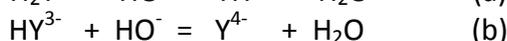
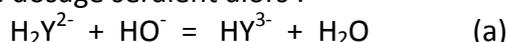


TPG 24 - Complexométrie 2 :
Dosage d'ions métalliques en solution par l'EDTA

Au cours de ce TP, on poursuivra l'étude de la complexométrie à travers la réalisation du dosage de deux solutions aqueuses d'ions métalliques: une solution d'ions nickel(II) et une solution d'ions cadmium(II). Les deux solutions seront titrées par une solution d'EDTA, préalablement étalonnée par pH-métrie, en présence d'indicateurs colorés adaptés.

1 - Etalonnage acido-basique d'une solution d'EDTA disodique à environ 0,05 mol.L⁻¹ par suivi pH-métrique
a- Principe

On pourrait réaliser un titrage simple par une solution de soude à 0,100 mol.L⁻¹ de concentration connue exactement. Les réactions de dosage seraient alors :



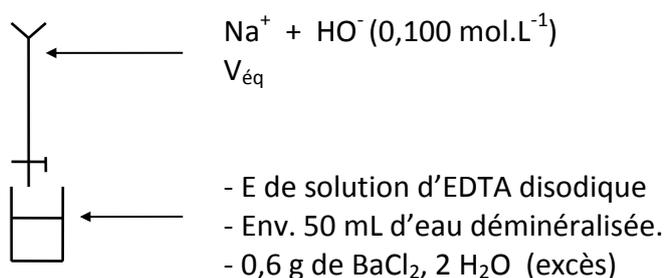
Q1. Calculer les constantes thermodynamiques de ces deux réactions. Sont-elles quantitatives? Sont-elles successives?

Q2. En annexe est fournie la simulation de ce dosage sur Dozzaqueux : observer et conclure.

Pour améliorer ce dosage, on l'effectue en présence d'un **excès** d'ions baryum(II), donnant avec l'EDTA un complexe stable selon l'équation :



Q3. Ecrire alors la nouvelle équation de dosage et calculer sa constante thermodynamique. En vous aidant de l'annexe, expliquer pourquoi ce dosage est mieux exploitable que le dosage direct sans BaCl₂.

b- Technique


☞ Tracer $\text{pH} = f(V_{\text{HO}^-})$

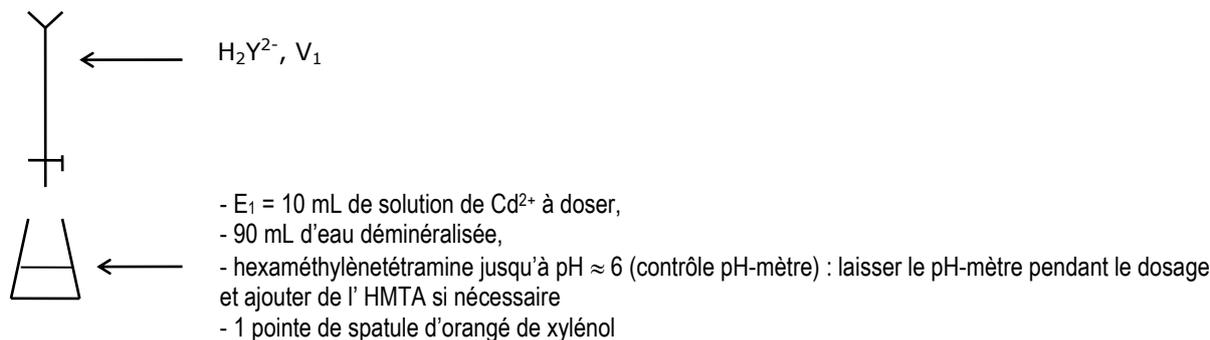
c- Questions

Q4. Connaissant approximativement la concentration de la solution d'EDTA, choisir un volume de prise d'essai E adéquat pour la réalisation de ce dosage.

Q5. Vérifier que les ions baryum ont bien été introduits en excès.

Q6. Exprimer et calculer la concentration de la solution d'EDTA. Précision : 1 %.

2 - Dosage de la solution d'ions Cd^{2+}

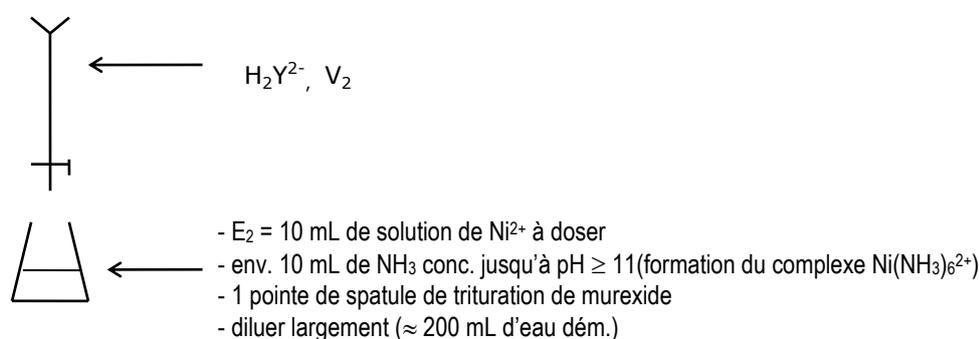


H_2Y^{2-} , V_1

- $E_1 = 10$ mL de solution de Cd^{2+} à doser,
- 90 mL d'eau déminéralisée,
- hexaméthylènetétramine jusqu'à $\text{pH} \approx 6$ (contrôle pH-mètre) : laisser le pH-mètre pendant le dosage et ajouter de l' HMTA si nécessaire
- 1 pointe de spatule d'orangé de xylénol

☞ Effectuer deux dosages concordants à 1%.

3 - Dosage de la solution d'ions Ni^{2+}



H_2Y^{2-} , V_2

- $E_2 = 10$ mL de solution de Ni^{2+} à doser
- env. 10 mL de NH_3 conc. jusqu'à $\text{pH} \geq 11$ (formation du complexe $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$)
- 1 pointe de spatule de trituration de murexide
- diluer largement (≈ 200 mL d'eau dém.)

☞ Effectuer deux dosages concordants à 1%.

Si la teinte du virage n'est pas assez nette, ajouter avant l'équivalence quelques mL de NH_3 conc. Le complexe NiY^{2-} se forme lentement, il faut donc ajouter la solution d'EDTA goutte à goutte au voisinage de l'équivalence. Ne pas chauffer car la murexide se décompose à la chaleur.

4- Résultats

Q7. Représenter la formule de la molécule d'hexaméthylènetétramine.

Q8. Comparer les constantes de complexation des deux ions avec l'EDTA. Aurait-on pu par cette méthode doser un mélange de ces deux ions ?

Q9. Pour chaque dosage : écrire l'équation de réaction et calculer sa constante thermodynamique d'équilibre ; justifier les conditions opératoires (en particulier l'ajout d'hexaméthylènetétramine ou d'ammoniac et le choix de l'indicateur coloré).

Q10. Etablir les relations littérales donnant les concentrations des différentes solutions et les calculer. Précision : 1 %

Données:Constantes d'acidité à 25 °C :

Couple	H_6Y^{2+} / H_5Y^+	H_5Y^+ / H_4Y	H_4Y / H_3Y^-	H_3Y^- / H_2Y^{2-}	H_2Y^{2-} / HY^{3-}	HY^{3-} / Y^{4-}	NH_4^+ / NH_3	A_{HMTA} / B_{HMTA}
pK_A	1,0	1,5	2,0	2,7	6,2	10,3	9,2	5,1

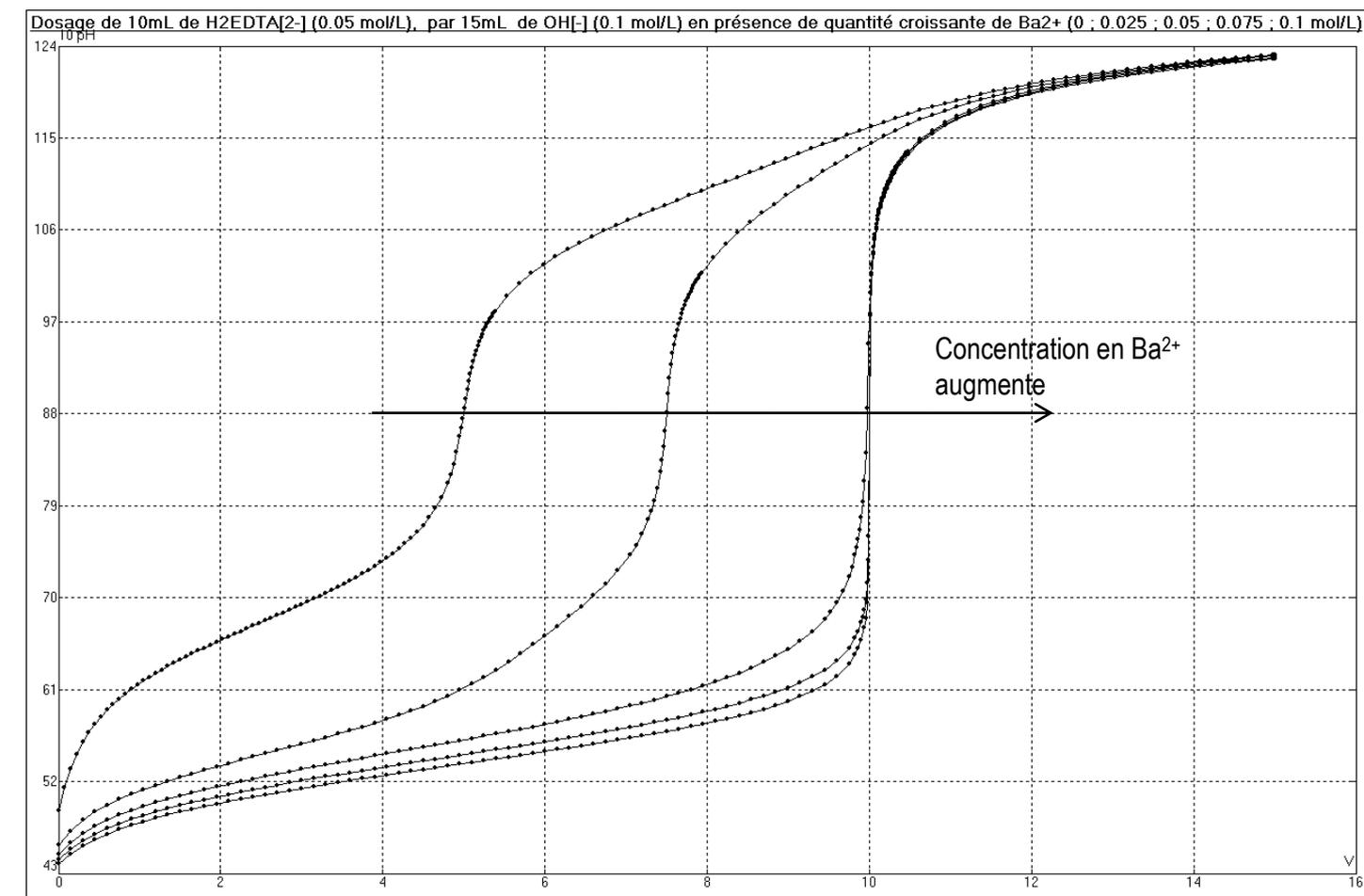
Constantes de formation globale (log K_f à 20°C)

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

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} = 8,2$$

Masses molaires

$$M(Ba) = 137,33 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(Cl) = 35,45 \text{ g.mol}^{-1}$$

ANNEXE**Document : simulation du dosage de l'EDTA par la soude en présence de quantités croissantes d'ions Ba^{2+}** 

NOM :**Feuille de résultats TPG 24****1 - Etalonnage pH-métrique de l'EDTA (précision : 1%)**

E =

 $V_{\text{éq}} =$ $C_{\text{EDTA}} =$ Joindre en annexe la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ **2 - Dosage de la solution d'ions Cd^{2+} (précision : 1%)** $V_1 =$ $V_1' =$ $\frac{e}{e} \text{Cd}^{2+} \frac{u}{u} =$ **3 - Dosage de la solution d'ions Ni^{2+} (précision : 1%)** $V_2 =$ $V_2' =$ $\frac{e}{e} \text{Ni}^{2+} \frac{u}{u} =$