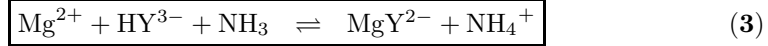


**I.B.2** Puisque la solution contient à la fois des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  et de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , son pH est proche du pKa du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ , qui est de 9,3. Les ions  $\text{H}^+$  ne sont pas une espèce majoritaire dans ces conditions, et réagissent avec 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

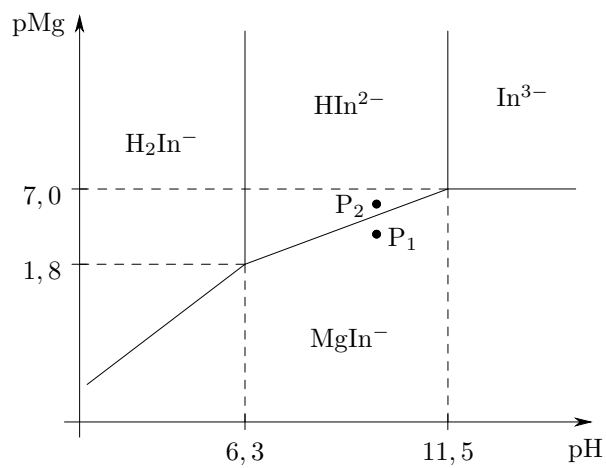
$$\boxed{K_3^\circ = 10^{7,6} \gg 1}$$

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  $\text{P}_1$  et  $\text{P}_2$  en réponse aux questions I.B.10 et I.B.11, est donc le suivant :



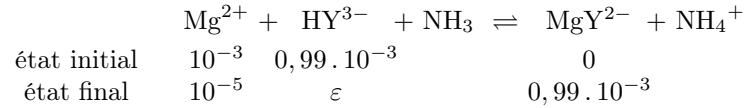
**I.B.10** Établissons un bilan de matière de la réaction de titrage (3) pour déterminer les quantités de chaque espèce avant et après réaction. La quantité initiale d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  vaut

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

Puisque l'on se place 1% avant l'équivalence, la quantité d'ions  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  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 :

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

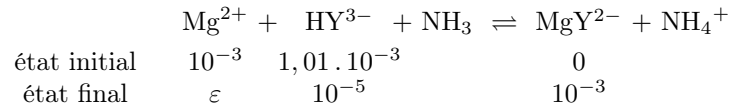
Comme  $\text{pMg} = 4$ , le point représentatif dans le diagramme (pH, pMg) est

$P_1 = (9,5; 4)$
------------------

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

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

**I.B.11** La quantité initiale d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  est toujours de  $10^{-3}$  mol. 1% après l'équivalence, la quantité d'ions  $\text{HY}^{3-}$ , introduite sous forme  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , 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  $\text{Mg}^{2+}$  est très faible, et sa valeur exacte peut être déterminée en utilisant la constante de la réaction (3) :

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

Pour calculer la quantité d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  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

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

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

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