

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

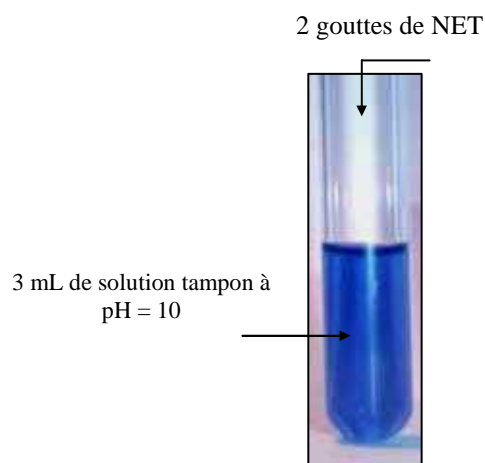
a) Ion complexe formé $[\text{MgY}]^{2-}$: cation central Mg^{2+} , ligand Y^{4-}

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 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



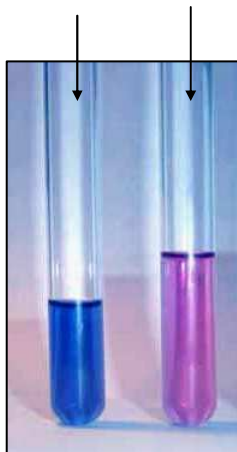
Le NET libre à pH = 10 est de couleur bleue.

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

Tube témoin et tube 1

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

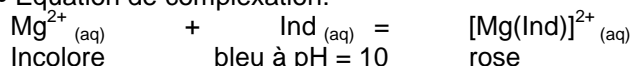
1 mL d'ions Mg^{2+} à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ incolore



Tube 1

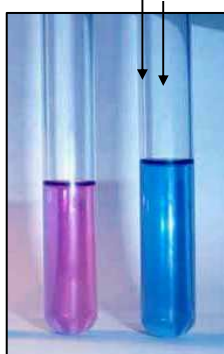
- Les ions Mg^{2+} **complexés** par le NET à pH = 10 sont de couleur rose.

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

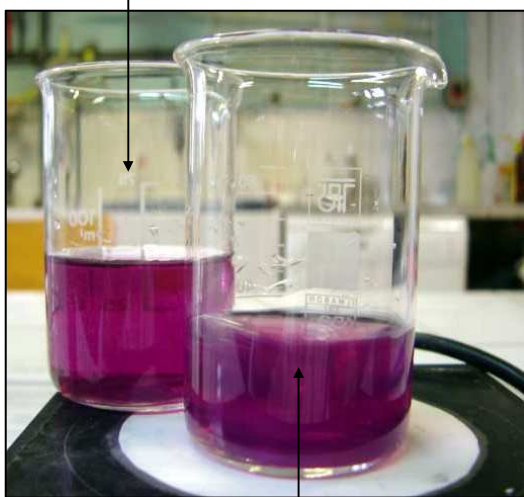
Lorsque tous les ions $[Mg(Ind)]^{2+}$ ont réagi la solution vire alors du rose au bleu (couleur du NET libre à pH = 10).

• 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



Avant le dosage



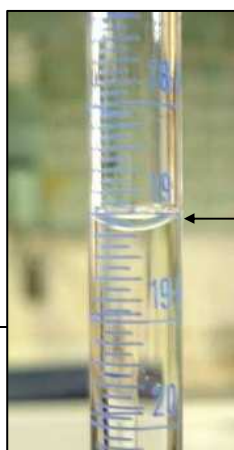
Avant l'équivalence



Juste avant l'équivalence



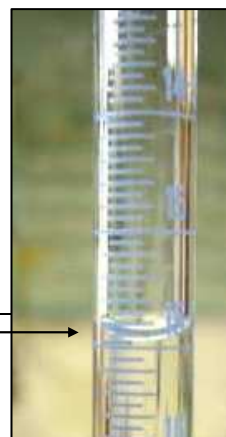
A l'équivalence



$V_{E1} = 19,1 \text{ mL}$
Hépar

Eric DAINI – Lycée Paul Cézanne – Aix en Provence © <http://labotp.org>

$V_{E2} = 15,5 \text{ mL}$
Contrex



a) A l'équivalence la quantité d'E.D.T.A. versée et les quantités initiales d'ions Ca^{2+} et 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:

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

⇔

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

⇔

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

c) Avec les indications de l'étiquette:

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = t(\text{Ca}^{2+}) / M(\text{Ca}) + t(\text{Ca}^{2+}) / M(\text{Ca})$$

⇔

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

écart relatif de 6 %.

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

Par définition: $D(^{\circ}\text{TH}) = 10 \cdot C$ avec $C = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ en 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°TH et 50°TH . L'eau d'Hépar® n'est donc pas une eau de consommation quotidienne.

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

• Dans l'eau de Contrex® :

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = t(\text{Ca}^{2+}) / M(\text{Ca}) + t(\text{Ca}^{2+}) / M(\text{Ca})$$

⇔

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

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

• On trouve $V_E = 8,7 \text{ mL}$

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

⇔

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

$$\text{Et: } D(^{\circ}\text{TH}) = 10 \times 1,7 = 17^{\circ}\text{TH} < 50^{\circ}\text{TH}$$

donc l'eau du robinet est une eau de consommation quotidienne

