

TP Spé  
Chim n°6

# Titration par complexation

## Correction



### I. LES COMPLEXES

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

2 mL de nitrate de fer (III) ( $Fe^{3+} + 3 NO_3^-$ ) à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  orange

Complexé  $[Fe(SCN)]^{2+}$  rouge sang:

- 1) On observe un complexe rouge sang: l'ion complexe thiocyanoferrate(III):  $[Fe(SCN)]^{2+}$ .
- 2) équation de complexation:  $Fe^{3+}_{(aq)} + SCN^-_{(aq)} = [Fe(SCN)]^{2+}_{(aq)}$  K
- 3) L'ion central est l'ion fer (III):  $Fe^{3+}_{(aq)}$ .
- 4) Le ligand est l'ion thiocyanate:  $SCN^-_{(aq)}$ .
- 5) Constante d'équilibre:  $K = \frac{[Fe(SCN)]^{2+}_{eq}}{[Fe^{3+}]_{eq} \times [SCN^-]_{eq}}$

### 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

1 mL d'E.D.T.A. à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  incolore

3 mL de solution tampon à pH = 10 incolore  
+ 1 mL de ( $Mg^{2+} + SO_4^{2-}$ ) à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  incolore

Complexé  $[MgY]^{2-}$  incolore

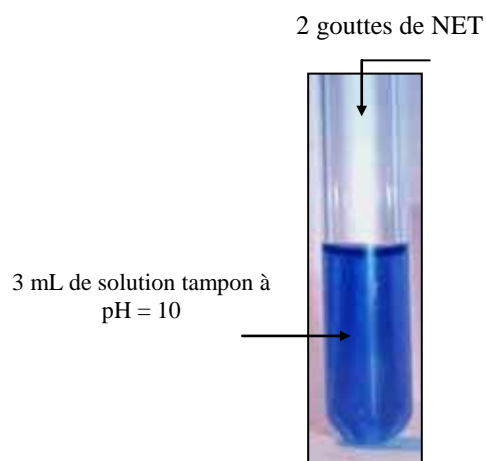
a) Ion complexe formé  $[\text{MgY}]^{2-}$  : cation central  $\text{Mg}^{2+}$ , ligand  $\text{Y}^{4-}$

b) L'ion complexe formé  $[\text{MgY}]^{2-}$  est incolore.

c)  $[\text{MgY}]^{2-}$  et les réactifs sont incolores: on ne peut pas visualiser la fin de la réaction de complexation entre les ions  $\text{Mg}^{2+}$  et l'E.D.T.A. Le repérage de la fin de la réaction de complexation nécessite l'utilisation d'un indicateur de fin de réaction: **le noir ériochrome T** noté **Ind** dans la suite.

## 2) Indicateur de fin de réaction: NET

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



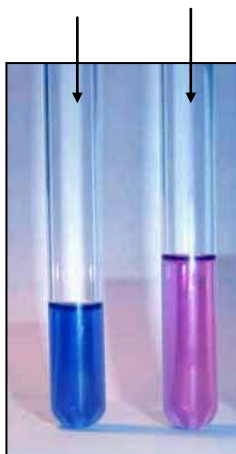
Le NET libre à pH = 10 est de couleur bleue.

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

Tube témoin et tube 1

### Expérience 2 : complexation des ions $\text{Mg}^{2+}$ par le NET

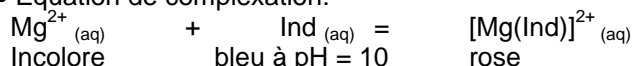
1 mL d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  incolore



Tube 1

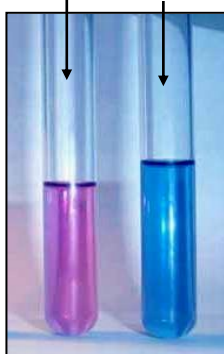
• Les ions  $\text{Mg}^{2+}$  **complexés** par le NET à pH = 10 sont de couleur rose.

• Équation de complexation:



### 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:  
 $\text{Mg}^{2+} + \text{Y}^{4-} = [\text{MgY}]^{2-}$  (1) (ions  $\text{Mg}^{2+}$  non complexés)  
 $[\text{Mg}(\text{Ind})]^{2+} + \text{Y}^{4-} = [\text{MgY}]^{2-} + \text{Ind}$  (2) (ions  $\text{Mg}^{2+}$  complexés)

• Lors de l'ajout des premières gouttes d'E.D.T.A, la solution reste rose.

• Lorsqu'on continue l'ajout d'E.D.T.A, la solution vire du rose au bleu.

• Les observations précédentes, montre que la réaction qui a d'abord lieu est la réaction (1) car le complexe  $[\text{MgY}]^{2-}$  formé étant incolore, la solution garde sa couleur rose.

• Interprétation du changement de coloration rose  $\Rightarrow$  bleu observé : lorsque tous les ions  $Mg^{2+}$  non complexés ont réagi avec l'E.D.T.A pour former  $[MgY]^{2-}$ , l'ajout d'E.D.T.A supplémentaire fait réagir les ions  $Mg^{2+}$  complexés soit  $[Mg(Ind)]^{2+}$  selon la réaction (2) :

$$[Mg(Ind)]^{2+} + Y^{4-} = [MgY]^{2-} + Ind \quad (2)$$

rose
incolore
incolore
bleu

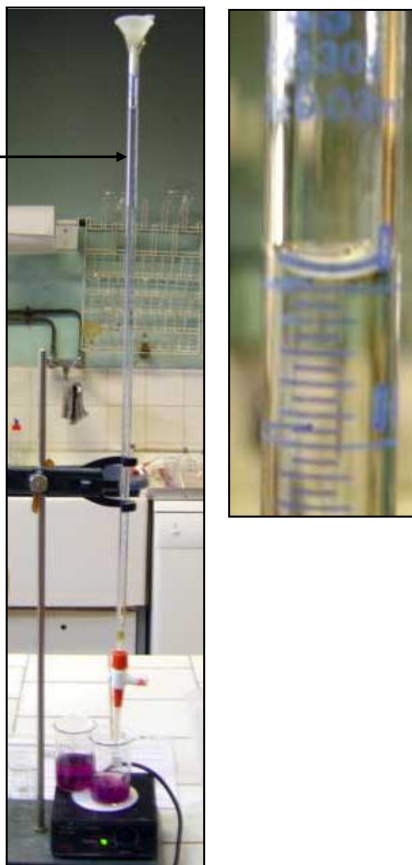
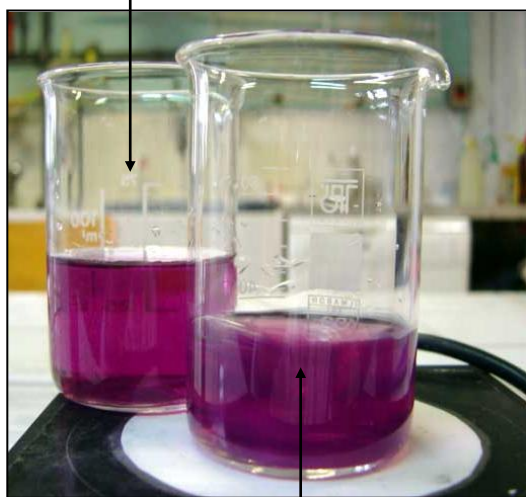
Lorsque tous les ions  $[Mg(Ind)]^{2+}$  ont réagi la solution vire alors du rose au bleu (couleur du NET libre à pH = 10).

• La réapparition de la couleur bleu due au NET libre indique la fin de réaction des ions  $Mg^{2+}$ .

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

Burette graduée contenant une solution d'E.D.T.A. de concentration  $C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Bécher témoin



Réglage du zéro

$V_1 = 10,0 \text{ mL}$  d'eau minérale Hépar  
+ 20 mL de solution tampon de pH = 10  
+ 10 gouttes de solution de NET

Dispositif de dosage



Avant le dosage



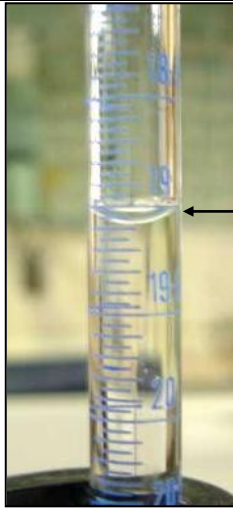
Avant l'équivalence



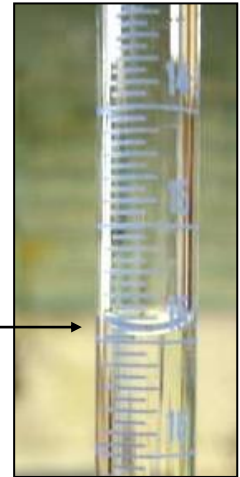
Juste avant l'équivalence



A l'équivalence



$V_{E1} = 19,1 \text{ mL}$   
Hépar



$V_{E1} = 15,5 \text{ mL}$   
Contrex

a) A l'équivalence la quantité d'E.D.T.A. versée et les quantités initiales d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont liées par:

$$n_i(\text{Ca}^{2+}) + n_i(\text{Mg}^{2+}) = n_{\text{versé equiv}} (\text{Y}^4)$$

b) En notant  $V_1$  le volume de l'échantillon d'eau minérale, il vient:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot V_1 + [\text{Mg}^{2+}] \cdot V_1 = [\text{Y}^4] \cdot V_E$$

$$\Leftrightarrow [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = [\text{Y}^4] \cdot V_E / V_1$$

$$\Leftrightarrow [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 19,1 / 10,0 = \mathbf{1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

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

Minéralisation caractéristique (mg/l)			
CALCIUM : 486	MAGNESIUM : 84	Sodium : 9,1	Potassium : 3,2
Sulfate : 1187	Hydrogène-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.			

c) Avec les indications de l'étiquette:  $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = t(\text{Ca}^{2+}) / M(\text{Ca}) + t(\text{Ca}^{2+}) / M(\text{Ca})$  Étiquette Hépar®  

$$\Leftrightarrow [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 555 \cdot 10^{-3} / 40,1 + 110 \cdot 10^{-3} / 24,3 = \mathbf{1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$
  
 écart relatif de 6 %.

d)  $D(^{\circ}\text{TH}) = 10 \cdot C$  avec  $C = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$  en  $\text{mmol.L}^{-1}$ .  
 $D(^{\circ}\text{TH}) = 10 \times 1,8 \cdot 10^1 = \mathbf{180}$ .

e) En France les eaux de consommation courantes ont des  $D(^{\circ}\text{TH})$  compris entre  $0^{\circ}\text{TH}$  et  $50^{\circ}\text{TH}$ . L'eau d'Hépar® n'est donc pas une eau de consommation quotidienne.

#### 4) Titration des ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ dans une eau minérale: Contrex®

• Dans l'eau de Contrex® :  $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = t(\text{Ca}^{2+}) / M(\text{Ca}) + t(\text{Ca}^{2+}) / M(\text{Ca})$   

$$\Leftrightarrow [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 486 \cdot 10^{-3} / 40,1 + 84 \cdot 10^{-3} / 24,3 = \mathbf{1,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

• A l'équivalence:  

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot V_1 + [\text{Mg}^{2+}] \cdot V_1 = [\text{Y}^4] \cdot V_E$$
  

$$V_E = ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]) \cdot V_1 / [\text{Y}^4]$$
  

$$V_E = 1,56 \cdot 10^{-2} \times 10,0 / 1,0 \cdot 10^{-2} = \mathbf{15,6 \text{ mL}}$$

Expérimentalement on trouve  $V_E = 15,5 \text{ mL}$ , soit un volume très proche de celui calculé avec les indications de l'étiquette (1 %).

#### 5) Titration des ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ dans l'eau du robinet (s'il reste du temps)

• On trouve  $V_E = 8,7 \text{ mL}$  Donc:  $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = [\text{Y}^4] \cdot V_E / V_1$   

$$\Leftrightarrow [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 8,7 / 50,0 = \mathbf{1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Et:  $D(^{\circ}\text{TH}) = 10 \times 1,7 = 17^{\circ}\text{TH} < 50^{\circ}\text{TH}$  donc l'eau du robinet est une eau de consommation quotidienne .....