

TP Spé
Chim n°6

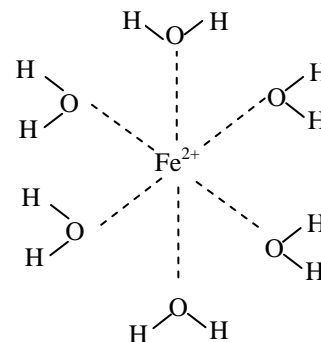
Titration par complexation



Objectifs: déterminer la concentration des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans une eau minérale en utilisant une réaction de complexation avec l'ion éthylène-diamine-tétra-acétate (E.D.T.A.).

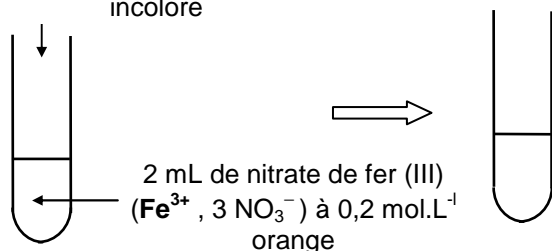
I. LES COMPLEXES

- **Un complexe** est un édifice polyatomique constitué généralement **d'un cation central** auquel sont liés des molécules ou des ions appelés **ligands**.
- Par exemple, dans le cas de l'ion complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ci-contre:
 - le **cation central** est l'ion Fe^{2+}
 - les **ligands** sont les **six molécules d'eau** (liaison hydrogène).
- **Exemples:**
 - ion central: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+
 - ligands: H_2O , NH_3 , SCN^- , **E.D.T.A** (Y^{4-})
 - complexes: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$...



Expérience :

Quelques gouttes de
thiocyanate de potassium
(K^+ , SCN^-) à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$
incolore

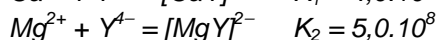
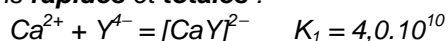


- 1) Observation:
- 2) Equation de complexation:
- 3) Quel est l'ion central ?
- 4) Quel est l'ion ligand ?
- 5) Constante d'équilibre:

II. TITRAGE DES IONS CALCIUM ET MAGNESIUM DANS UNE EAU MINERALE

1) Complexation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'E.D.T.A

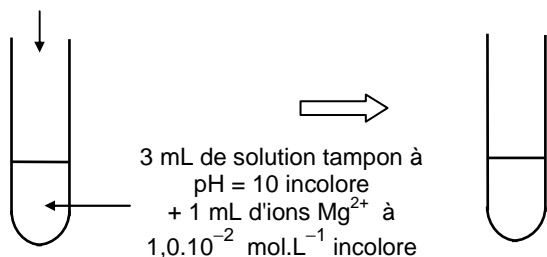
• Les ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+} donnent avec l'E.D.T.A., noté Y^{4-} , des ions complexes très stables selon les réactions **rapides** et **totales** :



• Ces réactions pourront servir de support pour le titrage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .

• Réaliser l'expérience suivante:

E.D.T.A. à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
incolore au goutte à goutte



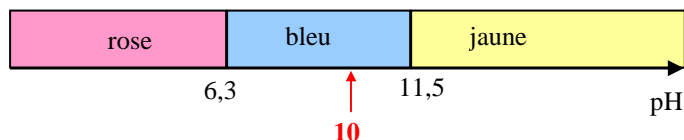
• La solution tampon permet de maintenir le pH de la solution à 10 quelles que soient les autres espèces chimiques ajoutées.

- a) Quels sont l'ion central et le ligand dans l'ion complexe formé ?
- b) Le complexe formé est-il coloré ?
- c) Peut-on repérer visuellement la fin de complexation des ions Mg^{2+} par l'E.D.T.A ?

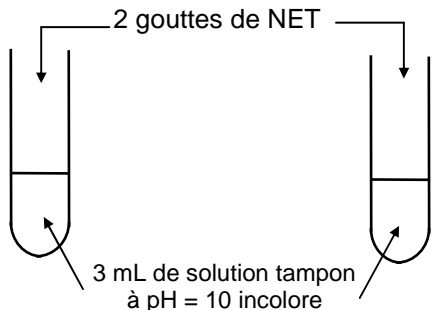
Remarque: il en est de même pour l'ion complexe $[\text{CaY}]^{2-}$

2) Indicateur de fin de réaction

• Compte tenu de l'absence de couleur de l'ion complexe formé précédemment, le repérage de la fin de complexation nécessite l'utilisation d'un indicateur de fin de réaction: le **noir ériochrome T (NET)** noté **Ind** dans la suite.



Expérience 1: couleur du NET « libre » à pH = 10



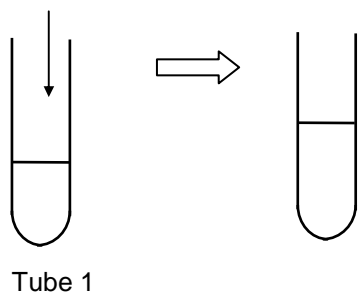
Domaines de prédominance du NET et couleur



- Quelle est la couleur du NET « libre » dans la solution tampon à pH = 10 ?

Expérience 2: complexation des ions Mg^{2+} par le NET

1 mL d'ions Mg^{2+}
à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ incolore



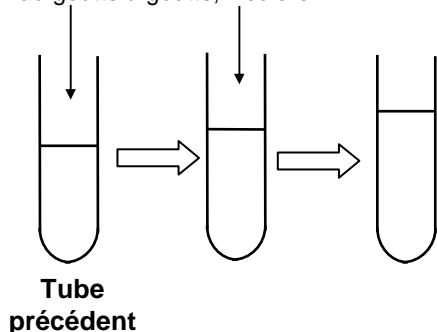
- Quelle est la couleur des ions Mg^{2+} complexés par le NET à pH = 10 ?

- On note $[Mg(Ind)]^{2+}$ le complexe formé entre l'ion Mg^{2+} et le NET .
Équation de complexation:

Remarque : tous les ions Mg^{2+} ne sont pas complexés par le NET lors de l'expérience.

Expérience 3: réaction compétitive lors de l'ajout de l'E.D.T.A

E.D.T.A. à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
au goutte à goutte, incolore



- Lors de l'ajout de l'E.D.T.A deux réactions peuvent se produire:
 - la réaction entre les ions Mg^{2+} non complexés et l'E.D.T.A Y^{4-} qui forme l'ion complexe $[Mg(Ind)]^{2+}$.
 - la réaction entre les ions Mg^{2+} complexés $[Mg(Ind)]^{2+}$ et Y^{4-} .
 Ecrire les équations des réactions correspondantes :

- Qu'observe-t-on lors de l'ajout des premières gouttes d'E.D.T.A ?

- Qu'observe-t-on ensuite lorsqu'on continue l'ajout d'E.D.T.A ?

- A partir des observations précédentes, préciser la réaction qui a d'abord lieu.

- Interpréter le changement de coloration observé :

- Montrer que le NET peut effectivement servir d'indicateur de fin de réaction des ions Mg^{2+} :

3) Titrage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans une eau minérale: Hépar ®

- Remplir une burette graduée avec une solution d'E.D.T.A. de concentration $C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Prélever, avec une pipette jaugée, un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'eau minérale Hépar ® et le verser dans un bécher. Ajouter **environ** 20 mL de solution tampon de $\text{pH} = 10$ mesurés avec une éprouvette graduée, puis une dizaine de gouttes de solution de **NET**.
- Refaire un **bécher témoin** avec les mêmes quantités que précédemment et y ajouter 20 mL d'eau distillée.
- Installer le dispositif de titrage, l'agitateur magnétique et le bécher témoin à côté du bécher de titrage.
- Réaliser le titrage.
- Noter la valeur V_{2E} du volume de solution d'E.D.T.A. versé à l'équivalence.
- Effectuer un second titrage pour déterminer V_{E1} avec plus de précision.

a) Ecrire la relation, à l'équivalence, entre la quantité d'E.D.T.A. versée et les quantités initiales d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .

b) En déduire la valeur de la somme des concentrations en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau minérale.

c) Comparer cette valeur à celle déduite des indications figurant sur l'étiquette.

d) En France, la dureté d'une eau s'exprime en degré hydrotimétrique, noté D et exprimé en °TH.

Par définition: $D(\text{°TH}) = 10.C$ avec $C = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ en mmol.L^{-1} .

Calculer le degré hydrotimétrique de l'eau d'Hépar ®.

e) En France les eaux de consommation courantes ont des $D(\text{°TH})$ compris entre **0 °TH et 50 °TH**. L'eau d'Hépar ® est-elle une eau de consommation quotidienne ?

Données: $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$.

Minéralisation caractéristique en mg/l.			
Calcium : 555		Magnésium : 110	
Sodium : 14		Sulfate : 1479	
		Nitrate : 3,9	
Hydrogénocarbonate : 403			
pH = 7,0			
Résidu sec à 180°C. = 2580mg/l			

4) Titrage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans une eau minérale: Contrex ®

a) A partir de l'étiquette ci-contre, calculer la concentration $C = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ en mol.L^{-1} .

b) En déduire le volume à l'équivalence d'E.D.T.A. à $C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ à verser pour doser $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'eau de Contrex.

c) Faire un titrage pour confirmer votre calcul.

Minéralisation caractéristique (mg/l)			
CALCIUM : 486	MAGNESIUM : 84	Sodium : 9,1	Potassium : 3,2
Sulfate : 1187	Hydrogéné-carbonate : 403	Nitrate : 2,7	Chlorure : 10
Source Contrex. Résidu sec à 180 °C : 2125 mg/l.			
A consommer de préférence avant : voir date indiquée sur la bouteille et dans les 48 heures après ouverture.			

5) Titrage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau du robinet (s'il reste du temps)

- Déterminer le degré hydrotimétrique de l'eau du robinet en dosant **50 mL** d'eau du robinet avec la solution d'E.D.T.A à $C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$

TP Spé
Chim n°6

Titrage par complexation



Paillasse élève:

- 6 tubes à essais
- flacon pH = 10 (préparé avec NH_3 et NH_4^+ à $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ et non $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) avec **EAU DEMINERALISEE** (ABSOLUEMENT) + pipette Pasteur
- pillulier avec NET à 1 % (1 g dans 100 mL d'éthanol) + compte goutte

- flacon MgSO_4 à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ + compte goutte
- flacon EDTA à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ + compte goutte
- flacon KSCN à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$
- flacon $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
- pot pour eau d'Hépar
- dispositif titrage colorimétrique: bécher + burette 25 mL précise + agitateur + barreau
- éprouvette graduée 50 mL
- pipette jaugée 10,0 mL.