

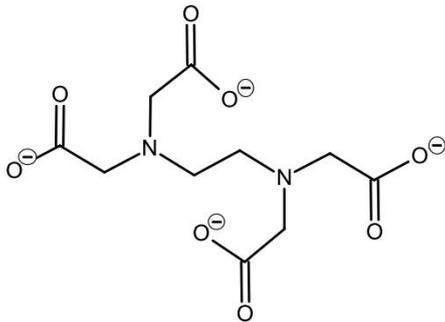
# TP COMPLEXOMETRIE

## D'après des retours concours 2022 & 2023

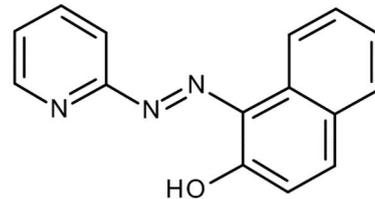
De très nombreux ions métalliques sont dosables par complexométrie, grâce à une réaction de complexation avec l'EDTA, noté  $Y^{4-}$  dans ce sujet. L'équivalence des dosages est décelée par une méthode colorimétrique, possible en présence de différents indicateurs colorés : le noir eriochrome T ou NET, noté  $HIn^{2-}$  dans ce sujet, l'orange de xylénol noté OX dans ce sujet ou encore le (pyridil-2-azo)-1-naphtol-2, noté PAN dans ce sujet. Ces dosages sont très sensibles au pH, et l'on utilise très fréquemment des solutions tampon pour ajuster le pH de façon optimale.

### Partie I théorique ( 40 minutes ) :

On donne les formules de l'EDTA sous sa forme  $Y^{4-}$  :



et du PAN ( jaune à l'état libre )



L'EDTA sous la forme  $H_4Y$  est un tétraacide de  $pK_A$  2,0 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3 . Il est commercialement disponible sous forme du sel disodique  $Na_2H_2Y_{(s)}$

L'EDTA forme avec les ions métalliques  $M^{2+}$  des complexes stables de la forme  $MY^{2-}$ , incolores.

PAN forme avec les métaux utilisés ici, des complexes rose/fushia  $M(PAN)^{2+}$

Les indicateurs colorés employés sont eux-mêmes sous des formes A/B variables selon le pH. Dans un souci de simplification nous n'étudierons pas le problème A/B lié aux indicateurs colorés.

- 1- Pour réaliser les réactions de complexation mentionnées ci-dessus, il convient de travailler en milieu tampon contrôlé. Rappeler ce qu'est une solution tampon ( définition et propriété ).
- 2- Proposer une méthode expérimentale pour obtenir 1 litre de solution tampon de  $pH = 5$ , de concentration totale  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  en acétate, à partir d'acide acétique liquide pur ( acide acétique glacial) et de soude solide. (  $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$  ,  $d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,04$  et  $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$  ). On précise que le  $pK_A$  du couple (  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  ) vaut 4,8 .
- 3- Le ligand  $Y^{4-}$  est un ligand hexadentate, alors que les ligands indicateurs colorés sont des ligands bidentates ou tridentates. Définir les termes hexadentate, bidentate, tridentate puis justifier ces propriétés en analysant les 2 structures fournies.
- 4- A  $pH=5$ , quelle est la forme majoritaire de l'EDTA? En déduire la réaction exacte de complexation d'un métal  $M^{2+}$  par l'EDTA dans ce domaine de pH. Calculer sa constante  $K_c$  en fonction de  $\beta$  , constante de formation du complexe  $MY^{2-}$ , et de certaines valeurs  $K_{Ai}$  de l'EDTA.

Les constantes  $\beta$  sont de l'ordre de  $10^{12}$  à  $10^{18}$  . On appelle constante apparente de complexation, la valeur de  $K_c / [H^+]^n$  où n est la stœchiométrie de  $H^+$  dans la réaction réelle de complexation.

- 5- Justifier cette appellation « constante apparente ». Calculer la valeur de cette constante apparente en fonction de  $\beta$ ,  $K_{Ai}$  au pH = 5 de travail. Conclure sur l'avancement de la réaction de complexation au pH de 5.
- 6- Soit un métal  $M^{2+}$  incolore en solution aqueuse, comme son complexe  $MY^{2-}$ . PAN libre est jaune, alors que le complexe  $M(PAN)^{2+}$  est rose. Préciser les couleurs dans les cas suivants :
  - a. d'une solution de  $M^{2+}$  ( en solution tampon 5 ) en présence d'une quantité très faible de PAN.
  - b. De la solution a. dans laquelle on introduit l'EDTA en défaut par rapport à  $M^{2+}$ . Justifier.
  - c. De la solution a. dans laquelle on introduit l'EDTA en excès par rapport à  $M^{2+}$ . Justifier.
- 7- Si à l'équivalence attendue du dosage, et au delà, la solution reste orange, que concluez-vous ?
- 8- A quelle(s) condition(s) sur les constantes de formation des complexes envisagés avec l'EDTA et l'indicateur coloré, la méthode colorimétrique sera valide ?

Ces conditions sont réunies dans le cas d'un dosage des ions plomb, à pH = 5, par de l'EDTA, en présence d'orange de xylénol ( OX ). Il faut étalonner une solution d'EDTA, de concentration environ égale à  $5.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

- 9- Proposer un protocole expérimental permettant l'étalonnage de cette solution. Vous disposez de nitrate de plomb (  $Pb(NO_3)_{2(s)}$ ,  $M= 331,21 \text{ g.mol}^{-1}$  ) et de toute verrerie et matériel souhaité.

## Partie II pratique : détermination de la concentration $C_{Zn}$ d'une solution de sulfate de zinc.

Vous disposez de 2 burettes. L'une sera remplie de la solution d'EDTA fournie. L'autre sera remplie de la solution de sulfate de cuivre fournie.

- 1- Une solution étalon de nitrate de plomb à  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  vous est fournie ( *Le jour du concours, il faut la fabriquer* ). Doser 5 mL de cette solution en présence de 10 mL de solution tampon de pH=5, et de quelques gouttes d'orange de xylénol, par la solution d'EDTA, tirée de la burette. Noter le volume équivalent  $V_{\text{ét}}$  de ce dosage.
- 2- Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire 20 mL de la solution de zinc de concentration inconnue à doser. Ajouter quelques mL de la solution de soude fournie (  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  ) jusqu'à l'apparition d'un léger précipité. Ajouter alors environ 20 mL de la solution tampon fournie : le précipité doit disparaître. Compléter à 100 mL avec une solution eau/éthanol à 40% d'éthanol. Soit  $S_0$  la solution obtenue.
- 3- Doser 10 mL de la solution  $S_0$ , en présence de quelques gouttes de l'indicateur coloré PAN, par la solution précédemment étalonnée d'EDTA, tirée de la burette. Doser jusqu'au changement de couleur stable, et ajouter encore 3 mL supplémentaire d'EDTA. Noter le volume  $V_1$  total ainsi ajouté d'EDTA. Soit  $S_1$  la solution dans le bécher de dosage.
- 4- Doser la solution  $S_1$  par la solution de sulfate de cuivre fournie, à  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  tirée de l'autre burette, jusqu'au changement de couleur stable. Ajouter alors encore 0,5 mL de solution de cuivre supplémentaire. Noter le volume  $V_2$  total ainsi ajouté de sulfate de cuivre. Soit  $S_2$  la solution dans le bécher de dosage.
- 5- Doser la solution  $S_2$  par la solution précédemment étalonnée d'EDTA. Doser jusqu'à l'équivalence. Noter le volume  $V_3$  d'EDTA ainsi ajouté.

## Questions

- 1- Déduire de  $V_{\text{ét}}$  la concentration de la solution d'EDTA . Calculer l'incertitude sur cette valeur grâce aux formules fournies .
- 2- Quelle est la différence notable entre les changements de couleurs observés lors des dosages effectués aux points 1, 3, 4 et 5 ? Interpréter.
- 3- Déduire des volumes  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  la concentration en zinc  $C_{\text{Zn}}$  de la solution inconnue fournie.

### Rappel sur les incertitudes

<u>Cas particulier d'une somme</u>	$z = x + y$	$\rightarrow u_c(z) = \sqrt{u^2(x) + u^2(y)}$
<u>Cas particulier d'une différence</u>	$z = x - y$	

<u>Cas particulier d'un produit</u>	$z = xy$	$\rightarrow u_c(z) = z \sqrt{\frac{u^2(x)}{x^2} + \frac{u^2(y)}{y^2}}$
<u>Cas particulier d'un quotient</u>	$z = \frac{x}{y}$	

Cas particulier de la multiplication par un nombre exact ( coeff stœchiométrique )  $y = A y_0 \rightarrow u(y) = A \cdot u(y_0)$

Le constructeur fournit, une "incertitude constructeur" ou la "**précision**", que l'on pourra noter  $\Delta \rightarrow u(x) = \frac{\Delta}{\sqrt{3}}$

Soit  $\Delta$  la précision digitale  $\rightarrow u(x) = \frac{\Delta}{2\sqrt{3}}$