

Corrigé exercice 18

TITRAGE PAR COMPLEXATION

1) On part d'une solution d'ions Cu^+ en absence de ligand. La courbe ②, qui vaut 100% initialement, est donc le pourcentage de Cu^+ . Puis on forme les complexes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ (courbe ③) et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ (courbe ④) qui est l'espèce qui atteint environ 100% en excès d'ammoniac.

La courbe ①, qui présente un saut initial venant de $+\infty$ (absence d'ammoniac), puis un autre saut vers 3,3 mL, est la courbe $\text{pNH}_3 = f(V)$.

2) Détermination de K_{f1} et K_{f2} :

$K_{f1} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+}{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]}$: lorsque les courbes ② et ③ se coupent ($V = 1,0$ mL), on a $[\text{Cu}^+] = [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ et donc $\log K_{f1} = \text{pNH}_3$. On lit $\log K_{f1} = 5,8$ (attention à bien reporter la lecture sur la courbe ①). Donc :

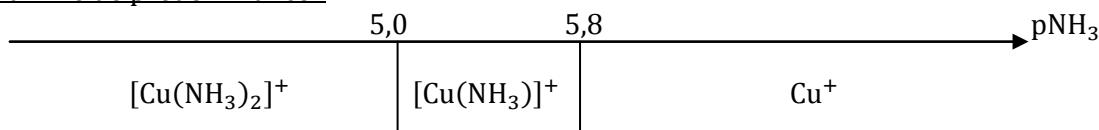
$$K_{f1} = 6,3 \cdot 10^5$$

De même, $K_{f2} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+[\text{NH}_3]}$: lorsque les courbes ③ et ④ se coupent ($V = 2,3$ mL), on a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+ = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ et donc $\log K_{f2} = \text{pNH}_3$. On lit $\log K_{f2} = 5,0$, soit :

$$K_{f2} = 1,0 \cdot 10^5$$

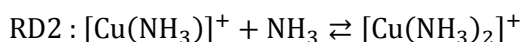
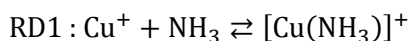
3)

Diagramme de prédominance :



Analyse du dosage :

Les réactions de titrage quasi-totales sont :



Étant donnée la proximité des K_f , on s'attend à des dosages **simultanés**, ce qu'on vérifie en observant les courbes de répartition : le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ commence à se former pratiquement dès le début du dosage, le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ ne monte pas à 100% avant de redescendre...

L'unique équivalence décelable se traduit par un saut de pNH_3 à $V_e = 3,3$ mL. Ceci se produit lorsque les deux réactions de dosage sont achevées. Ceci est confirmé par le fait que la courbe de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ atteint bien 100% en ce point.

La relation d'équivalence est donc :

$$CV_e = 2C_0V_0 \Rightarrow$$

$$C_0 = \frac{CV_e}{2V_0} = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$