

Chapitre 28

Complexométrie I :

mercurimétrie (méthode de Votocek-Dubsky)

425	
426	
429	1. Difficulté majeure rencontrée lors de la mise en œuvre de titrages par complexation..... 497
432	2. Mercurimétrie – Méthode de Votocek-Dubsky 499

Chapitre 29

Complexométrie II : titrages par l'edta

435	
436	
437	
439	
440	1. Quelques propriétés de l'edta 507
443	2. Courbe de titrage direct d'un ion métallique par l'edta 511

Chapitre 30

Complexométrie III :

indicateurs métallochromes et différents types de titrages par l'edta

445	
445	
445	1. Principaux indicateurs métallochromes 521
450	2. Types de titrages par l'edta 526
452	3. Détermination des anions par l'edta 534
455	4. Autres complexons 535

Chapitre 31

Applications de la formation de complexes en analyse minérale

57	
58	
70	1. Analyse minérale qualitative..... 539
73	2. Analyse minérale quantitative..... 561

Chapitre 32

Applications de la formation de complexes à l'analyse organique

9	
0	
3	
5	
3	
3	
	1. Formation de complexes avec Fe ³⁺ et Fe ²⁺ 567
	2. Formation de complexes avec Cu ²⁺ 581
	3. Formation de complexes avec Ag ⁺ 588
	4. Formation de complexes avec Co ²⁺ 589
	5. Formation de complexes avec Hg ²⁺ 592
	6. Formation de complexes divers et applications analytiques..... 593

*Cinquième partie***Phénomènes de précipitation
Applications analytiques***Chapitre 33***Solubilités intrinsèque, ionique et totale – Produit de solubilité
Précipitation**

1. Produit de solubilité et solubilité intrinsèque
2. Généralisation du concept de produit de solubilité
3. Justification thermodynamique du concept de produit de solubilité
4. Solubilité intrinsèque, produit de solubilité et solubilité totale
5. Difficultés rencontrées lors du calcul de la solubilité

*Chapitre 34***Influence de la force ionique et de la présence d'ions communs
sur la solubilité – Superposition de plusieurs équilibres
de précipitation**

1. Influence de la force ionique sur la solubilité
2. Effet d'ion commun : recul de précipitation
3. Superposition de deux équilibres de précipitation – Séparation par précipitation

*Chapitre 35***Solubilité et pH**

1. Solubilité des solutés à caractère acide ou basique en fonction du pH
2. Solubilité des sels peu solubles en fonction du pH
3. Précipitation fractionnée des ions en mélange en fonction du pH

*Chapitre 36***Précipitation et complexation**

1. Dissolution d'un précipité par complexation de l'ion métallique le constituant – Généralités
2. Dissolution d'un précipité par complexation – Aspects quantitatifs
3. Dissolution d'un précipité par complexation – Aspects quantitatifs plus élaborés
4. Destruction d'un complexe par formation d'un précipité
5. Séparation par complexation et précipitation

*Chapitre 37***Étude théorique de quelques courbes de titrage par précipitation**

1. Titrage symétrique : titrage d'un ion halogénure par l'ion Ag^+ et inversement
2. Titrages dissymétriques

Chapitre 38

Méthodes titrimétriques impliquant la précipitation

1. Argentométrie	679
2. Argentométrie en milieu acide : méthode de Charpentier-Volhard	680
3. Argentométrie en milieu neutre ou faiblement alcalin : méthode de Mohr	683
4. Argentométrie en milieu neutre ou faiblement acide : méthode de Fajans	686
5. Méthode de Liebig-Denigès	687
6. Autres méthodes par précipitation	690

Chapitre 39

Gravimétrie par précipitation

1. Principe et quelques définitions	691
2. Conditions de la réussite d'un dosage gravimétrique	692
3. Insolubilité du précipité dans le milieu dans lequel il se forme	693
4. Composition du précipité – Impuretés d'un précipité	694
5. Obtention d'un précipité convenable	698
6. Technique de la précipitation homogène	700
7. Le facteur gravimétrique	702
8. Sensibilité de la gravimétrie	704
9. Quelques aspects pratiques	705
10. Quelques caractéristiques de la gravimétrie par précipitation	706

Chapitre 40

Quelques applications du phénomène de précipitation en analyses qualitative et quantitative, minérale et organique

1. Argentométrie	709
2. Autres méthodes titrimétriques invoquant le phénomène de précipitation	717
3. Gravimétrie	719
4. Analyse organique qualitative	724
5. Analyse qualitative minérale	728

Sixième partie

**Milieus non aqueux
Phénomènes acide-base**

Chapitre 41

**Généralités
Classifications des solvants**

1. Classifications générales des solvants	734
2. Classification des solvants suivant leur caractère dissociant	734
3. Classification des solvants du point de vue de l'acido-basicité	734
4. Pouvoir prototropique du solvant	735

601
602
603
605
609
611
614
620
623
629
639
651
652
654
661
664
667
675

© Lavoisier - La photographie pour les chimistes est un droit

*Chapitre 42***Solvants dissociants et peu dissociants – Paires d'ions
Conséquences**

1. Définition d'une paire d'ions
2. Mise en évidence de l'existence de paires d'ions
3. Rôle de la constante diélectrique du solvant dans la dissociation des paires d'ions
4. Constantes d'association des paires d'ions
5. Paires d'ions dans l'eau
6. Distinction entre ionisation et dissociation
7. Rappels : les paires d'ions en chimie analytique

*Chapitre 43***Insuffisances de l'eau solvant en titrimétrie**

1. Pouvoir de dissolution réduit des composés organiques
2. Effets de nivellement
3. Mauvais positionnement de certains couples acide-base sur l'échelle d'acidité dans l'eau
4. Explications

*Chapitre 44***Acido-basicité dans les solvants moléculaires amphiprotiques de haute constante diélectrique**

1. Généralités sur ces solvants
2. Théorie des phénomènes acide-base
3. Positionnement de la force d'un même couple acide-base dans deux solvants différents : niveaux d'acidité absolue obtenus dans les solvants
4. Niveaux d'acidité obtenus dans les solvants : cas du méthanol et de l'éthanol
5. Quelques valeurs pKa dans l'éthanol et le méthanol, conséquences analytiques et quelques applications
6. Explications à partir de la théorie de Born

*Chapitre 45***Acido-basicité dans l'acide acétique anhydre**

1. Généralités
2. État des acides et des bases dans l'acide acétique
3. Conséquences
4. Comportement particulier des indicateurs colorés
5. Échelles d'acidité et échelle d'acidité unique
6. Acidité absolue dans l'acide acétique anhydre
7. Conséquences analytiques et quelques applications
8. Exemples de courbes de titrage
9. Étude d'une courbe de titrage en milieu acide acétique anhydre : valeurs du pH en quelques points remarquables
10. Étude théorique des courbes de titrage

Chapitre 46

Phénomènes acide-base dans divers solvants

737	1. Autre solvants amphiprotoniques	773
738	2. Solvants moléculaires protophiles et non protogènes	774
740	3. Solvants inertes	776
741	4. Mélanges de solvants	776

Chapitre 47

**Exemples d'applications de titrages en milieux non aqueux :
indication des points équivalents**

742	1. Exemples d'applications	779
743	2. Indication des points équivalents	782

Chapitre 48

Acidité absolue

745	1. Intérêt du concept d'acidité absolue	785
746	2. Échelle d'acidité absolue	786
747	3. Coefficient d'activité de solvation	786
	4. Relation entre les valeurs des constantes d'un même équilibre chimique dans deux solvants différents	787
	5. Détermination des coefficients d'activité de solvation	788
	6. Utilisation des fonctions de Hammett	790
	7. Obtention des niveaux d'acidité <i>via</i> les valeurs de pKa des couples	794
	8. Domaines d'acidité absolue accessibles dans certains solvants	795

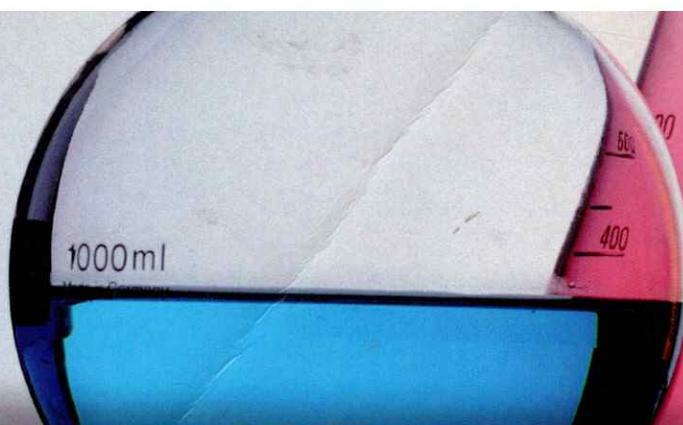
749	Appendices	797
-----	-------------------------	-----

750	Index	815
-----	--------------------	-----

752
753

753
755

57
59
60
62
63
65
55
56
57
'0



La nouvelle édition de **Chimie analytique et équilibres ioniques** traite de tous les grands types d'équilibres ioniques mis en jeu lors d'opérations analytiques qualitatives et quantitatives en solution aqueuse (équilibres acide-base, redox, de complexation et de précipitation). Mais l'analyse chimique en solution se pratique également en milieux non aqueux, c'est pourquoi l'ouvrage a été augmenté d'une sixième et nouvelle partie dans laquelle sont étudiés les phénomènes acide-base dans divers solvants (solvants moléculaires amphiprotiques de haute constante diélectrique, acide acétique anhydre, solvants inertes...).

L'ouvrage aborde également les grands principes de la composition des solutions, quelques aspects thermodynamiques fondamentaux et, enfin, le concept d'activité.

Il est construit selon deux angles à vocation complémentaire :

- une *approche pédagogique* : les équations mathématiques reliant les concentrations (activités) des différentes espèces participant aux équilibres sont systématiquement données et de nombreux exercices et problèmes avec leurs solutions sont proposés au fur et à mesure. Ils permettent d'appliquer immédiatement la stratégie évoquée. De plus, cette nouvelle édition propose en appendices l'explicitation de certains calculs comme les index de titrage ;
- une *approche pluridisciplinaire* : de nombreuses applications sont présentées. Elles se situent dans le domaine de la chimie inorganique mais aussi, ce qui est plus original, dans ceux de la chimie organique, voire de la biochimie. Une large part est faite à l'explicitation des dosages de principes actifs médicamenteux.

Par le nombre et la diversité des exemples présentés et commentés, cette deuxième édition de **Chimie analytique et équilibres ioniques** s'adresse à tous les praticiens de l'analyse chimique : techniciens et ingénieurs dans les domaines de l'agroalimentaire, de l'environnement, de la répression des fraudes, de la toxicologie analytique, de la pharmacie. Elle s'adresse également aux pharmaciens des hôpitaux, et aux médecins et pharmaciens biologistes.

Par sa démarche pédagogique et l'approche des calculs qui est développée, l'ouvrage est également destiné aux étudiants de chimie de tous les niveaux universitaires ainsi qu'à ceux préparant les grandes écoles scientifiques.

Jean-Louis Burgot, docteur ès sciences pharmaceutiques, docteur ès sciences physiques, est professeur honoraire de chimie analytique. Il est également le coauteur de **Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications** paru chez le même éditeur.





Chimie
et **analytique**
équilibres
ioniques

2^e édition

Jean-Louis Burgot

Editions
TEC
& **DOC**

Lavoisier

Table des matières

Avant-propos de la première édition	XXI
Avant-propos de la deuxième édition	XXIII

Première partie

Généralités

Chapitre 1

Généralités sur les solvants – Expressions de la composition des solutions

1. Définitions.....	3
2. Les solvants moléculaires	3
3. Solvatation des substances dissoutes au sein d'un solvant moléculaire	4
4. L'eau solvant.....	5
5. L'expression de la composition des solutions.....	8
6. La quantité de substance	8
7. Les différentes expressions de la composition	8
8. Le passage des fractions molaires aux molalités et aux molarités	10

Chapitre 2

Rappels de thermodynamique chimique

1. Le potentiel chimique	13
2. Variation d'enthalpie libre d'un système ΔG_{syst} accompagnant un processus et travail fourni par celui-ci.....	16
3. Enthalpie libre réactionnelle $\Delta_r G$	18
4. Évolution d'une réaction chimique et conditions de l'équilibre.....	19
5. Conditions d'équilibre et loi d'action de masse	21
6. Potentiels chimiques et états standard.....	24
7. Réactions redox – couples redox.....	25
8. Description sommaire d'une cellule électrochimique : la pile Daniell.....	26
9. Force électromotrice d'une pile et travail maximal récupérable à partir d'une réaction chimique – Équation de Nernst	28
10. Potentiels d'électrodes	30
11. Additivité des enthalpies libres – Calcul de potentiels standard d'électrodes à partir d'autres potentiels standard	32

*Chapitre 3***Activités et coefficients d'activité**

1. L'équilibre chimique – Loi d'action de masse et activités des espèces
2. Signification physique d'une activité
3. Force ionique d'une solution.
4. Relations entre activités et « concentrations » – Coefficients d'activité
5. États standard et coefficients d'activité.
6. Différentes formes de la loi d'action de masse.
7. Conventions usuelles sur les activités.
8. Détermination des activités.
9. Calcul des coefficients d'activité et des activités
10. La justification des équations de Debye et Hückel.

*Deuxième partie***Réactions acide-base
Applications analytiques***Chapitre 4***Définitions des acides et des bases**

1. Définition d'Arrhenius
2. Définition de Brønsted-Lowry
3. Inexistence du proton en solution
4. Acido-basicité selon Brønsted dans l'eau – Nature du proton hydraté.
5. Nomenclature
6. Sur l'équivalence des théories d'Arrhenius et de Brønsted en solution aqueuse
7. Autres théories des acides et des bases

*Chapitre 5***Forces des acides et des bases**

1. Aspects qualitatifs
2. Aspects quantitatifs : constantes de dissociation acido-basique K_a et pK_a
3. Dissociation de l'eau
4. Inutilité de la notion de K_b
5. Notion de pH.
6. Cas d'un polyacide
7. Diagrammes de distribution
8. Constantes macroscopiques et microscopiques
9. Domaines de prédominance des espèces.
10. Prévion des réactions acide-base – Constante d'équilibre d'une réaction acide-base
11. Échelle d'acidité dans l'eau
12. Phénomènes acide-base en l'absence de solvant
13. Le problème des valeurs de pK_a des couples H_3O^+/H_2O et H_2O/OH^- dans l'eau
14. Prévion des réactions acide-base à l'aide des diagrammes de prédominance
15. Nivellement des acides et des bases dans l'eau

Chapitre 6

Calcul du pH des solutions aqueuses

1. Concentration analytique	81
2. pH de l'eau pure	82
3. pH d'une solution d'un acide fort	82
4. pH d'une solution d'une base forte	84
5. pH des solutions de sels d'acide fort et de base forte	85
6. Loi de dilution d'Ostwald	86
7. pH d'une solution d'un acide faible	87
8. pH d'une solution d'une base faible	92
9. pH d'un mélange d'acides forts	95
10. pH d'un mélange de bases fortes	96
11. pH d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible : recul d'ionisation	96
12. pH d'un mélange d'une base forte et d'une base faible	97
13. pH d'un mélange équimoléculaire d'un acide faible et d'une base faible	97
14. pH de solutions de polyacides et de polybases	98
15. pH d'une solution d'un monosel d'un diacide – pH d'une solution d'un ampholyte	99
16. pH d'une solution d'un acide aminé	100
17. pH d'un mélange de deux acides faibles	104
18. pH d'un mélange d'un acide faible et de base faible en proportions quelconques : intérêt de la notion de réaction prépondérante	105
19. Calcul du pH en tenant compte des activités	109

Chapitre 7

Solutions tampon

1. pH d'une solution tampon avant addition d'un acide ou d'une base forte	111
2. pH d'une solution tampon après addition de protons	113
3. Mécanisme de l'effet tampon	114
4. Capacité tampon ou pouvoir tampon	115
5. Expression de la capacité tampon	116
6. Domaine tampon	118
7. Mélanges de plusieurs tampons	118
8. Pouvoir tampon d'un polyacide	120
9. Quelques tampons	121

Chapitre 8

Généralités sur les titrages

1. Principe général des méthodes titrimétriques	123
2. Terminologie	124
3. Erreur de titrage	125
4. Équivalents et solutions normales	125
5. Différentes modalités d'un titrage	127
6. Réactions chimiques mises en jeu et dénomination des titrages	127
7. Conditions à souscrire pour la réalisation de titrages satisfaisants : réactions non stœchiométriques	128
8. Matériel utilisé en titrimétrie	129
9. Titrages et informatique – Tendances actuelles	129

*Chapitre 9***Indicateurs colorés de pH ou de neutralisation**

1. Généralités sur les indicateurs de pH	13
2. Origine du changement de couleur	13
3. Différents types d'indicateurs de pH	13
4. Quelques indicateurs	13
5. Conditions d'emploi des indicateurs	13
6. Utilisation des indicateurs colorés	13

*Chapitre 10***Courbes de titrage acide-base**

1. Titrages acide-base – Terminologie	13
2. Généralités sur les courbes de titrage acide-base – Fraction titrée	13
3. Neutralisation d'un acide fort par une base forte et réciproquement	14
4. Courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte	14
5. Courbe de titrage d'une base faible par un acide fort	15
6. Titrage d'un acide faible par une base faible	15
7. Titrage d'un mélange d'acides forts par une base forte et inversement	15
8. Titrages d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible par une base forte et inversement	15
9. Titrage d'un mélange d'acides faibles par une base forte	15
10. Titrage d'un polyacide par une base forte	15
11. Titrage du monosel d'un diacide	16

*Chapitre 11***Titrages acide-base : aspects théoriques complémentaires**

1. Équation exacte de la courbe de titrage d'un acide fort par une base forte et inversement – Erreur de titrage	16
2. Équation exacte de la courbe de titrage d'un acide faible par une base forte et inversement – Erreur de titrage	16
3. Équations exactes des courbes de titrage de mélanges d'acides, de bases, de polyacides, de polybases, etc.	16
4. Précision des titrages acide-base et index de titrage	16
5. Expressions de l'index de titrage	16
6. Caractère quantitatif de la réaction de titrage	16
7. Diagramme de Gran	17

*Chapitre 12***Réactions acide-base et analyse chimique**

1. Le concept de pH	17
2. pH et opérations analytiques	17
3. Acidité d'un milieu indice de sa pureté	17
4. Choix des exemples de titrages acide-base	17
5. Titrages directs de composés présentant un caractère acide	17
6. Titrages directs de composés présentant un caractère basique	17
7. Titrages en retour	17
8. Titrages après réaction chimique ou après transformation	17

Troisième partie
Phénomènes redox

Chapitre 13
Généralités sur l'oxydoréduction

31	1. Définitions.	201
32	2. Nombres d'oxydation	205
33	3. Réactions redox et nombres d'oxydation	207
34	4. Cas particuliers de réactions redox : réactions de dismutation et de rétrodismutation	208
35	5. Équilibration des réactions redox	209
38		

Chapitre 14
Réactions redox et cellules électrochimiques

39	1. Cellules électrochimiques et réactions redox : exemple de la pile Daniell.	211
39	2. Nature du courant électrique dans une cellule électrochimique	215
41	3. Électron hydraté	216
47	4. Cathode, anode et charges des électrodes	217
51	5. Cellules électrochimiques et réversibilité	218
52	6. Différents types d'électrodes.	219
53	7. Représentation conventionnelle des cellules électrochimiques	220
54	8. Exemples de cellules.	221
55	9. Potentiels d'électrodes – Loi de Nernst	222
56	10. Potentiels standard d'électrodes et potentiels standard de réduction de quelques couples Redox A 298 K	226
56	11. Potentiel d'une cellule électrochimique à courant nul – Convention	230
60	12. Potentiels formels	231
53		

Chapitre 15
Prévision des réactions redox

56	1. Phénomènes redox et acidité.	235
56	2. Phénomènes redox, complexation et précipitation	239
58	3. Prévision qualitative des réactions redox d'après les valeurs des potentiels standard	244
59	4. Insuffisance éventuelle de la règle fondée sur l'utilisation des potentiels standard pour la prévision des réactions redox	245
71	5. Sens de l'évolution et caractère quantitatif d'une réaction redox.	247
	6. Aspects cinétiques de la prévision des réactions redox	250

Chapitre 16
Prévision des réactions Redox à l'aide de constructions graphiques

75	1. Domaines de prédominance des formes Ox et Red d'un couple	253
76	2. Prévision qualitative des réactions Redox à partir de la connaissance des domaines de prédominance.	256
76	3. Diagrammes de Frost	259
77	4. Diagrammes E/pH ou diagrammes de Pourbaix.	263
33		
36		
38		

5. Un exemple d'application analytique des diagrammes de Pourbaix 26
6. Extension des diagrammes de Pourbaix 26

Chapitre 17

Calcul du potentiel de solutions contenant plusieurs couples redox : généralités sur les titrages redox

1. Potentiel d'équilibre et potentiel d'électrode 27
2. Potentiel d'une solution ne contenant qu'un seul couple redox 27
3. Cas général : potentiel d'équilibre d'une solution contenant deux couples redox 27
4. Détermination par voie graphique des concentrations Red et Ox d'un couple à partir du potentiel d'équilibre de la solution 27
5. Cas particulier : un échange de proton ou d'un ligand accompagne l'échange d'électrons 27
6. Cas où l'un des produits ou réactifs de la réaction bilan est polynucléaire 27
7. Potentiel d'une solution où il y a formation d'un amphotère 27
8. Potentiel d'une solution résultant du mélange d'une forme réduite polyfonctionnelle et d'une forme oxydée d'un autre couple 28
9. Potentiel d'une solution résultant du mélange de deux formes réduites appartenant à deux couples différents et d'une forme oxydée d'un troisième couple 28
10. Généralités sur les titrages redox 28
11. Condition thermodynamique de la réussite d'une réaction de titrage redox. 28
12. Conditions cinétiques requises pour une réaction de titrage redox. 28
13. Indication du point équivalent d'un titrage redox. 28
14. Considérations générales sur les indicateurs internes redox 28
15. Quelques indicateurs redox internes 28

Chapitre 18

Étude de quelques courbes de titrage Redox

1. Étude de la courbe de titrage de l'ion ferreux par l'ion cérique : exemple le plus simple d'un titrage symétrique 29
2. Quelques considérations complémentaires concernant les titrages symétriques – Erreur de titrage. 29
3. Étude de la courbe de titrage de l'ion stannique par l'ion chromeux – Généralisation à tous les titrages dissymétriques 30
4. Titrages redox où il y a échange simultané d'électrons et de protons ou d'autres particules 30
5. Cas où le potentiel au point équivalent dépend de la concentration d'un des réactifs 30
6. Titrage de l'ion hypovanadeux par l'ion permanganate 30
7. Titrage d'un mélange 30

Chapitre 19

Oxydoréductimétrie – Iodométrie

1. Oxydoréductimétrie 31
2. Définitions des méthodes de titrage impliquant l'utilisation ou la formation de diiode 31
3. Quelques propriétés physico-chimiques du diiode 31

4. Domaines de prépondérance de certaines espèces de l'iode.....	323
5. Intérêts du couple I_2/I^- en titrimétrie.....	325
6. Réaction de base de l'iodométrie.....	327
7. Solutions titrées de diiode.....	328
8. Les solutions titrées de thiosulfate.....	330
9. Exemples de dosages par iodométrie (<i>direct iodometry</i>).....	333
10. Exemples de dosages par iodimétrie (<i>indirect iodometry</i>).....	343

Chapitre 20

Iodométrie en milieu alcalin, iodatométrie, périodimétrie et bromométrie

1. Iodométrie en milieu alcalin.....	351
2. Iodatométrie.....	356
3. Périodimétrie.....	361
4. Bromatométrie – Hypobromométrie et bromométrie.....	368

Chapitre 21

Manganimétrie – Chromimétrie – Cérimétrie

1. Manganimétrie.....	379
2. Chromimétrie.....	390
3. Cérimétrie.....	395
4. Autres méthodes de titrage oxydoréductimétrique.....	402

Chapitre 22

Quelques applications des réactions redox en analyse qualitative

1. Analyse organique.....	403
2. Analyse minérale.....	410

Quatrième partie

**Phénomènes de complexation
Applications analytiques**

Chapitre 23

**Définitions générales concernant les complexes
Règles de nomenclature et d'écriture**

1. Définition générale des complexes.....	420
2. Les complexes : composés résultant de l'interaction entre espèces qui donnent des électrons et d'autres qui en acceptent.....	420
3. Limites de l'ensemble des complexes.....	421
4. Écriture et nomenclature systématique des complexes.....	423
5. Charge électrique des ions complexes.....	424

*Chapitre 24***Quelques éléments de la chimie des complexes**

1. Isolement des complexes.
2. Quelques ligands rencontrés dans les complexes classiques.
3. Quelques aspects de la chimie des complexes.
4. État des ions en solution et conséquences.

*Chapitre 25***Stabilité des complexes –****Quelques éléments de la cinétique de formation des complexes**

1. Définition des complexes dans le contexte de l'analyse.
2. Stabilité des complexes : complexes parfaits et imparfaits.
3. Constantes de formation ou de stabilité des complexes.
4. Méthodologie générale de détermination des constantes de stabilité.
5. Exemples de calculs réalisés avec les constantes de stabilité.
6. Diagramme de distribution.
7. Courbe de formation.
8. Les complexes : composés donneurs de particules.
9. Facteurs influençant la stabilité des complexes.
10. Stabilité des chélates – Effets chélate et macrocyclique.
11. Cinétique de formation des complexes : complexes labiles et inertes.

*Chapitre 26***Superposition d'équilibres divers à l'équilibre de complexation**

1. Superposition de plusieurs équilibres de complexation.
2. Un cas particulier important : formation de complexes hydroxo, oxo, etc.
Hydrolyse des ions métalliques.
3. Formation de complexes hydroxopolynucléaires – Polymérisation.
4. Acidité de la solution et pouvoir complexant des ligands.

*Chapitre 27***Constantes conditionnelles**

1. Les espèces en présence lors du titrage d'un ion métallique par le tétraanion de l'acide éthylènediaminotétraacétique.
2. Constantes conditionnelles et coefficients de réactions parasites.
3. Exemples de calcul de constantes conditionnelles.
4. Variation quantitative des coefficients α
5. Constantes conditionnelles, masquage, complexations sélectives en présence de plusieurs ions métalliques.
6. Constantes conditionnelles et calcul des concentrations des différentes espèces en solution.
7. Cas des indicateurs métallochromes.
8. Extensions de la notion de constante conditionnelle.
9. Sur l'apport de la notion de constante conditionnelle.