



## Dosage complexométrique

### Introduction :

Les complexes sont des composés plus ou moins stables dans lesquels l'atome central est entouré de ligands en nombre plus grand que sa valence classique. Ils trouvent de nombreuses applications tant qualitatives (identification des ions) que quantitatives (titrages). Nous allons montrer leur formation et leurs influences diverses. Un titrage complexométrique sera ensuite réalisé. Enfin la détermination expérimentale de la formule et de la constante de formation d'un complexe sera envisagée.

### 1) Formation de complexes :

#### ✓ Complexe aminé de l'ion cuivre (II) :

Dans un tube à essais verser un peu de solution de sulfate de cuivre. Ajouter à la pipette et goutte à goutte une solution d'ammoniaque concentrée. On observe tout d'abord un précipité bleu clair gélatineux d'hydroxyde de cuivre (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Le précipité se redissout ensuite dans un excès d'ammoniaque et la solution prend une coloration bleu intense, il s'est formé l'ion complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ( $\text{pKd}=13,8$ ).

#### ✓ Préparation d'un sel complexe :

Dans un becher introduire 100 ml de solution 0,1 M de sulfate de cuivre. Ajouter une quantité suffisante d'ammoniaque concentrée de façon à former le complexe bleu nuit. Verser alors de l'éthanol pour faire précipiter le sel complexe. Filtrer et sécher sur Buchner le précipité bleu-violet obtenu.

#### ✓ Complexation du fer (III) par l'ion thiocyanate :

Dans une solution de fer(III) verser du thiocyanate de potassium. On obtient le complexe  $(\text{FeSCN})^{2+}$  de coloration rouge sang intense ( $\text{pKd}=2,1$ ).

#### ✓ Complexation du fer (II) par l'orthophénantroline :

Verser de la phénanthroline dans une solution de fer(II), il se forme un complexe rouge-orangé  $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ .

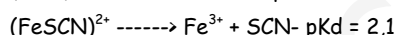
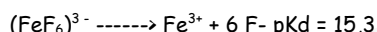
#### ✓ Sensibilité analytique des réactions de complexation :

Reprendre la solution de fer(II) et y ajouter KSCN. Une coloration rouge apparaît habituellement même avec une solution fraîchement préparée. La petite quantité d'ion fer (III) formée par oxydation à l'air suffit pour que la coloration rouge apparaisse.

### 2) Stabilités relatives des complexes :

#### Complexes du fer (III) :

Dans un tube à essais introduire un peu de solution de fer(III). Verser ensuite KSCN pour former le complexe rouge. Verser une solution de fluorure de sodium la coloration rouge disparaît car le complexe fluoré est le plus stable.



### 3) Dosage des ions Ca (II) et Mg(II) dans une eau minérale - Dureté d'une eau :

#### Définition de la dureté :

La dureté d'une eau mesure sa concentration molaire en ion calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et magnésium  $\text{Mg}^{2+}$ .

C'est une grandeur liée à la somme des concentrations en cations magnésium et calcium ; plus grande est la concentration de ces ions, plus grande est la dureté. La dureté s'exprime en degrés hydrotimétriques français °TH.

La dureté d'une eau est égale à 1°TH si  $[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$

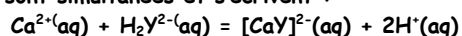
Elle est définie par la formule :

$$d = \frac{[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}]}{10 - 4 \text{ mol. L}^{-1}}$$

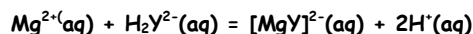
#### Principe du titrage :

Les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  sont titrés par une solution d'EDTA notée  $2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{Y}^{2-}(\text{aq})$  en présence de quelques gouttes d'une solution de NET. Le milieu réactionnel est maintenu à un pH égal à 10 par ajout d'une solution appelée « tampon ammoniacal ».

Les deux réactions de titrage sont simultanées et s'écrivent :



Et



Ce type de titrage par l'EDTA est appelé titrage complexométrique. Les espèces notées  $[\text{CaY}]^{2-}$  et  $[\text{MgY}]^{2-}$  sont appelées « complexes »

#### Mode opératoire du dosage :

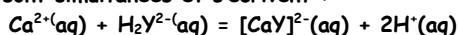


- ✓ Préparer la burette de 25 mL avec la solution d'EDTA de concentration molaire apportée  $c_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- ✓ On désire effectuer les opérations suivantes :
  - Prélever un volume  $V = 25,0 \text{ mL}$  d'eau minérale et l'introduire dans un erlenmeyer de 100 mL.
  - Ajouter 20 mL d'une solution de tampon ammoniacal  $\text{pH} = 10$  puis 5 gouttes de solution de NET. Chauffer le mélange (environ  $60^\circ\text{C}$ ).
- ✓ Ajouter l'E.D.T.A jusqu'au virage du rouge-violet au bleu, soit  $V_E$  le volume de l'E.D.T.A versé à l'équivalence.
- ✓ En déduire la cc de  $[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}]$  en  $\text{mg.L}^{-1}$  pour : Sidi harazem- Sida ali et l'eau du robinet.
- ✓ Comparer aux valeurs lues sur les étiquettes des bouteilles.

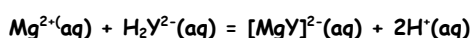
**Questions :**

- ✓ Ecrire la réaction du dosage de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  par l'E.D.T.A noté  $\text{Y}^{4-}$  :  $\text{p}K_d(\text{MgY}^{2-}) = 8,7$  et  $\text{p}K_d(\text{CaY}^{2-}) = 10,7$ .

Les deux réactions de titrage sont simultanées et s'écrivent :



Et



- ✓ Pourquoi on se place dans des conditions de pH bien définie ( $\text{pH} = 9,2$ ).  
L'E.D.T.A est un tétraacide (de  $\text{p}K_a : 2 - 2,7 - 6,2 - 10,3$ ) son pouvoir complexant est fortement fonction du pH. A pH acide (sous forme de  $\text{YH}_4$  ;  $\text{YH}_3^-$  et  $\text{YH}_2^{2-}$ ) il est bien moins complexant qu'à pH basique (sous forme de  $\text{YH}^{3-}$  et  $\text{Y}^{4-}$ ) les dosages seront donc plus précis pour des pH nettement basiques.

- ✓ Quelles sont les qualités qui font du NET l'indicateur coloré adéquat.

Le NET est un triacide faible (de  $\text{p}K_a : 3,9 - 6,4$  et  $11,5$ ). De plus il présente des différences de coloration et se comporte donc comme un indicateur coloré acido-basique. Ses formes  $\text{AH}_3$  et  $\text{AH}_2^-$  sont de couleur rouge, sa forme  $\text{AH}^{2-}$  est de couleur bleue et sa forme  $\text{A}^{3-}$  est de couleur rouge-orangé.

D'où les colorations approximatives suivantes en fonction du pH :

$0 < \text{pH} < 5$  ROUGE

$5 < \text{pH} < 7$  VIOLACE (bleu + rouge)

$7 < \text{pH} < 11$  BLEU

$11 < \text{pH} < 12$  VIOLACE (bleu + orange)

$12 < \text{pH}$  ORANGE

- ✓ Indiquer pourquoi on ne peut pas doser séparément les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  dans ce T.P.

Les conditions utilisées ne permettent que le dosage de l'ensemble ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ )

On pourra donc déduire la concentration totale des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . La réaction se faisant mole à mole on a simplement :  $\text{Ca}V_a = \text{Cb}V_b$ . On pourra donc calculer la molarité totale  $C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  de l'eau minérale. Pour comparer avec les valeurs indiquées sur l'étiquette généralement exprimées en mg d'ion par litre d'eau il faudra faire la conversion :  $\text{Cmol.L}^{-1} = \text{Cg.L}^{-1} / M$  ( $M_{\text{Ca}} = 40$   $M_{\text{Mg}} = 24,3$ ).

- ✓ Calculer la dureté des eaux dosées précédemment. conclure.

**⚠ Nettoyer le matériel utilisé et le ranger avant de quitter la salle.**