PC\* 2022/ 2023

Bellevue

**TP6  : Application analytique des complexes métalliques**

En solution aqueuse , la stabilité des complexes des cations métalliques avec des ligands comme l’ion Y4- ou l’éthylènediammine est mise à profit pour doser les solutions de ces cations .

|  |  |
| --- | --- |
| Y4- , tétraanion de l’acide éthylène diaminetétracétique (EDTA) | Ethylenediammine |
|  |  |

Deux exemples de dosage sont envisagés dans ce TP .

Première partie : détermination de la dureté d’une eau minérale

***Données***

**◈Le titre hydrotimétrique (°TH) ou**  dureté d’une eau est définie comme la concentration en ions alcalino-terreux dans cette eau (essentiellement Ca2+et Mg2+).Plus précisément en France on utilise le degré francais °f défini par : 1°f = 10-4mol/L , soit 4 milligrammes de [calcium](http://fr.wikipedia.org/wiki/Calcium) ou 2,4 milligrammes de [magnésium](http://fr.wikipedia.org/wiki/Magn%C3%A9sium) par litre d’[eau](http://fr.wikipedia.org/wiki/Eau).

Pour une eau de bonne qualité, **on préconise une dureté entre 8 et 15°f**. L'eau sera alors douce. Entre 15 et 30°f , on considère l'eau comme une eau moyennement dure. Au-dessus de 30°F, c'est une eau très dure.

L’inconvénient d’une eau tres dure est la formation de calcaire qui entartre les équipements domestiques et participe à la corrosion des canalisations .

 Masses molaires atomiques (gmol-1 ) Ca : 40 gmol-1 Mg : 24 g mol-1

**◈**Les constantes globales de formation des complexes CaY2- et MgY2-  vérifient respectivement Ca = 108,7 et Mg = 1010,7

**◈** L’acide éthylène diaminetétracétique (EDTA ou H4Y) est un tétraacide associé aux valeurs de pKa (à 298 K) suivantes :2 2,7 6,2 10,3

**◈**Le dosage des ions Ca2+ et Mg2+ par la solution d’EDTA est réalisé en milieu tamponné pH = 10,3 et en présence d’un indicateur coloré : le noir ériochrome ( NET) que l’on notera Ind.

Le NET présente des propriétés acido basiques et le diagramme de prédominance des espèces est le suivant :

Ind3- orange

HInd2- **bleu**

H2Ind-  rouge

H3Ind rouge

 3,9 6,4 11,5 pH

**◈** Le NET donne avec les ions Mg2+( resp Ca2+ )  un complexe MgInd- (resp.CaInd-) associés respectivement à des constantes de formation Mg’ =107,1  et Ca’ = 105,4

**◈**Le protocole expérimental préconisé est le suivant : A un volume V0 d’eau à doser , on ajoute un volume V0 de solution tampon pH = 10,3 et une pointe de spatule de NET . Bien homogénéiser . Ajouter sous agitation la solution titrante jusqu’à observer une coloration **bleue** ( *pas violette* …) .

***Partie expérimentale***

Procéder au dosage de 10 mL de chacune des deux eaux minérales fournies afin de vérifier les informations portées sur les étiquettes .

*►Bien observer l’évolution du milieu réactionnel afin d’interpréter le dosage .*

***Analyse du protocole :***

**Q1**. Pourquoi faut-il se placer en milieu tamponné ? Aurait-on pu utiliser une solution tampon pH = 12 ?

La solution tampon a été préparée à partir d’une solution d’ammoniaque de concentration C = 1 ,0 molL-1 et de chlorure d’ammonium NH4Cl solide .

Déterminer le volume V de la solution d’ammoniaque et la masse de chlorure d’ammonium utilisés pour préparer un litre de la solution tampon utilisée .

pKa ( NH4+ / NH3) = 9,2 M ( NH4Cl)= 53,5 gmol-1

**Q2**.Préciser la composition qualitative de la solution avant le dosage ( c’est-à-dire avant tout ajout de la solution d’EDTA) et en fin de dosage .

**Q3.**Déterminer les équations bilan des réactions permettant d’interpréter les phénomènes observés au cours du dosage .

A quelle condition sur les valeurs de complexe avec EDTA et ’(complexe avec NET) le dosage est-il possible ?

***Exploitation des résultats***

**Q4.**Evaluer pour chaque eau la concentration totale en ions Ca2+ et Mg2+ ; les incertitudes seront évaluées à l’aide de la méthode de Monte-Carlo.

Vérifier l’exactitude des informations portées sur les bouteilles d’eau minérales .

**Q5**. Déterminer la dureté de chacune des deux eaux minérales .

**Q6**. Une méthode permettant d’adoucir l’eau consiste à utiliser une résine cationique , quel est son principe ?

**Q7**. Sur l’emballage des lessives , la dose préconisée dépend de la dureté de l’eau : plus elle est dure, plus il faut ajouter de lessive et inversement.

Réaliser les expériences suivantes et proposer une interprétation .

Introduire dans 3 tubes à essais, environ 2mL d’eau savonneuse. Ajouter dans le

* Tube 1 : de l’acide chlorhydrique ;
* Tube 3 : une des 2 eau minérales

Deuxième partie : Détermination de la stoechiométrie du complexe Ni(II)-ethylènediamine , ***Ni(en)q2+***

La méthode retenue est la **méthode de Job**. Elle consiste à mesurer l’absorbance de solutions préparées en mélangeant des volumes variables de deux solutions de même concentration en ions nickel (II) et en éthylènediamine de façon à obtenir des solutions dont le volume total V0 est fixé .

***Partie expérimentale***

Vous disposez d’une solution aqueuse de sulfate de nickel (SNi ) et d’une solution aqueuse d’éthylène diamine (SL) , toutes les deux de concentration C0 = 0,4 molL-1 .

L’absorbance des solutions sera mesurée à  = 550 nm

►Proposer un protocole expérimental permettant de mettre en œuvre la méthode de Job .

***Exploitation des résultats expérimentaux***

***Indications****:*

On pose  ; VL  désignant le volume de solution SL utilisé pour réaliser une solution

On note  la constante globale de formation du complexe

On considèrera que seuls les ions nickel (II) et l’ion complexe peuvent absorber dans les conditions utilisées

La concentration en complexe sera notée C .

**Q8.**Pour chacune des solutions établir , à l’équilibre,la relation entre la concentration en ions nickel(II) et la concentration en ion complexe C .Même question pour la concentration en ligand .

En déduire l’expression de en fonction de C0 , X , q et C .

**Q9**.On cherche la valeur Xm de X qui rend maximale la concentration molaire en ions complexe, dans la solution. Pour cela différencier la relation obtenue à la question précédente de façon à obtenir une expression du type AdC + B dX . La condition « X maximale » peut alors se traduire par B = 0 . Montrer que la valeur de Xm est liée à q, indice de coordination, par la relation : 

**Q10.** Exprimer l’absorbance Ai  d’une solution .

*On introduit la grandeur Yi=Ai −(1−X)×A0 où A0 est l’absorbance de la solution SNi*

Monter que cette grandeur Yi est proportionnelle à la concentration molaire en ion complexe dans la solution, à l’équilibre.

Tracer la courbe Yi = f(X) et en déduire la valeur de q pour le complexe étudié.

 Préciser la géométrie du complexe ; est –il chiral ?