

**TPG 23 - Complexométrie 1 :
Etude d'indicateurs – Principe des dosages avec indicateur coloré**

Le but de ce TP est de découvrir l'utilisation des indicateurs colorés utilisés dans les dosages ayant comme réaction support un équilibre de complexation. On étudiera dans une première partie les propriétés de quelques indicateurs de complexométrie, puis on appliquera les résultats obtenus à l'étalonnage de l'EDTA ainsi qu'au dosage des ions calcium et magnésium d'une eau minérale vendue dans le commerce afin de vérifier la teneur en cation métallique que l'on peut lire sur l'étiquette. **On se référera pendant la séance aux données fournies en fin d'énoncé.**

1 - Etude de quelques indicateurs colorés

Travail à réaliser en binôme

a- Etude de l'influence du pH

Les indicateurs colorés utilisés pour la complexométrie ont souvent, en plus de leur capacité à complexer des cations métalliques, des propriétés acido-basiques. On se propose dans un premier temps d'étudier l'influence du pH sur la couleur d'un tel indicateur, lorsque celui-ci est seul en solution.

- ☞ Chaque binôme doit choisir l'un des indicateurs colorés fourni et en réaliser un nuancier (on pourra procéder par ajouts successifs d'acide et de base forte à une solution aqueuse contenant l'indicateur coloré étudié).

Q1. Tracer un diagramme en unité de pH sur lequel on indiquera les différentes couleurs prises par l'indicateur coloré. Comment expliquer ces changements de couleurs avec le pH ?

b- Etude de l'influence de la présence d'un cation métallique

Ces indicateurs ont pour propriété principale de pouvoir complexer des cations métalliques : cette complexation peut, dans certains cas, entraîner des changements de couleur. Il est donc important de connaître les couleurs que peuvent prendre ces indicateurs selon le cation métallique présent et le pH de la solution.

- ☞ Préparer environ 100 mL de solution d'indicateur coloré pour un nombre de valeurs de pH permettant de mettre en évidence toutes les couleurs prises par cet indicateur. Pour chacune de ces couleurs, observer l'influence de l'introduction de différents cations dans ces solutions (ne pas ajouter les cations dans les 100 mL : réaliser les mélanges dans des récipients annexes). Procéder ainsi pour tous les cations disponibles.

Q2. Condenser les résultats dans un tableau (cf. feuille de résultats), en indiquant l'indicateur étudié, la couleur de la solution de l'indicateur libre, de l'indicateur complexé et la valeur du pH.

Q3. Résumer les choix à faire lors de l'élaboration d'un protocole de dosage complexométrique d'un cation métallique suivi par colorimétrie.

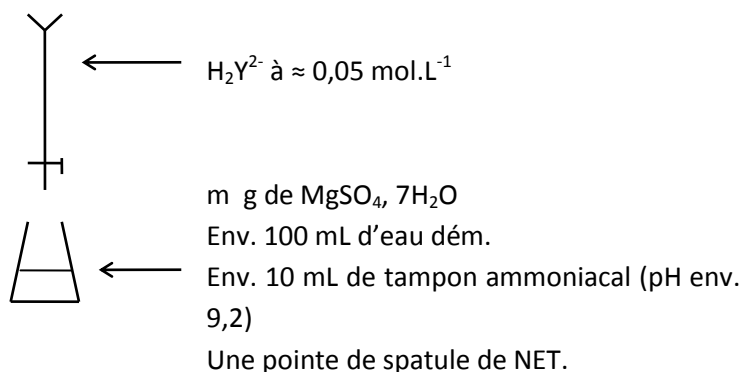
2 - Etalonnage d'une solution d'EDTA par le sulfate de magnésium**a- Etude théorique préalable**

On souhaite étalonner une solution d' H_2Y^{2-} par du sulfate de magnésium MgSO_4 .

Q4. Ecrire la réaction susceptible de se produire entre H_2Y^{2-} et Mg^{2+} . Calculer sa constante d'équilibre.

Q5. Pourquoi ne peut-on pas réaliser le dosage dans ces conditions ?

Pour éviter ce problème, l'étalonnage est réalisé en présence d'un tampon ammoniacal.

b- Etalonnage en milieu tamponné

* Titrage direct : en milieu tamponné pH ≈ 9 (pH < 11)

* Indicateur : NET introduit dès le départ en présence d'ions Mg^{2+} . Virage du rouge lie-de-vin au **bleu franc**

* Réaliser deux essais concordants (0,8 %).

Q6. Ecrire la réaction susceptible de se produire entre H_2Y^{2-} et Mg^{2+} en tenant compte de la présence du tampon ammoniacal. Calculer sa constante d'équilibre. Conclure sur l'intérêt de la solution tampon.

Q7. Calculer la masse d'étalon à peser.

Q8. Pourquoi ne travaille-t-on pas à un pH supérieur à 10 ?

Q9. Expliquer pourquoi le NET permet de détecter l'équivalence du dosage. Quels sont les changements de couleurs attendus ? A partir de quelle couleur est-on à l'équivalence ?

Q10. Exprimer puis calculer la concentration de la solution d'EDTA. Précision: 0,8%

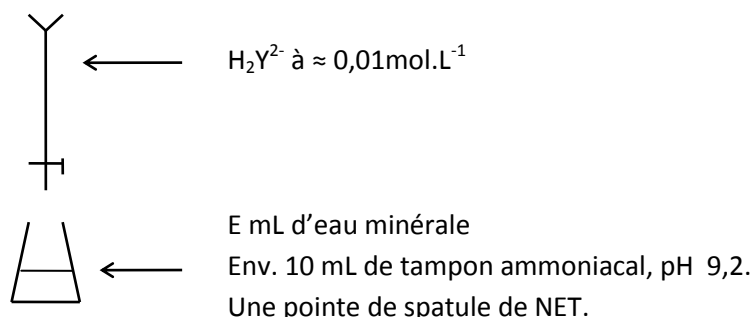
c- Etalonnage à différents pH

- ☞ La moitié du groupe effectuera de nouveau cet étalonnage **SANS** l'ajout du tampon ammoniacal.
- ☞ L'autre moitié du groupe effectuera de nouveau cet étalonnage **AVEC** l'ajout du tampon ammoniacal en ajoutant **2/3 gouttes de solution de soude concentrée** de manière à avoir un pH légèrement supérieur à 10.

Q11. Mesurer régulièrement le pH pendant le dosage. Observer et interpréter.

3. Etude d'une eau minérale

On effectuera le titrage direct d'une eau minérale par une solution d'EDTA, **préparée par dilution au 1/5^e de la solution préalablement étalonnée**. Le titrage sera effectué en milieu tampon ammoniacal et permettra de doser les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} de l'eau minérale.



Indicateur : NET mis dès le départ.

Précision : 1,5%.

Q12. Expliquer le principe du dosage, comparer les constantes de complexation des deux ions mis en jeu avec l'EDTA. Conclure sur la nature successive ou simultanée des deux réactions.

Q13. A l'aide de l'étiquette de la bouteille d'eau minérale fournie, calculer la concentration approximative en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . En déduire la prise d'essai E à prélever pour le dosage.

Q14. Exprimer et calculer la concentration en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} de l'eau minérale.

Q15. Vérifier les données de l'étiquette et calculer la dureté de cette eau. Indiquer comment est qualifiée une telle eau.

Q16. A quel pH se serait-on placé si l'on avait souhaité doser les ions Ca^{2+} uniquement ? L'indicateur coloré que vous avez étudié peut-il être alors utilisé pour ce dosage ?

ANNEXE

La dureté s'exprime couramment en degrés français (1° français = $0,1 \text{ mmol/L}^{-1}$ en ions Mg^{2+} et Ca^{2+}). Il existe également d'autres unités de dureté : le degré allemand et le degré anglais. (1° français = $0,56^\circ$ allemand = $0,70^\circ$ anglais). On considère qu'une eau est :

- douce : de 0 à 18°F
- mi-dure : de 18 à 30°F
- dure : + de 30°F

La dureté de l'eau résulte de son contact avec les formations rocheuses lors de son passage dans le sous-sol. Elle varie donc en fonction de la nature de celui-ci et de la région d'où provient l'eau.

DONNEES

$$\text{pK}_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10,8 \quad \text{pK}_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,2$$

Sulfate de magnésium heptahydraté $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $M=246,38 \text{ g.mol}^{-1}$

Constantes de formation globale ($\log \beta$ à 20°C)

Ions	Ag^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cr^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}
EDTA : Y^{4-}	7,3	8,7	10,7	8,6	7,8	13,8	14,3	16,3	18,6	18,8	16,5	16,5	21,8	18,0	16,1	25,1

EDTA		
DP	$\text{pK}_{\text{Ai}} = \{1 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,7 ; 6,4 ; 10,2\}$	
NET Noir Eriochro me T		OX Orangé de xylénol
DP		
DP	$\text{pK}_{\text{Ai}} = \{-1,8 ; -1,1 ; 0,8 ; 1,15 ; 2,6 ; 3,2 ; 6,0 ; 10,5 ; 12,6\}$	
PR Patton et Reeder		Murexid e
DP		
DP		

NOM :**Feuille de résultats TPG 23****1 - Etude de quelques indicateurs colorés**

IC étudié :

Envoyer à votre professeur le tableau suivant rempli, par mail (un tableau par binôme) :

Couleur de l'IC libre	<i>photo de l'IC libre dans la zone de pH précisée ci-dessous</i>	<i>photo de l'IC libre dans la zone de pH précisée ci-dessous</i>	...
Zone de pH	$[0 - pH_1]$	$[pH_1 - pH_2]$	...
Cation métallique 1	<i>photo de l'IC complexé au cation métallique dans la zone de pH précisée ci-dessus</i>	<i>photo de l'IC complexé au cation métallique dans la zone de pH précisée ci-dessus</i>	...
Cation métallique	...	...	...
Cation métallique n	...	...	...

2 - Etalonnage d'une solution d'EDTA par le sulfate de magnésium (précision 0,8%)**a- Etalonnage en milieu tamponné**

Essai 1	$m_1 =$	$V_1 =$	$C_1 =$
Essai 2	$m_2 =$	$V_2 =$	$C_2 =$
Essai 3 (si nécessaire)	$m_3 =$	$V_3 =$	$C_3 =$

$C_{EDTA} =$

b- Etalonnage à différents pH

pH =

Essai 4	$m_4 =$	$V_4 =$	$C_4 =$
---------	---------	---------	---------

3. Etude d'une eau minérale (précision 1,5 %)

E =

Ve =

$C_{Ca^{2+}+Mg^{2+}} =$