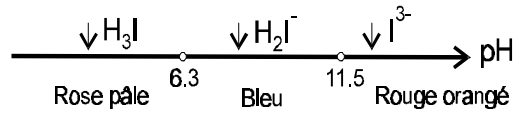


## V - Indicateurs de complexation.

- Exemple: Dosage de  $Mg^{2+}$  par  $Y^{4-}$  (pour  $MgY^{2-}$   $pK_D=8.6$ ) avec le Noir Eriochrome T (N.E.T.) comme indicateur.



◇ NET est un acide faible  $H_2I^-$ , c'est un indicateur d'acidité:

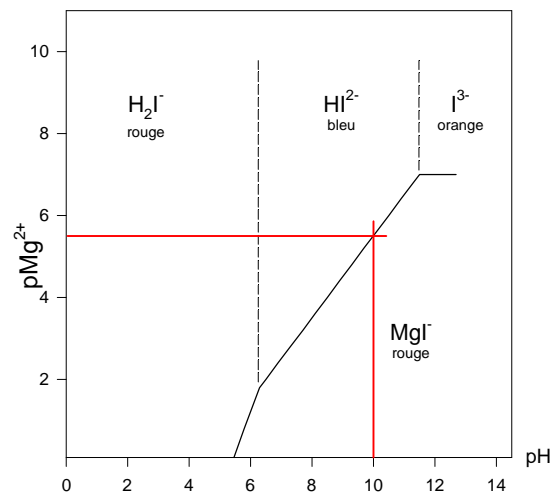
◇ NET est un agent complexant:  $Mg^{2+} + I^{3-} \rightleftharpoons MgI^-$  avec  $K_D = \frac{[Mg^{2+}] \cdot [I^{3-}]}{[MgI^-]}$  et  $pK_D=7.0$ .

On trace le diagramme de prépondérance  $pMg^{2+}=f(pH)$  ou  $pM=f(pH)$ .

\*  $pH > 11.5$   $[MgI^-] = [I^{3-}]$  pour  $pMg^{2+} = pK_D = 7.0$

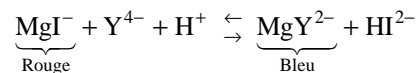
\*  $6.3 < pH < 11.5$   $Mg^{2+} + HI^{2-} \rightleftharpoons MgI^- + H^+$  avec  $K = \frac{[MgI^-] \cdot [H^+]}{[Mg^{2+}] \cdot [HI^{2-}]} = \frac{10^{-11.5}}{10^{-7}} = 10^{-4.5}$   
 donc  $[MgI^-] = [HI^{2-}]$  pour  $[Mg^{2+}] = [H^+] \cdot 10^{4.5}$  ou  $pMg^{2+} = pH - 4.5$

\*  $pH < 6.3$   $Mg^{2+} + H_2I^- \rightleftharpoons MgI^- + 2H^+$  avec  $K = \frac{[MgI^-] \cdot [H^+]^2}{[Mg^{2+}] \cdot [H_2I^-]} = \frac{10^{-17.8}}{10^{-7}} = 10^{-10.8}$   
 donc  $[MgI^-] = [H_2I^-]$  pour  $[Mg^{2+}] = [H^+]^2 \cdot 10^{10.8}$  ou  $pMg^{2+} = 2pH - 10.8$



Concentration en  $Mg^{2+}$  en fonction du pH en présence de l'indicateur NET

◇ Conclusion: A  $pH=10$ , le virage de l'indicateur se fait du rouge au bleu et la concentration en  $Mg^{2+}$  est  $10^{-5.5}$ .



Dosage:  $Mg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MgY^{2-}$   $pK_D = 8.6$  à  $pH = 10$   $pK'_D = 8.6 - 11 + pH = 7.6$

Il y a déplacement du complexe ( $pK'_{D(MgY)}=5.49$  à  $pH=10$ ):

$$K'_D = K_D \cdot f(pH) = K_D \cdot \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{10^{-11.5}} + \frac{[H^+]^2}{10^{-17.8}} \right\}, \text{ à } pH = 10 \quad K'_D = 32.6 K_D \quad \text{d'où} \quad pK'_D = pK_D - 1.51 = 5.49$$

- Lors d'un dosage complexométrique, le pH de la solution doit être :
  - ◇ Le plus basique possible pour que  $pK'_D$  soit le plus élevé possible (mais limitation par le pH de précipitation des hydroxydes),
  - ◇ tamponné pour que l'indicateur de virage change de couleur nettement.