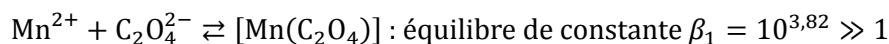


(l'ion oxalate est la particule échangée, on indique donc que son apport correspond à une position sur l'axe des abscisses à $pL_{apporté} = 1,70$).

On voit sur le diagramme que le système apporté est loin de l'état d'équilibre (Mn^{2+} ne peut prédominer lorsque $pL = 1,70$) : il doit donc se produire une complexation très avancée entre $C_2O_4^{2-}$ et Mn^{2+} :

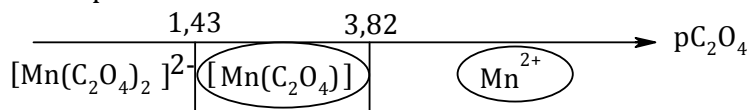


Remarque : cette complexation ne peut que consommer le ligand et augmenter pL . On est donc sûr que le complexe $[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$ sera minoritaire à l'équilibre... Il ne faut donc surtout pas envisager $Mn^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$ comme réaction quasi-totale, bien que sa constante β_2 soit supérieure à β_1 .

Le bilan de matière de cette réaction **considérée comme totale** (faire un tableau d'avancement si nécessaire) montre que le système est **équivalent** à un mélange :

$$\begin{cases} C_{Mn^{2+}} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{[Mn(C_2O_4)]} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

... et on reprend ce nouveau problème :



On voit qu'un tel système est a priori stable, proche de l'équilibre : il s'agit d'un **tampon de complexation**.

On peut donc prévoir que toutes les réactions que l'on pourrait écrire seront négligeables, c'est-à-dire ne modifieront pas sensiblement les concentrations des espèces apportées. Donc à l'**équilibre**, on fait l'hypothèse qu'on a :

$$[Mn^{2+}] = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [Mn(C_2O_4)] = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On **vérifie** alors que toutes les autres espèces sont en concentration négligeable :

$pC_2O_4 = 3,82$ car on se situe à la frontière de prédominance, donc :

$$[C_2O_4^{2-}] = 10^{-3,82} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette valeur est bien négligeable devant $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: la réaction $[Mn(C_2O_4)] \rightleftharpoons Mn^{2+} + C_2O_4^{2-}$ ne modifie donc pas sensiblement la concentration des espèces majoritaires.

De plus :

$$[Mn(C_2O_4)_2]^{2-} = \beta_2 \cdot [Mn^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2 = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est, elle aussi, négligeable devant $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: la réaction $2[Mn(C_2O_4)] \rightleftharpoons Mn^{2+} + [Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$ est donc elle aussi négligeable.

Les résultats sont valides.

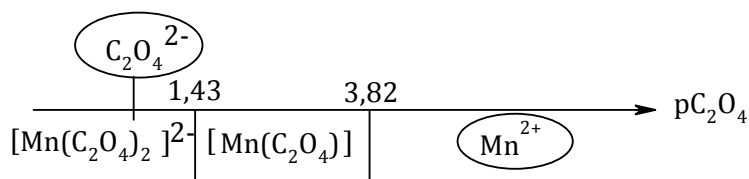
Cas b)

Concentrations apportées :

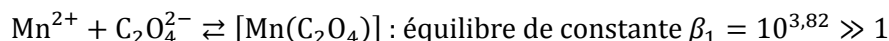
$$\begin{cases} C_{Mn^{2+}} = \frac{n_1}{V_0} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{C_2O_4^{2-}} = \frac{n_2}{V_0} = 0,080 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

On constate que cette concentration en ligand correspond, en échelle logarithmique, à $pC_2O_4_{\text{apporté}} = -\log C_{C_2O_4^{2-}} = 1,10$.

On place les espèces apportées sur le diagramme de prédominance :



On voit sur le diagramme que le système apporté est loin de l'état d'équilibre : il doit donc se produire une complexation très avancée entre $C_2O_4^{2-}$ et Mn^{2+} :

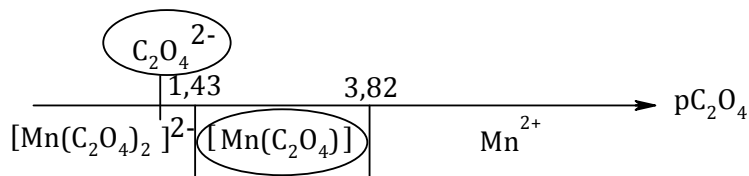


Remarque : ici, il serait tentant de choisir comme RP directement la double complexation conduisant à $[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$ car la concentration initiale du ligand correspond à la prédominance de ce complexe. Cependant, on est très proche de la frontière et l'incorporation d'un premier ligand fera augmenter pL... Il vaut donc mieux envisager d'abord la formation du complexe $[Mn(C_2O_4)]$. On pourra toujours envisager la formation de $[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$ comme 2^{ème} RP quasi-totale ensuite. D'une manière générale, à moins d'être sûr d'avoir assez de ligand, et des réactions de complexation assez avancées, il est conseillé d'envisager les RP de complexation successivement.

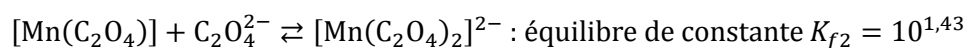
Le bilan de matière de cette réaction **considérée comme totale** montre que le système est **équivalent** à un mélange :

$$\begin{cases} C_{[Mn(C_2O_4)]} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{C_2O_4^{2-}} = 0,060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (pL}_{\text{apporté}} = 1,22) \end{cases}$$

... et on reprend ce nouveau problème :



À ce stade, on constate que le système doit encore évoluer, par la RP :



Cette réaction va consommer le ligand, donc pL va augmenter... on est donc certain de terminer très proche de la frontière. On se doute donc fortement que ni $[Mn(C_2O_4)]$ ni $[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$ ne seront négligeables l'un devant l'autre. On passe donc directement à la résolution de l'équation du second degré :

RP	$[Mn(C_2O_4)]$	+	$C_2O_4^{2-}$	\rightleftharpoons	$[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$	$K_{f2} = 10^{1,43}$
apporté	0,020		0,060		0	
équilibre	$0,020 - x$		$0,060 - x$		x	(concentrations en mol·L ⁻¹)

On pose la loi de Guldberg et Waage :

$$K_{f2} = \frac{x}{(0,020 - x)(0,060 - x)}$$

... qui donne :

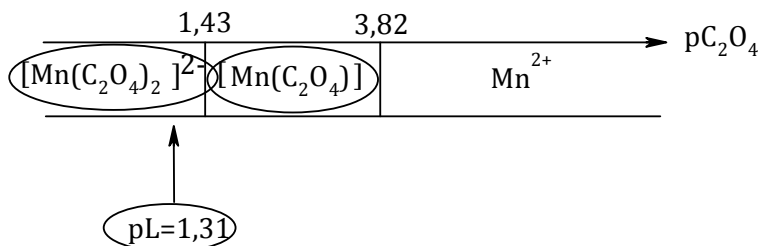
$$x^2 - 0,117x + 0,0012 = 0$$

On trouve finalement :

$$\begin{aligned}
 x &= [\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} = 0,0114 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 [\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)] &= 0,0086 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= 0,0486 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (pL} = 1,31)
 \end{aligned}$$

Remarque : Il n'aurait pas été absurde de considérer cette dernière RP comme quasi-totale, en espérant que le complexe $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ serait négligeable à l'équilibre... mais cette hypothèse n'aurait pas été vérifiée, et il aurait fallu envisager la redissociation de $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, à résoudre de toutes façons par une équation du second degré. Ce serait donc un détour inutile.

On est bien très proche de la frontière, le complexe $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ étant légèrement prédominant, mais du même ordre de grandeur que $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]$:



La seule hypothèse à vérifier est que $[\text{Mn}^{2+}]$ est négligeable, ce qui se fait aisément :

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]}{\beta_1 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll [\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)] \text{ (valide)}$$