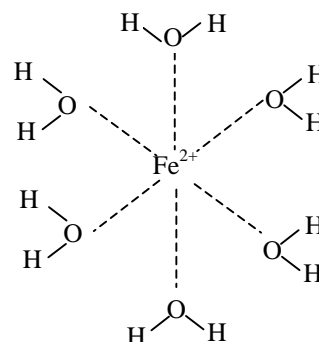


## TITRAGE D'IONS PAR REACTION DE COMPLEXATION

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

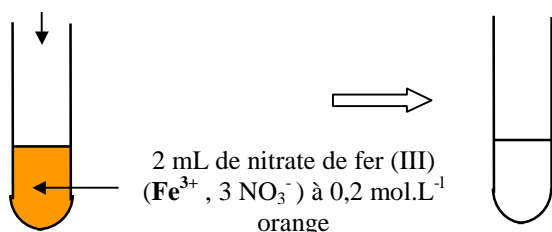
### I. LES COMPLEXES

- Un **complexe** est un édifice polyatomique constitué **d'un atome ou d'un cation** central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés **ligands**.
- Dans le cas de l'ion complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ci-contre:
  - le **cation central** est l'ion  $\text{Fe}^{2+}$
  - les **ligands** sont les **six molécules d'eau** (liaison hydrogène).
- Exemples:
  - atome ou ion central:  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$
  - ligands:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SCN}^-$ , **E.D.T.A** ( $\text{Y}^{4-}$ )
  - 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  
( $\text{K}^+$ ,  $\text{SCN}^-$ ) à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$   
incolore

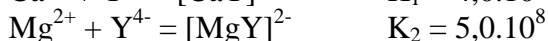
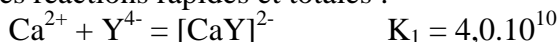


- 1) Observation:
- 2) Equation de complexation:
- 3) Quel est l'ion central ?
- 4) Quel est l'ion ligand ?
- 5) Constante d'équilibre:

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

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

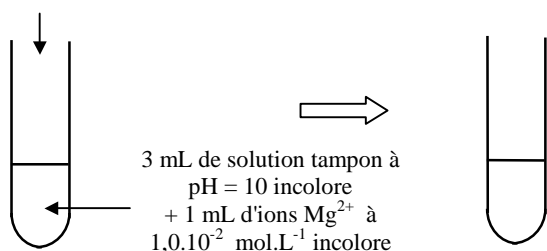
• Les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  donnent avec l'**E.D.T.A.**, noté  $\text{Y}^{4-}$ , des ions complexes très stables selon les réactions rapides et totales :



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

• Réaliser l'expérience suivante:

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



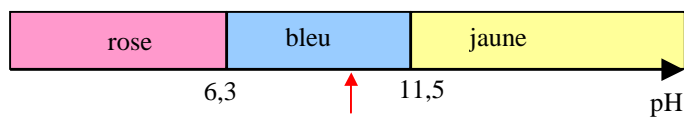
• La solution tampon permet de maintenir le pH de la solution à 10 quelles que soient les autres espèces chimiques ajoutées.

- a) Les complexes formés sont-ils colorés ?
- b) Que faudra-t-il alors utiliser pour repérer l'équivalence lors d'un titrage des ions  $\text{Mg}^{2+}$  par l'E.D.T.A. ?

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

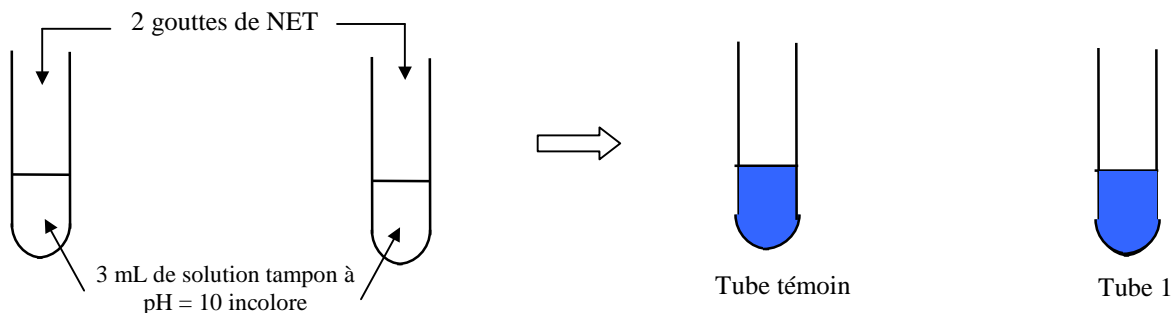
## 2) Indicateur de fin de réaction

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



Domaines de prédominance du NET et couleur

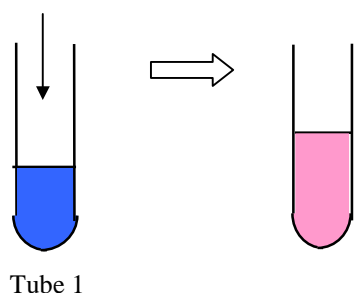
### Expérience 1:



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

### Expérience 2:

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

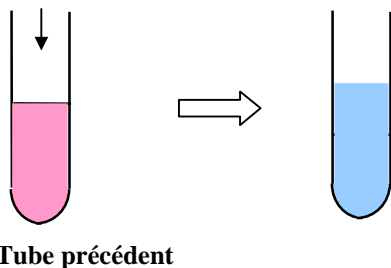


- Quelle est la couleur des ions  $Mg^{2+}$  complexés par le NET à pH = 10 ?

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

### Expérience 3:

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



- Comment repère-t-on la fin de complexation des ions  $Mg^{2+}$  par l'EDTA ?

- Justifier la couleur du tube à essai après l'équivalence:

- Equation de la réaction entre  $[Mg(Ind)]^{2+}$  et  $Y^{4-}$  (E.D.T.A) :

### 3) Titration des ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ 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  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

b) En déduire la valeur de la somme des concentrations en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  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  $\text{mmol.L}^{-1}$ .**

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 ?

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			

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

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

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

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	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.			

### 5) Titration des ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ 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  $C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$

## TITRAGE D'IONS PAR REACTION DE COMPLEXATION

### Paillasse élève:

- 6 tubes à essais
- flacon pH = 10 (préparé avec  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4^+$  à  $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$  et non  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  ) avec **EAU DEMINERALISEE** (ABSOLUMENT) + pipette Pasteur
- pillulier avec NET à 1 % (1 g dans 100 mL d'éthanol) + compte goutte
  
- flacon  $\text{MgSO}_4$  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.

Bonjour,

En section de BTS chimie, les étudiants utilisent fréquemment le NET pour des titrages complexométriques.

Dans le cadre d'un titrage d'une eau minérale (Hépar ou Contrex), j'utilise le mode op suivant:

Dans la burette: solution d'EDTA disodique étalonnée à environ 0,0250 mol/L

Dans l'eren:

- Prise d'essai de l'eau minérale E = 20 mL
- environ 20 mL de tampon ammoniacal
- une pointe de spatule de NET

Chauffer jusqu'à 40 à 60°C

Titre jusqu'au virage du rouge sombre au bleu noir

Le tampon ammoniacal est préparé ainsi : 1 mole de NH<sub>3</sub>(ammoniac) et 1 mole de NH<sub>4</sub>Cl (chlorure d'ammonium) pour 2 litres de solution ; compléter avec de l'eau déminéralisée

NET en trituration à 1% dans NaCl solide:

- indicateur seul en milieu basique: bleu.
- complexe M(Ind): rouge vin.

L'indicateur NET est rouge (H<sub>2</sub>I<sup>-</sup>) pour pH inf à 6,3, bleu (HI<sup>n2-</sup>) entre 6,3 et 11,6 et orangé pour pH sup à 11,6

Le fait de chauffer accélère l'échange de ligands.

L'utilisation du NET en trituration solide permet une meilleure conservation (c'est préférable à l'utilisation de solution de NET dans hydroxylamine + propan-2-ol)

Parmi les explications possibles aux problèmes que vous avez rencontrés, il peut y avoir:

- solution tampon insuffisamment concentrée ou de pH trop faible
- problème au niveau de l'eau que vous utilisez pour la préparation de la solution tampon car en présence uniquement du tampon et à pH 10, le NET a une coloration bleue (nous utilisons au lycée un osmoseur inverse pour obtenir de l'eau déminéralisée mais on peut utiliser bien sûr de l'eau distillée ):vérifiez peut-être les récipients de stockage : bidons ou pissettes auraient-ils pu contenir de l'eau du robinet?
- il est impératif de repérer l'équivalence quand la couleur de la solution n'évolue plus et non pas au début du changement de couleur (ainsi on est certain que tout le NET est à nouveau libre et donc que tous les ions calcium et magnésium sont complexés par l'EDTA.)

En espérant que cela vous aidera à trouver une explication à vos ennuis de manips.

Edith Antonot

Lycée Louis Vincent

Metz