

TPG 25 - Complexométrie 3 :
Dosage d'ions métalliques en solution par l'EDTA suivi par potentiométrie
Dosage en retour

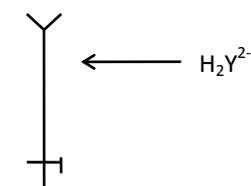
Au cours de ce TP, on complètera l'étude de la complexométrie à travers la réalisation de deux dosages de solutions d'ions métalliques : un titrage direct d'une solution d'ions fer(III) suivi par potentiométrie et un titrage en retour d'ions aluminium(III) suivi par colorimétrie. Les deux solutions seront titrées par une solution d'EDTA, préalablement étalonnée à l'aide de zinc métallique.

1 - Etalonnage d'une solution d'EDTA à environ 0,05 mol.L⁻¹ par du zinc RP (M = 65,37 g.mol⁻¹)

Le titrage est réalisé en milieu tampon ammoniacal (pH ≈ 10) : le zinc est tout d'abord dissout en ions Zn²⁺ par action de l'acide nitrique. L'indicateur coloré utilisé pour le dosage est le NET.

- Peser m g de zinc RP et le transvaser dans un bécher.
- Attaquer le zinc **sous la hotte** par une solution d'acide nitrique au ½ (env. 15 mL/g de Zn) jusqu'à dissolution totale.
- Porter à ébullition pour chasser les oxydes d'azote (NO, NO₂).
- Refroidir et transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de contenance U adaptée et compléter avec de l'eau déminéralisée.

Dosage :



←

- E mL de solution étalon d'ions Zn²⁺.
- Env. 50 mL d'eau dém.
- Env. 20 mL de tampon ammoniacal pH env. 10 ;
vérifier le pH.
- Une pointe de spatule de NET.

**Réaliser deux essais concordants à
0,8 %**

Q1. Ecrire les équations des réactions intervenant dans ce dosage et calculer leur constante thermodynamique d'équilibre.

Q2. Calculer la masse m de zinc à utiliser. Justifier notamment le choix des volumes U et E.

Q3. Exprimer et calculer la concentration de la solution d'EDTA. Précision : 0,8 %.

2 - Dosage de la solution d'ions Fe³⁺ à environ 0,05 mol.L⁻¹

Le suivi est effectué par potentiométrie.

- Dans un bécher, introduire : E = 10 mL de solution d'ions Fe³⁺, H₂O qsp 100 mL.
- Ajuster le pH au voisinage de 2 par addition ménagée d'une solution diluée d'ammoniac ou d'une solution diluée d'acide nitrique.
- Ajouter env. 1 mL d'une solution d'ions Fe²⁺ de concentration env. 0,1 mol.L⁻¹.

Plonger le couple d'électrodes dans le mélange et relever ΔE = f (V_{EDTA}).

Q4. Justifier la valeur du pH choisie.

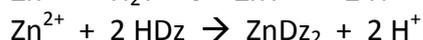
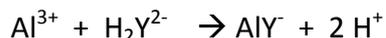
Q5. Montrer qu'il existe un couple oxydant-réducteur $[YFe]/Fe^{2+}$ dont le potentiel standard est donné par $E^{\circ}_1 = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \log_{10} \beta_{[YFe]}$. En déduire que la ddp ΔE relevée est un indicateur de la concentration en ions Fe^{3+} dans le milieu. Vérifier expérimentalement l'ordre de grandeur de E°_1 .

Q6. Exprimer et calculer la concentration en ions Fe^{3+} . Précision : 1%.

3- Dosage de la solution d'ions Al^{3+} à environ $0,09 \text{ mol.L}^{-1}$

A une solution d'ions Al^{3+} à pH = 4,5, on ajoute un **excès connu** de solution d'EDTA disodique. L'EDTA en excès est titré par une solution d'ions Zn^{2+} avec la dithizone comme indicateur coloré.

Réactions :



(dithizone) (dithizonate de zinc)

virage du vert au rouge.

Conditions :

- pH = 4,5 (acide éthanoïque + éthanoate d'ammonium).
- pour solubiliser la dithizone et le dithizonate de zinc, on utilise un mélange eau / éthanol.
- la dithizone doit être fraîchement préparée et conservée au réfrigérateur ; quand elle est oxydée le milieu n'est pas vert mais jaune-brun.

Ions gênants : tous ceux qui donnent des complexes avec l'EDTA à pH 4,5 ; tous ceux qui précipitent à ce pH ; tous ceux qui donnent des dithizonates à pH = 4,5.

Essai	Témoin
Zn ²⁺	Zn ²⁺
E = 5 mL de solution d'ions Al ³⁺ . E' = 25 mL de solution d'EDTA Env. 10 mL de solution tampon pH 4,5 Attendre 10 min. Ajouter 60 mL d'éthanol et env. 1 mL d'indicateur.	E'' = 25 mL de solution d'EDTA Env. 10 mL de solution tampon pH 4,5 Attendre 10 min. Ajouter 60 mL d'éthanol et env. 1 mL d'indicateur.
Titre jusqu'à virage du vert au rouge. On note V₁ le volume équivalent obtenu.	Titre jusqu'à virage du vert au rouge. On note V₂ le volume équivalent obtenu.

Q7. Ecrire les réactions se produisant lors du dosage du témoin. En déduire une relation entre C_{EDTA} , $C_{Zn^{2+}}$, E'' et V_2 .

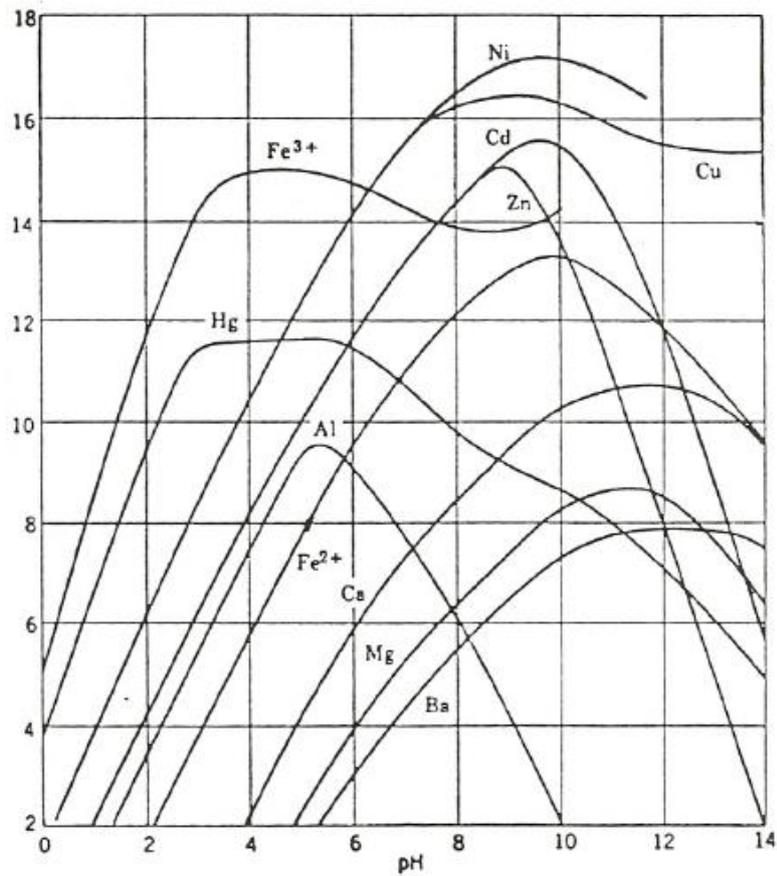
Q8. Comparer les constantes de complexation des deux ions (Zn^{2+} et Al^{3+}) avec l'EDTA. Que peut-on en déduire sur les réactions possibles lors de l'ajout de la solution de zinc(II)?

Q9. En fait, le complexe Al-EDTA n'est pas détruit lors de l'ajout de la solution de Zn^{2+} : proposer une explication.

Q10. Etablir la relation entre $C_{Al^{3+}}$, C_{EDTA} , E , E' , E'' , V_1 et V_2 .

Q11. Faire le calcul de la concentration en ions Al^{3+} . Précision : 1,5 %

ANNEXE : constantes conditionnelles de formation $\log(\beta'_1)$ en fonction du pH pour différents complexes métalliques



Potentiel standard du couple NO_2/NO : $E^\circ = 1,05 \text{ V}$ à 25°C

NOM :

Feuille de résultats TPG 25

1 - Etalonnage d'une solution d'EDTA (précision 0,8 %)

	m	U	E	V _{eq}	C _{EDTA}
Essai 1					
Essai 2					
Essai 3 (si nécessaire)					

$$C_{EDTA} =$$

2 - Dosage de la solution d'ions Fe³⁺ (précision 1%)V_{eq} =

$$\frac{e}{e} Fe^{3+} \frac{u}{u} =$$

3 - Dosage de la solution d'ions Al³⁺ (précision 1,5 %)

E	E'	E''	V ₁	V ₂

Expression littérale de [Al³⁺] :

$$\frac{e}{e} Al^{3+} \frac{u}{u} =$$