominantes dans ces conditions. Justifier la coloration de la solution avant et après l'équivalence.

C4- Dans les conditions opératoires réelles, l'ion magnésium est généralement accompagné par l'ion calcium, qui forme également des complexes stables avec l'EDTA et le NET. Le dosage précédent ne permet alors que de déterminer la quantité totale magnésium calcium.

C4.1- En considérant que le virage de l'indicateur est obtenu lorsque les concentrations des 2 formes colorées passent d'un rapport 10 à 1/10ème déterminer la plage de concentration en  $Mg^{2+}$  correspondant au virage, dans les conditions du C3

C4.2- Même question en remplaçant  $Mg^{2+}$  par  $Ca^{2+}$ .

C4.3- En déduire pour lequel des 2 ions l'indicateur NET est le mieux adapté.

C5- L'étiquette d'une eau minérale de consommation courante fait apparaître la mention suivante:

Calcium = 202 mg/L          Magnésium = 36 mg/L

On dose 10 mL de cette eau par une solution  $10^{-2} \text{ mL}^{-1}$  du sel disodique de l'EDTA en présence de NET et d'un tampon ammoniacal pH 10.

C5.1- Calculer le volume de titrant à ajouter pour observer le virage de l'indicateur.

C5.2- Compte tenu des produits de solubilité comparés des deux hydroxydes, proposer un protocole expérimental permettant de doser séparément les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  dans l'eau minérale.

Données

Produits de solubilité

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  : 11,1                       $\text{Ca}(\text{OH})_2$  : 5,2

Constantes de formation,  $\text{pK}_f$  à 298 K

$\text{MgY}^{2-}$  = - 8,7       $\text{CaY}^{2-}$  = - 10,7       $\text{MgE}^-$  = - 7,0       $\text{CaE}^-$  : -5,4

$\text{Y}^{4-}$  =  $(-\text{OOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$        $\text{pK}_a$  successifs : 2   2,7   6,2   10,3

$\text{E}^{3-}$  = forme basique du noir ériochrome T (NET) de  $\text{pK}_a$  successifs : 3,9   6,4   11,5

## Deuxième Sujet :

### Partie I - Titrage d'ions métalliques par l'EDTA

Les données numériques (à  $25^\circ \text{C}$ ) sont fournies au fur et à mesure des besoins. L'EDTA, acide éthylène diamine tétraacétique » 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  $\text{H}_4\text{Y}$ .

C'est un tétraacide pour lequel  $\text{pK}_a = 2$ ,  $\text{pK}_a_2 = 2,7$ ,  $\text{pK}_a_3 = 6,2$  et  $\text{pK}_a_4 = 10,3$ .

Sa forme la plus basique,  $\text{Y}^{4-}$  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  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ).

### IA - Titrage des ions $\text{Ni}^{2+}$ par spectrophotométrie

On donne pour le complexe  $\text{NiY}^{2-}$  :  $\log b = 18,6$  où  $b$  est la constante de stabilité du complexe et  $\log$  le logarithme en base 10. On réalise les mélanges suivants à partir d'une solution d'EDTA disodique  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , de concentration  $C = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , d'une solution de nitrate de nickel à titrer et d'eau permutée :

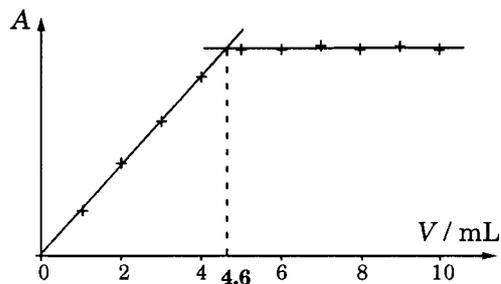
N° du mélange	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(Volume de $\text{Ni}^{2+}$ )/mL	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(Volume de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ )/mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(Volume d'eau)/mL	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

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

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 ci-contre, on a tracé l'allure de la courbe A en fonction de V, où V est le volume de solution de  $Na_2H_2Y$  pour une des manipulations réalisées.



I.A.1) Expliquer le caractère hexadentate du ligand  $Y^{4-}$  et proposer un schéma pour le complexe.

I.A.2) À la longueur d'onde de travail, seuls  $Ni^{2+}$  et  $NiY^{2-}$  sont susceptibles d'absorber le rayonnement ; quelle est l'espèce qui absorbe à la longueur d'onde de travail  $\lambda = 570$  nm ? On désigne par  $\epsilon$  le coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire de cette espèce.

I.A.3) 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 tracée au I.A.1 ? Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.

I.A.4) Soit  $V_e$  la valeur de V pour laquelle le mélange  $Ni^{2+} - H_2Y^{2-}$  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,  $V_e$ , C (concentration de la solution de  $Na_2H_2Y$ ) et de  $\epsilon$

I.A.5) En déduire la valeur de la concentration en ion nickel de la solution de nitrate de nickel.

I.A.6) Déterminer la valeur et l'unité de  $\epsilon$  sachant que pour  $V = 8$  mL, l'absorbance A vaut 0,21.

I.A.7) Expliquer l'acidité du premier mélange.

I.A.8) On constate que le pH est le plus faible dans les mélanges N° 5 et 6 ; comment peut-on le justifier ? Quel est le précipité blanc susceptible d'apparaître dans les derniers mélanges ? On justifiera la réponse.

### I.B - Titrage des ions $Mg^{2+}$

On donne pour  $MgY^{2-}$  :  $\log \beta = 8,6$

$NH_4^+ / NH_3$  est un couple acido-basique de  $pK_a$  égal à 9,3.

On s'intéresse dans toute cette partie I.B au titrage d'un volume  $V_0 = 50$  mL de solution d'ions  $Mg^{2+}$  de concentration  $C_0 = 0,02$  mol  $L^{-1}$ , par une solution d'EDTA disodique  $Na_2H_2Y$  de concentration  $C = 0,1$  mol  $L^{-1}$ .

I.B.1) Une simulation de ce titrage montre qu'à l'équivalence, l'espèce  $MgY^{2-}$  représente moins de 10 % du magnésium (II) total. Justifier le caractère non quantitatif de la réaction en comparant éventuellement au titrage du nickel (II).

I.B.2) Aux 50 mL de solution de magnésium de concentration 0,02 mol  $L^{-1}$  à titrer, on ajoute 50 mL d'une solution contenant a mol  $L^{-1}$  de chlorure d'ammonium et b mol  $L^{-1}$  d'ammoniac, puis on verse progressivement la solution d'EDTA disodique. Écrire l'équation de la réaction de titrage dans ces conditions (impliquant les espèces majoritaires) et déterminer la valeur numérique de sa constante d'équilibre ; conclure.

I.B.3) Déterminer les valeurs que doivent prendre a et b pour satisfaire simultanément aux deux conditions suivantes :

a) le pH initial vaut 9,6

b) le pH à l'équivalence vaut 9,4.

I.B.4) Indiquer, sans aucun calcul supplémentaire, les relations que doivent vérifier  $a$  et  $b$  pour qu'à partir d'une même valeur initiale du  $pH$  (9,6), la diminution du  $pH$  soit inférieure à 0,2 entre le début du titrage et l'équivalence.

I.B.5) Quel rôle joue le mélange ammoniac-chlorure d'ammonium ? Comment appelle-t-on un tel mélange ?

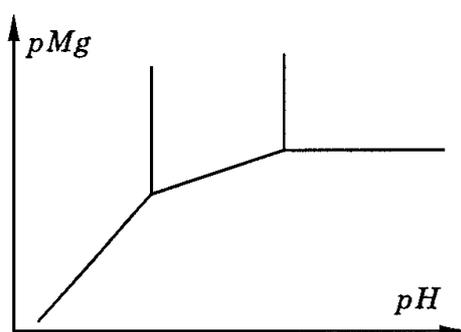
On s'intéresse par la suite à la détection de l'équivalence lors de ce titrage. Dans ce but, on ajoute à la solution à titrer une très faible quantité (par rapport à  $Mg^{2+}$ ) d'un indicateur, le Noir ériochrome  $T$  (N.E.T.). Le N.E.T. est un triacide que l'on schématise par  $H_3In$ . La première acidité est forte et les suivantes ont des  $pK_a$  de 6, 3 et 11, 5.

$H_2In$  est rose,  $HIn^{2-}$  est bleu et  $In^{3-}$  est orange.

$In^{3-}$  - forme avec  $Mg^{2+}$  le complexe  $MgIn^-$  pour lequel  $\log \beta = 7,0$ .

Le complexe  $MgIn^-$  est rose alors que  $MgY^{2-}$  est incolore.

Le diagramme ci-après indique les domaines de prédominance des différentes formes de l'indicateur (formes non complexées et forme complexée). La frontière entre deux espèces correspond à l'égalité de leurs concentrations. En abscisse est porté le  $pH$  et en ordonnée  $pMg$ , qui est l'opposé du logarithme décimal de la concentration en  $Mg^{2+}$ , soit  $-\log [Mg^{2+}]$ .



I.B.6) Reproduire l'allure du diagramme et attribuer les domaines aux différentes espèces: en justifiant la réponse.

I.B.7) Donner les équations numériques: des deux frontières verticales et de la frontière horizontale.

I.B.8) Écrire l'équilibre entre les espèces:  $MgIn^-$  et  $HIn^{2-}$ ; déterminer la valeur de sa constante d'équilibre; en déduire l'équation numérique de la frontière entre ces deux espèces.

I.B.9) L'équation du dernier segment frontière est  $pMg = 2pH - 10,8$ . Tracer précisément le diagramme sur la copie. On adoptera impérativement les échelles suivantes: abscisse 1 cm par unité  $pH$ ; ordonnée 1 cm par unité de  $pMg$ . Le titrage est effectué à une valeur de  $pH$  supposée constante et égale à 9,5; aux 50 mL de la solution d'ions  $Mg^{2+}$  de concentration  $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on a ajouté une solution tampon et on considérera, pour simplifier, que le volume de solution en cours de titrage est constant et égal à 100 mL.

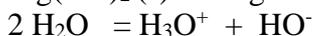
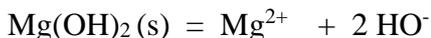
I.B.10) Déterminer la composition quantitative du système (c'est-à-dire la concentration des espèces majoritaires et de  $Mg^{2+}$ ) 1% avant l'équivalence et placer dans le diagramme le point  $P_1$  représentant ce système. Quelle est la couleur de la solution si on admet qu'elle est imposée par l'espèce colorée majoritaire ?

I.B.11) Déterminer la composition du système 1% après l'équivalence (toujours à  $pH = 9,5$ ); placer le point correspondant  $P_2$ , dans le diagramme. Quelle est la couleur de la solution ? Qu'observe-t-on au très proche voisinage de l'équivalence ?

I.B.12) Pourquoi l'indicateur doit-il être utilisé en faible quantité par rapport à  $Mg^{2+}$  ?

Sujet 1 : ENS Cachan , PC , 2001

II1- Pour une solution saturée en hydroxyde de magnésium , on observe les deux principales réactions



A l'équilibre , on a alors les relations  $s = [\text{Mg}^{2+}]$  et  $[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + 2s$  et bien entendu les relations déduites de la LAM :  $[\text{Mg}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 = K_s$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-] = K_e$

Hypothèse : on néglige la réaction d'autoprotolyse de l'eau

On obtient alors :  $[\text{HO}^-] \approx 2s$  , d'où  $K_s = 4s^3$

Soit 
$$\boxed{s = \sqrt[3]{K_s/4}}$$

Application numérique :  $s = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

on en déduit  $[\text{HO}^-] = 2 \cdot 1,25 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  et alors  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e/[\text{HO}^-] = 4,0 \cdot 10^{-11}$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  est bien négligeable devant  $[\text{Mg}^{2+}] = s$  : l'hypothèse est vérifiée .

$$\boxed{s = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}}$$

La condition de précipitation s'écrit  $Q_r > K_s$  soit  $[\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2 > K_s$  ou

$$\boxed{\text{pH} > 14 - 0,5 \text{ p}K_s - 0,5 \log C_{\text{Mg}} \quad \text{pH} > 10,45}$$

II2a : cf cours .. l'ion  $\text{Y}^{4-}$  présente six sites nucléophiles ; : les deux atomes d'azote et les quatre atomes d'oxygène .

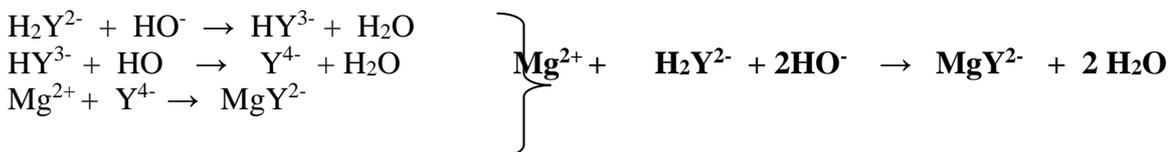
La géométrie octaédrique observée pour les complexes est un facteur de stabilité .

II2b- A pH = 10 ; les deux seules formes à considérer sont  $\text{HY}^{3-}$  et  $\text{Y}^{4-}$  , c'est à dire :  $C_T = [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]$

Par ailleurs : 
$$K_{a4} = \frac{[\text{Y}^{4-}]h}{[\text{HY}^{3-}]} \quad \text{d'où} \quad \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HY}^{3-}]} = \frac{K_{a4}}{h} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_{a4}} = 10^{-0,3} = 0,5$$

On en déduit 
$$\alpha = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}]} = \frac{1}{1 + 1/0,5} \quad \text{soit} \quad \underline{\alpha = 0,333}$$

II3 – en utilisant les espèces introduites , on obtient



En considérant les espèces prédominantes dans la solution ,

avant l'équivalence , on a la réaction :  $\text{Mg}^{2+} + \text{HY}^{3-} + \text{HO}^- \rightarrow \text{MgY}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  (1)

Il reste en solution des ions  $\text{Mg}^{2+}$  complexés par le noir ériochrome T : la solution prend une teinte rose violacé

Après l'équivalence , le noir ériochrome t est décomplexé et reprend sa forme libre , soit pour pH = 10 , la forme  $\text{HE}^{2-}$  . On a alors une coloration bleue .

On peut envisager la réaction de décomplexation :  $\text{MgE}^- + \text{HY}^{3-} \rightarrow \text{MgY}^{2-} + \text{HE}^{2-}$  (2)

II4a- Dans les conditions du dosage pH =10 soit  $[\text{HO}^-] = 10^{-4}$

Par ailleurs, la LAM appliquée aux réactions (1) et (2) conduit à

$$K^{\circ 1} = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{HY}^{3-}][\text{HO}^-]} \quad \text{et} \quad K^{\circ 2} = \frac{[\text{MgY}^{2-}][\text{HE}^{2-}]}{[\text{MgE}^-][\text{HY}^{3-}]}$$

$$\text{D'où} \quad \frac{K^{\circ 2}}{K^{\circ 1}} = \frac{[\text{HE}^{2-}][\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]}{[\text{MgE}^-]} \quad \text{d'où} \quad [\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{[\text{HO}^-]} \frac{K^{\circ 2}}{K^{\circ 1}} \frac{[\text{MgE}^-]}{[\text{HE}^{2-}]}$$

$$\text{D'autre part } K^{\circ 1} = \beta(\text{MgY}^{2-}) K_{a4} / K_e = 10^{8,7-10,3+14} = 10^{12,4}$$

$$K^{\circ 2} = [\beta(\text{MgY}^-) / \beta(\text{MgE}^-)] K_{a4}(\text{Y}) / K_{a4}(\text{E}) = 10^{8,7-7-10,3+11,5} = 10^{2,9}$$

La coloration rouge prédomine si  $[\text{MgE}^-] / [\text{HE}^{2-}] > 10$ , à la limite on a

$$[\text{Mg}^{2+}] = 10^4 * 10^{2,9} * 10^{-12,4} * 10 = 10^{-4,5} \text{ molL}^{-1}$$

la coloration bleue prédomine si  $[\text{MgE}^-] / [\text{HE}^{2-}] < 1/10$ ; à la limite

$$[\text{Mg}^{2+}] = 10^4 * 10^{2,9} * 10^{-12,4} * 10^{-1} = 10^{-6,5} \text{ molL}^{-1}$$

En adoptant la même démarche pour les ions calcium, on obtient

$$\text{La coloration rouge prédomine pour } [\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2,9} \text{ molL}^{-1}$$

$$\text{la coloration bleue prédomine pour } [\text{Ca}^{2+}] = 10^{-4,9} \text{ molL}^{-1}$$

Conclusion : La concentration en cation la plus faible lorsque la coloration bleue est observée correspond au magnésium. Le NET est plus adapté au dosage des ions  $\text{Mg}^{2+}$

II5- On dose simultanément les ions calcium et les ions magnésium :

$$n(\text{EDTA})_{\text{équivalence}} = n(\text{Ca}^{2+}) + n(\text{Mg}^{2+})$$

Or à partir des indications sur l'eau minérale, on obtient

$$n(\text{Ca}^{2+}) + n(\text{Mg}^{2+}) = [202 \cdot 10^{-3} / 40,1 + 36 \cdot 10^{-3} / 24,3] * 10 \cdot 10^{-3} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mole}$$

On en déduit  **$V_{\text{EDTA}} = 6,5 \text{ mL}$**

II5b- L'hydroxyde de magnésium est moins soluble que celui de calcium (cf valeurs des Ks).

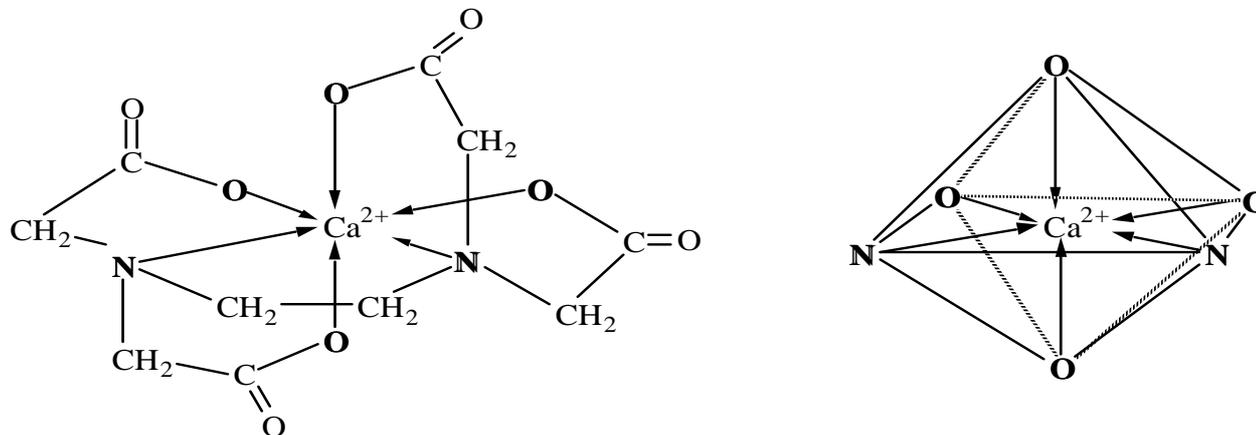
Si on se place à pH basique de l'ordre de 12, on précipitera les ions magnésium sans précipiter les ions calcium. Le précipité étant solide, on peut l'isoler par filtration; on a ainsi séparé les ions calcium et magnésium.

On procède ensuite au dosage par l'EDTA.

Partie I - titrage métallique par l'EDTA

I.A.1. L'anion  $Y^{4-}$  présente six sites nucléophiles : les 2 atomes d'azote et les 4 oxygène des groupes carboxylate .

L'indice de coordination du complexe est égal à 6 , on en déduit une géométrie octaédrique :



I.A.2 La courbe donnée montre que pour  $V = \infty$  mL ,  $A = 0$  . Or à  $V=0$  , on a une solution de  $Ni^{2+}$ . Comme les seules espèces susceptibles d'absorber sont  $Ni^{2+}$  et le complexe  $NiY^{2-}$  , on en déduit que finalement

**Seul le complexe absorbe à la longueur d'onde considérée**

Par conséquent , en appliquant la loi de Beer –Lambert , l'absorbance s'exprime selon  $A = \epsilon l [NiY^{2-}]$

I.A.3 . la formation du complexe se fait selon  $Ni^{2+} + Y^{4-} \rightarrow NiY^{2-}$  et les ions  $Y^{4-}$  proviennent des équilibres acido –basiques impliquant les espèces de l'EDTA et l'eau ; il n'y a pas d'autres espèces introduites !



L'absorbance étant proportionnelle à la concentration en complexe , les variations de cette concentration sont identiques à celles de l'absorbance . On en déduit que la concentration en **complexe augmente linéairement** avec le volume d'EDTA versé puis devient constante . Ceci est bien compatible avec une réaction quantitative entre  $Ni^{2+}$  et l'EDTA . En effet , si l'ion  $H_2Y^{2-}$  est introduit en défaut par rapport à l'ion  $Ni^{2+}$  , on aura quantité de complexe formé = quantité de  $H_2Y^{2-}$  , soit [complexe] proportionnelle à  $V$  .

Et si  $V$  est introduit en excès , quantité de complexe formé = quantité de  $Ni^{2+}$  , indépendante du volume de  $H_2Y^{2-}$  versé .

La constante d'équilibre de cette réaction s'exprime selon  $K^o = \beta K_{a3}K_{a4}$  ; on en déduit sa valeur numérique :

$$K^o = 10^{18,6-6,2-10,3} = \underline{10^{2,1}}$$

I.A.4. Pour  $V < V_E$  , on se trouve dans le cas où l'ion  $H_2Y^{2-}$  est introduit en défaut par rapport à l'ion  $Ni^{2+}$  et donc

$$A = \epsilon l \frac{CV}{V_{total}}$$

Pour  $V > V_E$ , on se trouve dans le cas où l'ion  $H_2Y^{2-}$  est introduit en excès par rapport à l'ion  $Ni^{2+}$  et donc :

$$A = \epsilon l \frac{CV_E}{V_{total}}$$

I.A.5. le volume  $V_E$  est l'abscisse du point d'intersection des deux segments d'edroite :  $V_E = 4,6 \text{ molL}^{-1}$ .  
Or pour ce volume  $n(Ni^{2+} \text{ contenus dans } 5 \text{ mL}) = CV_E$ , soit  $[Ni^{2+}] = 0,1 * 4,6 \cdot 10^{-3} / 5 \cdot 10^{-3}$

$$[Ni^{2+}] = 0,092 \text{ molL}^{-1}$$

I.A.6 En utilisant la relation de Beer-Lambert écrite ci-dessus pour  $V > V_E$ , on obtient :  $\epsilon = \frac{A V_{total}}{l CV_E}$

Soit numériquement  $\epsilon = 6,85 \text{ mol}^{-1} \text{ Lcm}^{-1}$  ou  $\epsilon = 6850 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

I.A.7 Pour le premier mélange, l'acidité ne peut être liée qu'aux ions  $Ni^{2+}$ . plus précisément, ce sont les ions complexés avec l'eau  $Ni(H_2O)_6^{2+}$  qui ont un caractère acide.

I.A.8. Pour les autres mélanges différents du mélange initial l'acidité est liée aux ions  $H_3O^+$  formés par la réaction.

Pour les mélanges 5 et 6, la quantité d'ions  $H_3O^+$  formés par la réaction correspond à la quantité maximale, d'où les plus faibles valeurs de pH

Dans les derniers mélanges, l'ion  $H_2Y^{2-}$  se trouve en excès par rapport aux ions  $Ni^{2+}$ ; après la réaction traduisant la formation du complexe, on se trouve en présence d'un mélange de  $H_2Y^{2-}$  et de  $H_3O^+$ . On peut donc envisager les réactions acido-basiques :



**L'espèce  $H_4Y$**  est peu soluble en solution aqueuse (cf cours et TP de 1<sup>ère</sup> année, on utilise les solutions de  $H_2Y^{2-}$  lors des dosages par complexation) et s'identifie au solide blanc.

## I.B. Titrage des ions $Mg^{2+}$

I.B.1) Le dosage des ions  $Mg^{2+}$  serait associé à la réaction support dont le bilan s'écrit :



Sa constante d'équilibre s'exprime selon :  $K^\circ = \beta K_{a3}K_{a4}$ , soit numériquement  $K^\circ = 10^{8,6 - 6,2 - 10,3} = \underline{10^{-7,9}}$  : cette réaction n'est pas quantitative.

I.B.2. Dans les conditions décrites, les espèces ammoniacuées participent à la réaction; le nouveau bilan s'écrit :



La nouvelle constante d'équilibre s'exprime alors selon :

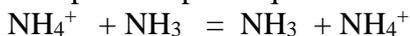
$$K^\circ = \frac{K_{a3}K_{a4}\beta}{K_a^2} \quad \text{où } K_a \text{ est associée au couple } NH_4^+ / NH_3$$

Numériquement , on trouve  $K^{\circ} = 10^{-7,9 + 2*9,3}$  :  **$K^{\circ} = 10^{10,7}$**

Cette fois-ci la réaction est quantitative ; le dosage peut être envisagé .

I.B.3.Initialment d'un point de vue acido –basique , la solution s'identifie à un mélange de  $\text{NH}_4^+$  et de  $\text{NH}_3$  .

La Rp admet pour équation bilan :



Cette réaction ne modifiant pas les quantités par rapport à celles introduites , il vient

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]_{\text{initial}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{initial}}}\right) \text{ soit } \boxed{pH_{\text{initial}} = pKa + \log\left(\frac{b}{a}\right)}$$

A l'équivalence , d'un point de vue acido basique , on a toujours un mélange de  $\text{NH}_4^+$  et de  $\text{NH}_3$  ; on retrouve donc des résultats analogues aux précédents, à ceci près que les quantités des espèces ont évolué :

$V_{\text{total}} [\text{NH}_3]_{\text{équivalence}} = aV_0 - 2C_{\text{Mg}}V_0$  et  $V_{\text{total}} [\text{NH}_4^+]_{\text{équivalence}} = bV_0 + 2C_{\text{Mg}}V_0$  ; d'où

$$pH_{\text{équivalence}} = pKa + \log\left(\frac{b - 2C_{\text{Mg}}}{a + 2C_{\text{Mg}}}\right)$$

Les expressions des pH constituent les équations vérifiées par les deux inconnues . Après résolution , on trouve :

$b/a = 10^{0,3}$  soit  $b = 2a$  et

$$\boxed{a = 0,123 \text{ molL}^{-1} \text{ et } b = 0,245 \text{ molL}^{-1}}$$

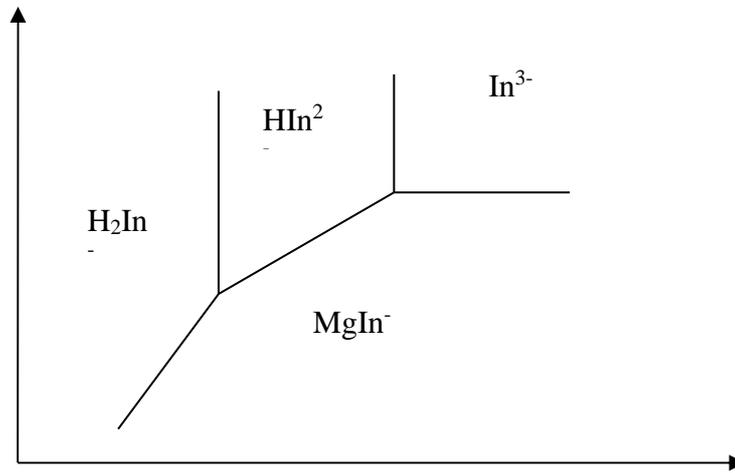
I.B.4 Intuitivement , pour pouvoir négliger la variation de pH , il faut que l'on puisse négliger les variations de quantité de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{NH}_4^+$  entre l'instant initial et l'équivalence . Une condition pour qu'il en soit ainsi est de les introduire initialement en très large excès par rapport aux ions  $\text{Mg}^{2+}$  . Soit , a et  $b \gg C_{\text{Mg}}$  on garde le pH initial égal à 9,6 , ce qui suppose  $\log(b/a) = 0,3$  soit  $b = 2a$

$$\boxed{\text{Finalement } a \text{ et } b \gg C_{\text{Mg}} \text{ et } b = 2a}$$

I.B. 5 Le mélange  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  sert à fixer le pH lors du dosage , il s'agit **d'un mélange tampon** .

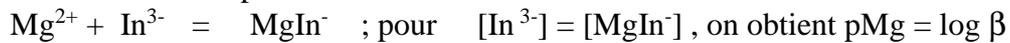
I.B.6 pour les espèces acido-basiques , ce diagramme s'identifie au diagramme de prédominance classique : lorsqu'on se déplace dans le sens d'une augmentation de pH , on trouve les espèces de plus en plus basiques .

En ce qui concerne le complexe , il se trouve dans des zones où la concentration en cation est élevée , c'est-à-dire dans les zones où pMg est faible , d'où la répartition des espèces :

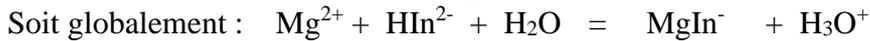
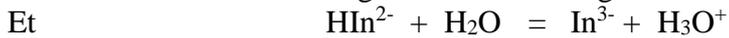
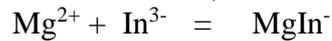


I.B.7 Les frontières verticales correspondent aux valeurs des constantes d'acidité : 6,3 et 11,5.

La frontière horizontale délimite les domaines de prédominance du complexe et de  $In^{3-}$  ; elle est donc reliée à la réaction de formation du complexe selon :



I.B.8 Pour les deux espèces considérées, on observe :

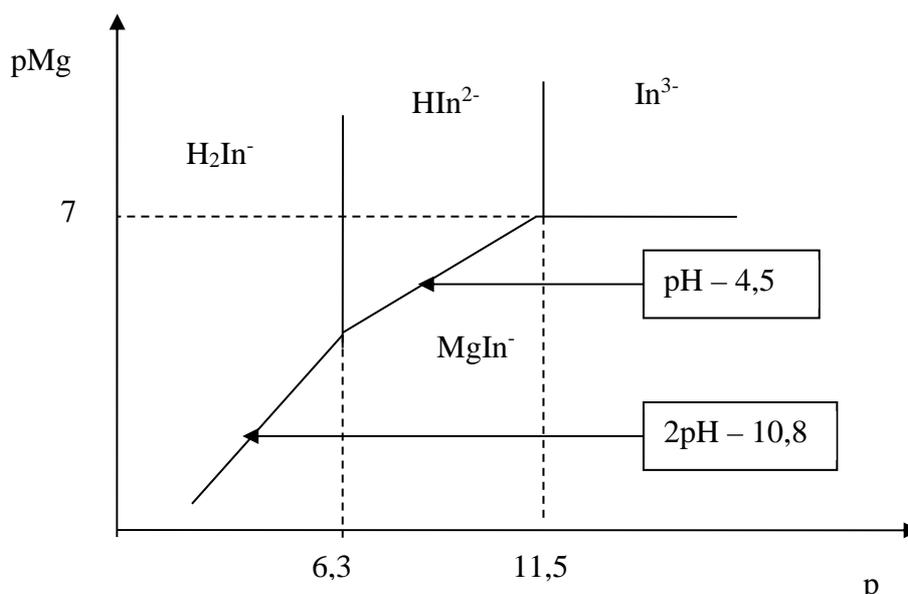


La constante d'équilibre vérifie :  $K^{\circ} = \beta_{In} K_{a2}$  soit  $K^{\circ} = 10^{-11,5+7} = 10^{-4,5}$

Par ailleurs en appliquant la loi d'action des masses :  $K^{\circ} = \frac{[H_3O^{+}][MgIn^{-}]}{[Mg^{2+}][In^{2-}]}$

A la frontière on a  $[HIn^{2-}] = [MgIn^{-}]$  ; on en déduit  $K^{\circ} [Mg^{2+}] = [H_3O^{+}]$ , soit

$$\boxed{pMg = -4,5 + pH}$$



Le pH reste fixe et égal à 9,5 tout au long du dosage.

Avant l'équivalence, en solution, on a essentiellement les ions  $Mg^{2+}$  et le complexe formé avec l'agent titrant  $MgY^{2-}$ . Lorsqu'on se place 1 % avant l'équivalence; on peut écrire que  $[MgY^{2-}] \approx 0,99$

$[Mg^{2+}]_{\text{initiale}}$ , soit

$$[MgY^{2-}] = 0,99 * 0,01 = \underline{9,9 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}}$$

Or la conservation de la matière peut s'écrire  $[Mg^{2+}] + [MgY^{2-}] \approx C$ , on en déduit  $[Mg^{2+}] = 0,01 - 9,9 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ , soit **pMg = 4**.

**Le point de coordonnée ( pH= 9,5 ; pMg= 4) se situe dans le domaine de prédominance de  $MgIn^-$  : le complexe est présent et la solution est rose.**

I.B.11. Lorsqu'on se place après l'équivalence, on a en solution le complexe  $MgY^{2-}$  ( avec une concentration analogue à celle de la concentration initiale de  $Mg^{2+}$  ) et l'excès d'EDTA. Or le pH étant toujours fixé à 9,5, l'EDTA se trouve sous la forme de  $HY^{3-}$  et de  $Y^{4-}$ . On peut écrire

$$[HY^{3-}] + [Y^{4-}] = 0,01 * C_{Mg} = 0,01 * 0,01 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ et } pH = pKa + \log\left(\frac{[Y^{4-}]}{[HY^{3-}]}\right) \text{ soit}$$

$$9,5 = 10,3 + \log\left(\frac{[Y^{4-}]}{[HY^{3-}]}\right) \text{ ou } [Y^{4-}] = 10^{-0,8} [HY^{3-}]. \text{ Finalement :}$$

$$[Y^{4-}] = 1,0 \cdot 10^{-4} / (1 + 10^{0,8}) = \underline{1,368 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}}$$

En utilisant l'expression de b, on en déduit  $[Mg^{2+}] = ([MgY^{2-}] / (\beta [Y^{4-}])) = 1,83 \cdot 10^{-6}$ , soit **pMg = 5,74**.

**Le point de coordonnées ( pH = 9,5 ; pMg = 5,74) se trouve dans le domaine de prédominance de  $HIn^-$  : la solution est bleue.**

**En conclusion l'équivalence peut être détectée par un changement de couleur : virage du rose au bleu.**

I.B.12. L'indicateur coloré complexe les ions  $Mg^{2+}$  que l'on cherche à doser; s'il était introduit en excès, le dosage serait alors faussé ( remarque : les calculs précédent ont été réalisés en négligeant la quantité des ions  $Mg^{2+}$  comp