

Chapitre IV ; Titrage complexométrique

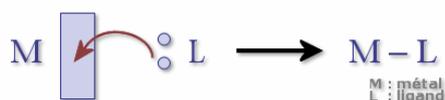
IV.1. Introduction

Le titrage complexométrique offre la possibilité de dosages volumétriques simples et rapides d'un très grand nombre d'ions métalliques par la formation de complexes. Une réaction formant un complexe peut être utilisée comme réaction de dosage, pourvu qu'elle remplisse les conditions que doit remplir une telle réaction, à savoir être **unique**, **totale** et **instantanée**. C'est grâce à l'introduction d'**agents chélatants** par G.Schwarzenbach dès 1945 que les titrages complexométriques se sont établis comme méthodes analytiques fiables.

IV.2. Définition d'un complexe

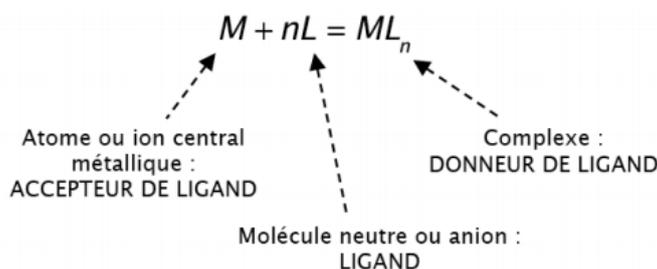
Un **complexe** est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation métallique central auquel sont liés par coordination des molécules neutres ou des anions appelés **ligands** ou **coordinats**. La formule du complexe est écrite entre crochets. Le complexe peut être neutre : $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, cationique : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^+$, ou anionique : $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Dans les deux derniers cas, il possède un contre-ion ; la formule du complexe comprend alors d'abord le cation, puis l'anion : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ ou $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

La **coordination** ou formation d'une liaison covalente dative est une **réaction acide base de Lewis**. L'atome ou l'ion métallique central, qui accepte les doublets est un **acide de Lewis**. Il possède des lacunes électroniques. Les ligands, qui donnent les doublets, sont des **bases de Lewis** ; ils possèdent donc des doublets libres disponibles.



IV.2.1. Les Ligands

Les ligands couramment utilisés pour effectuer le dosage des cations, doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaison avec l'ion central. Le nombre de liaisons qu'un cation peut former avec des donneurs d'électrons est son nombre de coordination. La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs, notamment : la nature du métal central et du ligand et de la composition du milieu (pH, solvant, ions étrangers, etc...).



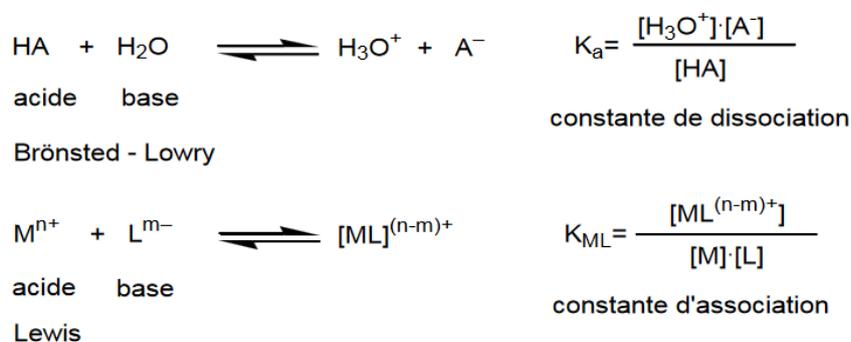
IV.3. Similarité entre les titrages potentiométriques et les titrages complexométriques

Au lieu de déterminer le pH, on détermine la concentration de métal non chélaté $[M^{n+}]$ ou pM. Un tel titrage permet soit de déterminer la concentration d'un métal dans un échantillon, soit de déterminer la constante de stabilité de ce métal avec un agent complexant. Comme dans un titrage d'un acide fort par une base forte, on observera une grande variation de la concentration du métal solvaté aux alentours du point d'équivalence. Cette variation sera d'autant plus grande que la stabilité du complexe est grande.

IV.4. Théorie de Lewis

Dans la **potentiométrie**, on utilise la constante de dissociation K_a ainsi que son logarithme négatif pKa. On parle d'acides forts qui possèdent un petit pKa et qui sont fortement dissociés en solution.

En **complexométrie**, on utilise la constante d'association K_{ML} ainsi que son logarithme négatif pM. On parle de complexes stables qui sont très associés en solution et dont les pM sont très grands.



Constantes de formation pour des complexes de l'EDTA

Cation	K_{MY}	$\log K_{MY}$	Cation	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag^+	2.1×10^7	7.32	Cu^{2+}	6.3×10^{18}	18.80
Mg^{2+}	4.9×10^8	8.69	Zn^{2+}	3.2×10^{16}	16.5
Ca^{2+}	5.0×10^{10}	10.70	Cd^{2+}	2.9×10^{16}	16.46
Sr^{2+}	4.3×10^8	8.63	Hg^{2+}	6.3×10^{21}	21.80
Ba^{2+}	5.8×10^7	7.76	Pb^{2+}	1.1×10^{18}	18.04
Mn^{2+}	6.2×10^{13}	13.79	Al^{3+}	1.3×10^{16}	16.13
Fe^{2+}	2.1×10^{14}	14.33	Fe^{3+}	1.3×10^{25}	25.1
Co^{2+}	2.0×10^{16}	16.31	V^{3+}	7.9×10^{25}	25.9
Ni^{2+}	4.2×10^{18}	18.62	Th^{4+}	1.6×10^{23}	23.2

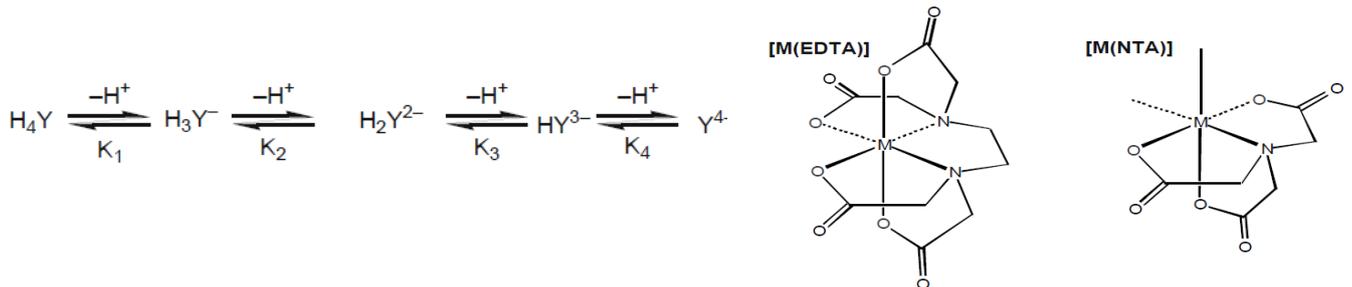
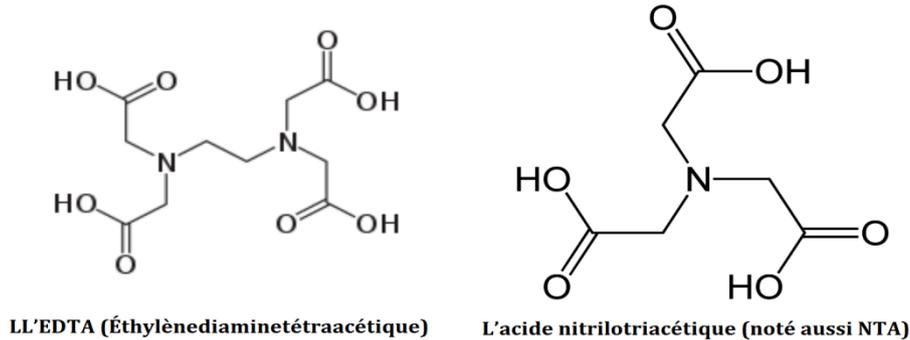
IV.5. Effet chélate

Certains ligands présentent plusieurs atomes donneurs susceptibles de former des liaisons avec un atome métallique. Ce sont des ligands polydents ou chélatants. Ces ligands, comme les ligands monodents, sont susceptibles de former des complexes avec les métaux de transition. Ceux-ci présentent une stabilité particulière vis à vis des complexes de ligands monodents.

L'avantage d'un ligand chélatant par rapport aux ligands monodentés est qu'en présence d'un métal (acide de Lewis), le complexe se forme le plus souvent en une seule étape et possède une stabilité accrue.

IV.5.1. Les acides amino-carboxyliques

Deux ligands chélatants amino-carboxyliques dominent la complexométrie: l'EDTA et le NTA (Acide nitrilotriacétique).



La forme totalement protonée de l'EDTA est généralement notée H_6Y^{2+} , la forme totalement déprotonée Y^{4-} . Les formes majoritaires sont respectivement selon les pH croissants : H_6Y^{2+} ; H_5Y^+ ; H_4Y ; H_3Y^- ; H_2Y^{2-} ; HY^{3-} ; Y^{4-} . Les pK sont respectivement de 0,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,66 ; 6,16 ; 10,24.

Cependant les espèces H_6Y^{2+} et H_5Y^+ n'existent, de manière significative, que pour des pH fortement acides; les titrages par $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ ne se font pas dans des milieux aussi acides.

V.6. Les équilibres en présence d'EDTA.

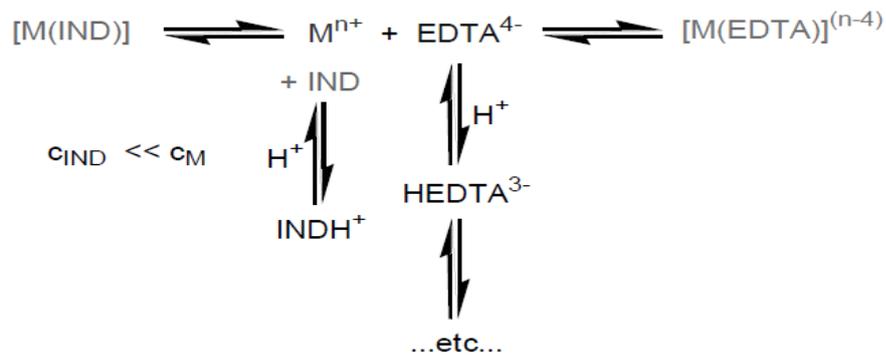
But: déterminer la quantité d'un métal (ou de plusieurs métaux) en solution.

Réactifs :

Acide libre H_4Y et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O}$ disponibles commercialement.

	
non soluble dans H_2O	Soluble dans H_2O
adjonction d'une base	(pH = 4-5)

V.7. Indicateurs complexométriques. Ces indicateurs (IND) possèdent une couleur différente s'ils sont liés au métal ou s'ils sont libres. Il faut noter que la couleur de l'IND varie aussi parfois en fonction du pH.



Principe: A l'aide d'une burette, on ajoute l'agent complexant (EDTA ou NTA abrégé L) à une solution tamponnée contenant le cation métallique et un indicateur.

Le principe de détection est basé sur le fait que la constante de formation $K_{M(\text{IND})}$ est nettement moins élevée que celle du complexe K_{ML} .

En début de titration, il se forme un complexe $[M(\text{IND})]$, mais puisque $C_M \gg C_{\text{IND}}$, il reste encore du métal solvaté. Le tout est bien entendu en équilibre.

Lors d'adjonction de l'agent complexant L, il se forme un **complexe très stable** $[ML]$, ce qui déplace l'équilibre vers ce dernier.

Aussi longtemps qu'il y a du métal libre en solution, tout l'indicateur est complexé. Dès que tout le métal est complexé par l'agent chélatant, l'indicateur se trouve libre en solution et change de couleur.

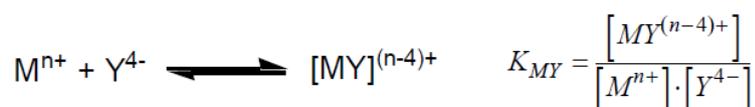
IV.6.1. Calcul d'une courbe de titrage M + EDTA

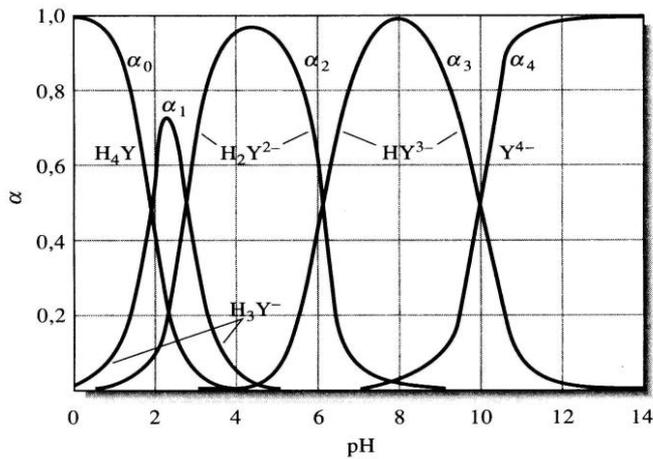
Le calcul d'une courbe de titrage complexométrique est très similaire au calcul d'une courbe de titrage d'un acide fort par une base forte. Le calcul se fait en cinq étapes:

- pM avant l'addition d'agent complexant.
- pM avant le point d'équivalence.
- pM au point d'équivalence.
- pM au-delà du point d'équivalence.
- pM après l'addition de deux équivalents d'agent complexant.

V.7. Problème de pH

Lors d'un titrage complexométrique, la complexation de l'EDTA par un métal libère des protons. Il est très important de travailler en solution tamponnée de manière à maintenir le pH constant. Dans le cas contraire, la diminution du pH a pour conséquence de diminuer $[Y]^{4-}$, ce qui complique énormément les calculs.





Valeurs de α_4 pour l'EDTA à diverses valeurs de pH

pH	α_4	pH	α_4
2.0	3.7×10^{-14}	8.0	5.4×10^{-3}
3.0	2.5×10^{-11}	9.0	5.2×10^{-2}
4.0	3.6×10^{-9}	10.0	3.5×10^{-1}
5.0	3.5×10^{-7}	11.0	8.5×10^{-1}
6.0	2.2×10^{-5}	12.0	9.8×10^{-1}
7.0	4.8×10^{-4}		

Seul 4×10^{-12} % de l'EDTA existe sous la forme Y⁴⁻ pour un pH de 2.00

$\alpha_4 = [Y^{4-}] / C_T$ C_T est la concentration molaire de EDTA non complexé

$$C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

Il apparaît donc que plus le pH du milieu de réaction est alcalin (c'est à dire que plus l'EDTA est déplacé vers la forme Y⁴⁻ selon la réaction $H_2Y^{2-} + 2OH^- \rightarrow Y^{4-} + 2H_2O$) plus on favorise la formation des complexes MYⁿ⁻⁴. Cependant à pH alcalin certains cations précipitent sous forme d'hydroxyde très insolubles et échappent ainsi à la complexation par l'EDTA.

Exemple :

Pour doser sélectivement Mg²⁺ et/ou Ca²⁺ par l'EDTA : les propriétés complexantes de l'EDTA ne sont pas, a priori, spécifiques ni de Ca²⁺ ni de Mg²⁺. Cependant un certains nombre d'artifices et l'utilisation d'indicateurs colorés de cations métalliques conduisent à des protocoles de dosage simples et sélectifs de Mg²⁺ et/ou de Ca²⁺.

- Pour des dosages classiques, on considère que les réactions de complexation de Mg²⁺ et Ca²⁺ avec l'EDTA sont totales au delà de pH=10. Les constantes de formation sont supérieures à 10⁸ et le pH de 10 déplace largement l'EDTA vers la forme Y⁴⁻.
- Les ions CN⁻ forment des complexes beaucoup plus stables que l'EDTA avec de nombreux cations comme Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺... et pas avec Ca²⁺, ni avec Mg²⁺, ni avec Pb²⁺, ni avec Mn²⁺. Ainsi par l'ajout d'ions CN⁻ on peut masquer des cations interférents à l'EDTA pour doser spécifiquement Mg²⁺ et/ou Ca²⁺.
- vers pH=13, la plupart des cations (pas Ca²⁺), et en particulier Mg²⁺, précipitent sous forme d'hydroxydes très très stables et échappent ainsi à l'EDTA. $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$ à pH=13.
- L'indicateur de fin de réaction de Patton et Reeder (PR) est utilisable à pH13 pour visualiser l'équivalence EDTA/Ca²⁺. PR complexe le Ca²⁺ à pH 13 de façon moins stable que l'EDTA. PR libre est bleu, PR complexé est rouge-vin.
- L'indicateur de fin de réaction Noir ériochrome T (NET) est utilisable à pH=10 pour visualiser l'équivalence EDTA/Mg²⁺. NET complexe le Mg²⁺ à pH=10 de façon moins stable que l'EDTA. NET

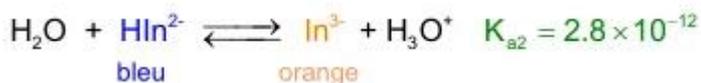
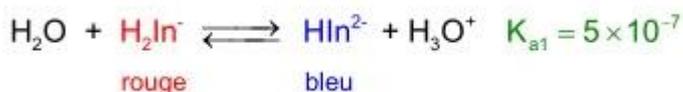
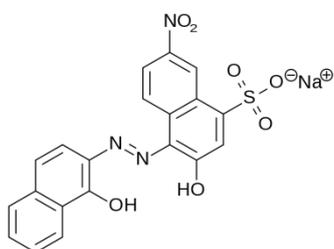
libre est bleu, NET complexé est rouge-vin. NET complexe très mal Ca^{2+} . A $\text{pH}=10$, les complexes EDTA Ca^{2+} sont plus stables que les complexes EDTA Mg^{2+} . Attention, le NET est bloqué par Cu^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} (complexe très fortement et libère mal le cation).

IV.8. Les indicateurs employés dans les titrages par l'EDTA

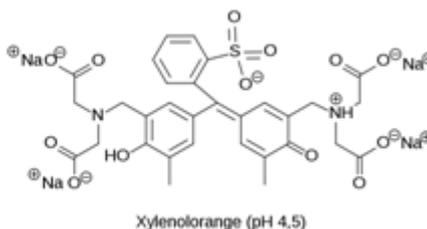
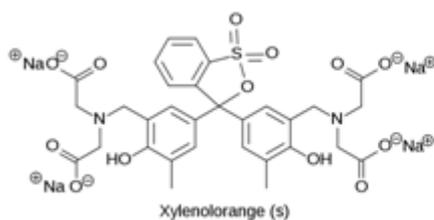
En général, les indicateurs utilisés sont des colorants organiques, qui forment des chélates colorés avec les ions métalliques dans un domaine de pM qui est caractéristique du cation et de l'indicateur. Les complexes formés sont fortement colorés et détectables visuellement à des concentrations de 10^{-6} à 10^{-7} M.

Exemple:

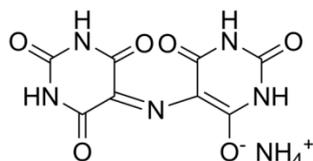
- **Noir d'ériochrome T** pour le calcium, magnésium, zinc et l'aluminium



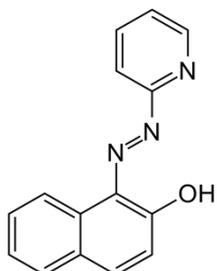
- **Orange de xylénol** : pour le gallium, l'indium et le scandium



- **Murexide** : Complémentaire au **noir d'ériochrome T** utilisé pour le calcium Ca^{2+} (complexe rouge) et aussi Cu^{2+} (complexe orange) et Ni^{2+} et Co^{2+} (complexes jaunes)),



- **Le PAN (α -pyridyl- β -azonaphtol)** : Forme des complexes rouges avec Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} . Peut être utilisé à un $\text{pH} \leq 6$.



IV.9. Les différents types de titrages complexométriques

a. Titration directe

Méthode la plus simple

Il existe **40 éléments** qui peuvent être titrés directement en présence d'un indicateur approprié.

Tampons utilisés

Pour Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} on utilise $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Pour Mn^{2+} , Pb^{2+} , In^{3+} on utilise le tartrate ou le citrate.

Ne s'applique pas à tous les éléments:

- ✓ il n'existe pas de bon indicateur.
- ✓ la réaction d'échange de ligands est trop lente.

b. Titration en retour

Cette méthode est adaptée pour les cations qui forment des complexes stables avec l'EDTA mais pour lesquels il n'existe pas d'indicateur approprié, ou que la réaction de complexation est trop lente ou que le système n'est pas soluble.

Méthode:

Un excès connu d'une solution d'EDTA est ajouté à l'analyte. Lorsque la réaction est terminée, l'excès d'EDTA est titré en retour avec une solution de Mg^{2+} ou de Zn^{2+} en utilisant ERIO-T comme indicateur.

c. Titration par substitution

Pour autant que le métal à titrer forme des complexes très stables, on peut utiliser $[\text{Mg}(\text{EDTA})]^{2-}$ comme source d'EDTA. La condition est bien entendue que le complexe $[\text{M}(\text{EDTA})]^{(n-4)+}$ doit être beaucoup **plus stable** que $[\text{Mg}(\text{EDTA})]^{2-}$ et que la **cinétique** de substitution soit assez rapide.

Méthode:

On ajoute un excès non mesuré de $[\text{Mg}(\text{EDTA})]^{2-}$ à un analyte contenant Mn^{2+} . Le Mg^{2+} libéré est ensuite titré avec une solution étalon d'EDTA avec ERIO-T comme indicateur.