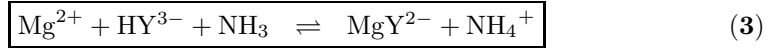


I.B.2 Puisque la solution contient à la fois des ions ammonium NH_4^+ et de l'ammoniac NH_3 , son pH est proche du pKa du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, qui est de 9,3. Les ions H^+ ne sont pas une espèce majoritaire dans ces conditions, et réagissent avec NH_3 au fur et à mesure de leur formation pour donner NH_4^+ . Par ailleurs, à ce pH, l'EDTA se trouve sous la forme HY^{3-} . Ainsi, la réaction de titrage a pour équation :



On peut à nouveau déterminer la constante de cet équilibre en fonction des constantes d'équilibres connues :

$$\begin{aligned} K_3^\circ &= \frac{[\text{MgY}^{2-}] [\text{NH}_4^+]}{[\text{HY}^{3-}] [\text{Mg}^{2+}] [\text{NH}_3]} \\ &= \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]} \times \frac{[\text{H}^+] [\text{Y}^{4-}]}{[\text{HY}^{3-}]} \times \left(\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] [\text{H}^+]} \right) \end{aligned}$$

soit

$$\boxed{K_3^\circ = \frac{\beta K_{a4}}{K_a}}$$

Application numérique :

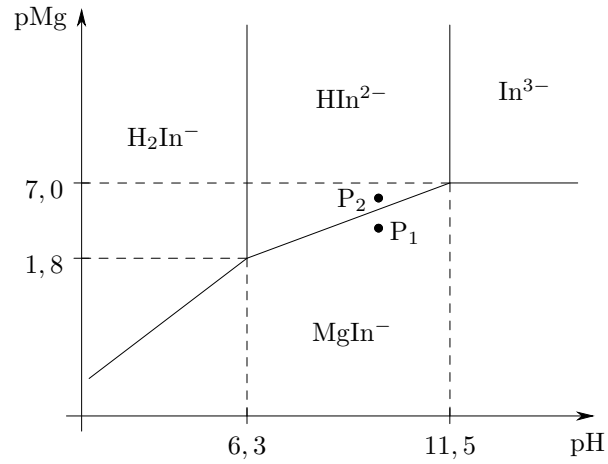
$$\boxed{K_3^\circ = 10^{7,6} \gg 1}$$

Cette réaction de titrage est donc bien quantitative.

I.B.9 Les points d'intersection des frontières du diagramme sont obtenus à partir des équations calculées aux questions I.B.7 et I.B.8, ainsi que de l'équation fournie par l'énoncé pour la frontière $\text{H}_2\text{In}^-/\text{MgIn}^-$. Leurs coordonnées sont

$$(\text{pH} = 6,3 ; \text{pMg} = 1,8) \quad \text{et} \quad (\text{pH} = 11,5 ; \text{pMg} = 7,0)$$

Le diagramme, sur lequel sont placés les points P_1 et P_2 en réponse aux questions I.B.10 et I.B.11, est donc le suivant :



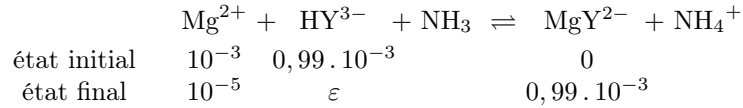
I.B.10 Établissons un bilan de matière de la réaction de titrage (3) pour déterminer les quantités de chaque espèce avant et après réaction. La quantité initiale d'ions Mg^{2+} vaut

$$(n_{\text{Mg}^{2+}})_{\text{versé}} = C_0 V_0 \approx 10^{-3} \text{ mol}$$

Puisque l'on se place 1% avant l'équivalence, la quantité d'ions H_2Y^{2-} versée est

$$(n_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}})_{\text{versé}} = (n_{\text{HY}^{3-}})_{\text{obtenu}} = 0,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le bilan de matière, exprimé en moles, est donc :



Puisque le volume de solution est considéré constant et égal à 100 mL, les concentrations des espèces majoritaires en solution sont donc :

$[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
$[\text{MgY}^{2-}] = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

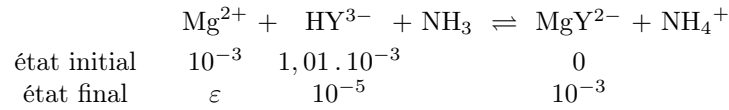
Comme $\text{pMg} = 4$, le point représentatif dans le diagramme (pH, pMg) est

$\text{P}_1 = (9,5; 4)$

(voir le diagramme présenté à la question précédente). Il est situé dans le domaine de prédominance du complexe MgIn^- , qui est de couleur rose.

1% avant l'équivalence, la solution présente une couleur rose.
--

I.B.11 La quantité initiale d'ions Mg^{2+} est toujours de 10^{-3} mol. 1% après l'équivalence, la quantité d'ions HY^{3-} , introduite sous forme H_2Y^{2-} , est donc $1,01 \cdot 10^{-3}$ mol. Le bilan de matière de la réaction (3), toujours exprimé en moles, est :



La concentration en ions Mg^{2+} est très faible, et sa valeur exacte peut être déterminée en utilisant la constante de la réaction (3) :

$$\begin{aligned} K_3^\circ &= \frac{[\text{MgY}^{2-}][\text{NH}_4^+]}{[\text{HY}^{3-}][\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_3]} = \left(\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \right) \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{HY}^{3-}]} \\ &= (10^{\text{p}K_a - \text{pH}}) \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{HY}^{3-}]} \end{aligned}$$

Pour calculer la quantité d'ions Mg^{2+} présents lorsque l'équilibre (3) est établi, on utilise le bilan de matière précédent et on considère que le volume total est constant ($V = 100$ mL). Le pH étant fixé à 9,5, on a

$$K_3^\circ = 10^{7,6} = 10^{-0,2} \frac{10^{-2}}{10^{-4} \times 10 \varepsilon} = 10^{-0,2} \frac{10}{\varepsilon}$$

soit $\varepsilon = 10^{-6,8}$ mol

La concentration en ions magnésium (II) vaut donc $[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-5,8} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui équivaut à $\text{pMg} = 5,8$. Récapitulons les concentrations des espèces majoritaires et de Mg^{2+} dans la solution :

$$\begin{array}{l} [\text{Mg}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{MgY}^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \end{array}$$

Le point représentatif du système dans le diagramme (pH, pMg) est

$$P_2 = (9,5; 5,8)$$

(voir le diagramme présenté à la question I.B.9). Il est situé dans le domaine de prédominance de l'espèce HIn^{2-} (la frontière pour $\text{pH} = 9,5$ est à $\text{pMg} = 5$), de couleur bleue.

1% après l'équivalence, la solution présente une couleur bleue.

D'après ce qui précède, l'équivalence est expérimentalement repérable par un **changement de couleur de la solution**, qui vire du rose au bleu.