

Chimie Analytique I: Chapitre 10

Introduction aux titrages complexométriques

10.1 Préambule

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.

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.

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.

10.2 Théorie de Lewis

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

En compléxométrie, 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 grand.



acide base

Brönsted - Lowry



acide base

Lewis

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

constante de dissociation

$$K_{\text{ML}} = \frac{[\text{ML}^{(n-m)+}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]}$$

constante d'association

10.3 Les acides aminocarboxyliques

Deux ligands chélatants aminocarboxyliques dominent la complexométrie: l'EDTA et le NTA.

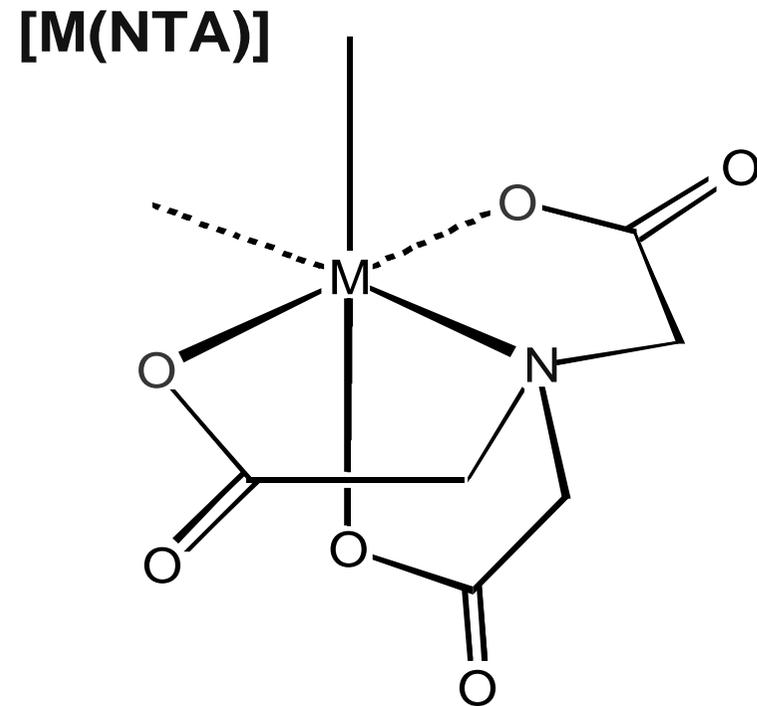
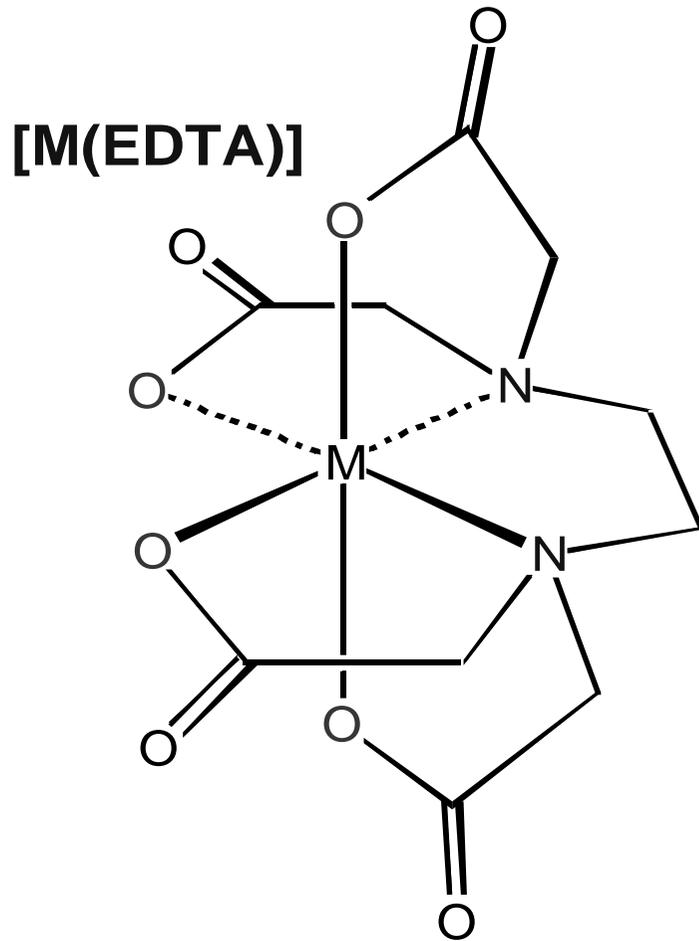
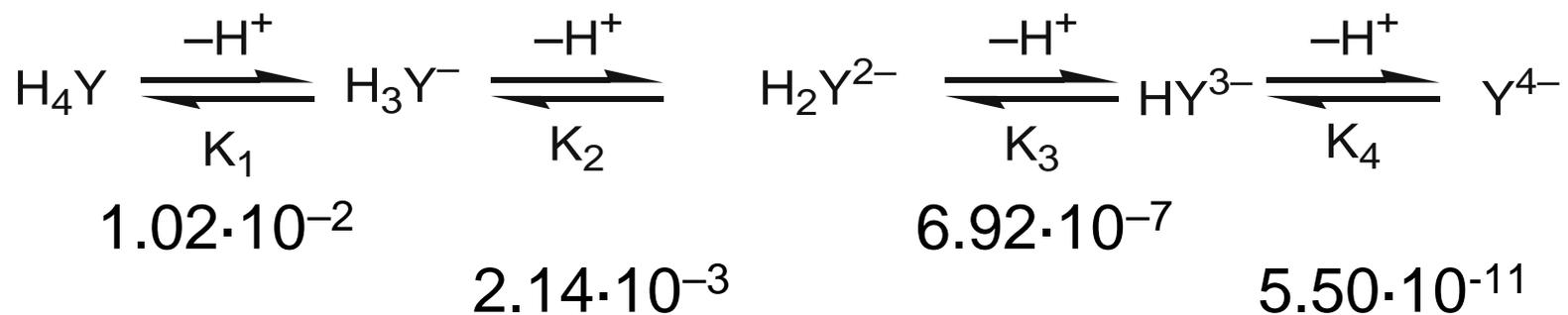
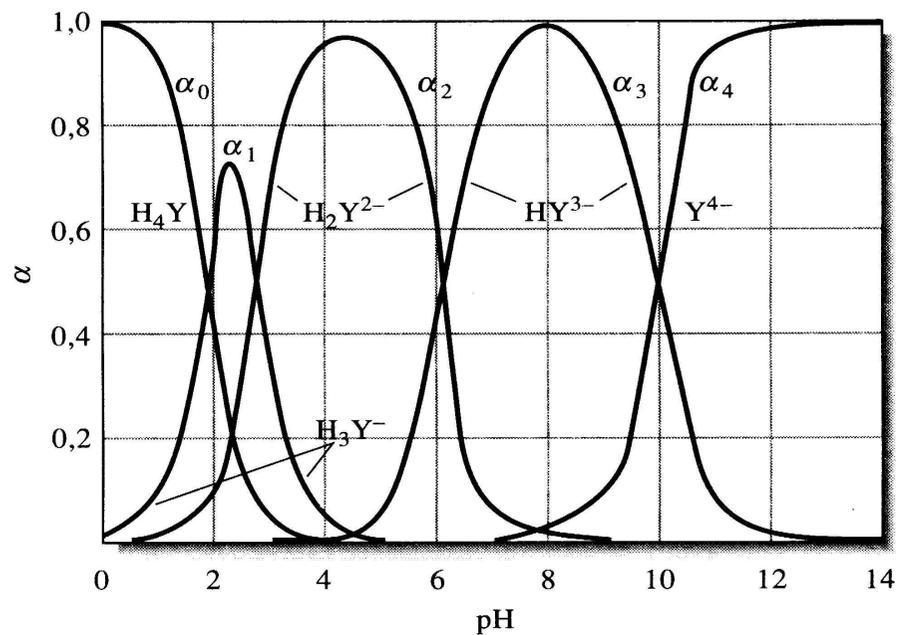


Figure 14-2
Composition des solutions d'EDTA
en fonction du pH.



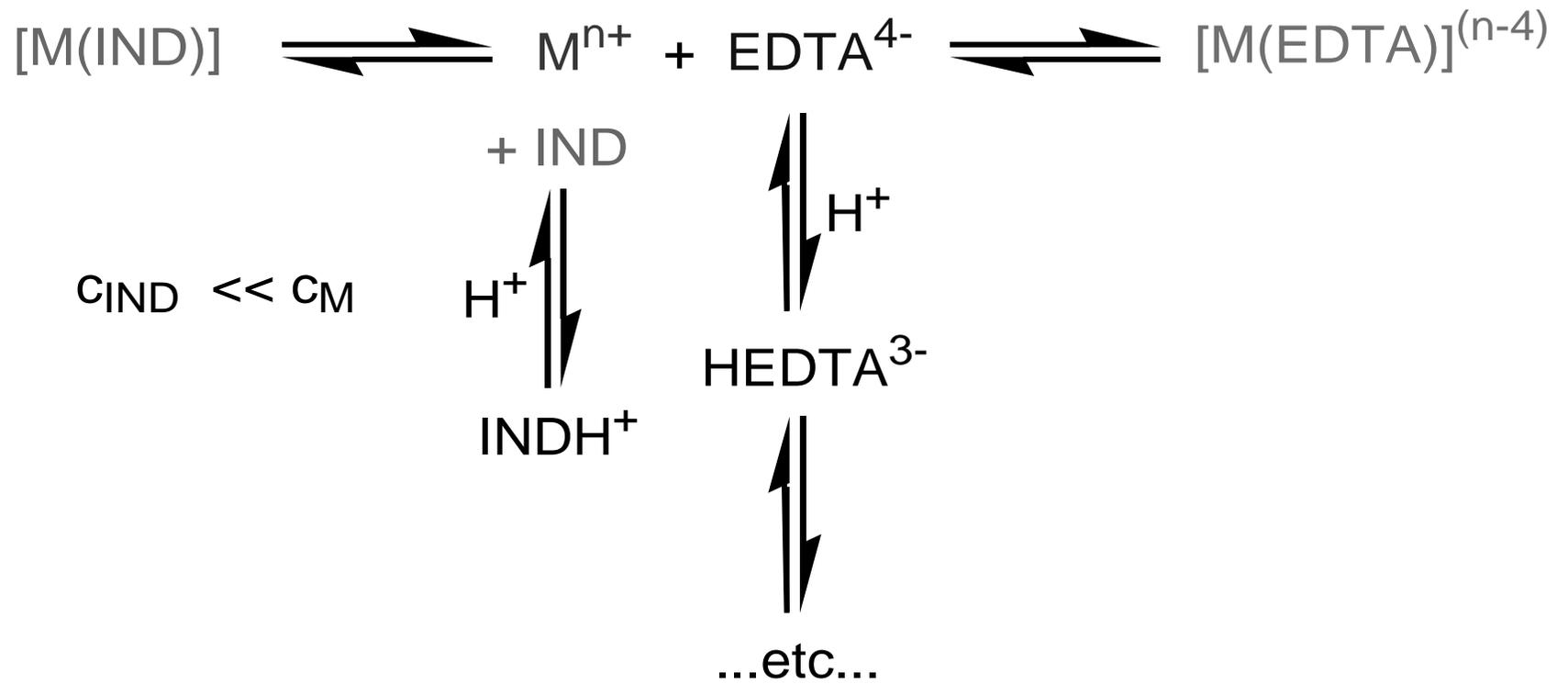
10.4 Les équilibres en présence d'EDTA.

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

Il existe des électrodes spécifiques pour un métal.

De plus, l'électrode de mercure peut être rendue sensible aux ions EDTA.

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 $K_{M(IND)}$ $M(IND)$ est nettement moins élevée que celle du complexe $[ML]$ K_{ML} .

En début de titration, il se forme un complexe $[M(IND)]$, mais puisque $c_M \gg c_{IND}$, 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** $[ML]$ (soluble), 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.

10.5 Calcul d'une courbe de titrage M + EDTA

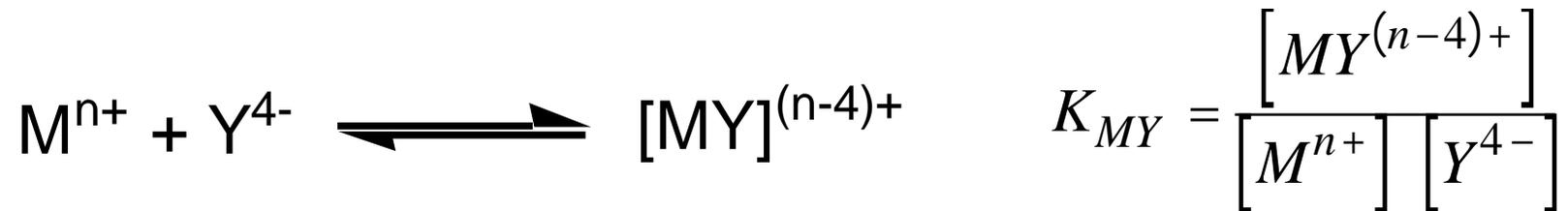
Le calcul d'une courbe de titrage complexométrique est très similaire au calcul d'une courbe de titrage d'un acide fort par une base forte. Le calcul se fait en cinq étapes:

- i) pM avant l'addition d'agent complexant.
- ii) pM avant le point d'équivalence.
- iii) pM au point d'équivalence.
- iv) pM au-delà du point d'équivalence.
- v) pM après l'addition de deux équivalents d'agent complexant.

10.5.1 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.



Comment calculer $[Y]^{4-}$ dans une solution tamponnée?

On introduit des constantes de formation conditionnelles K'_{MY} qui sont indépendantes du pH.

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{c_T} \quad \text{ssi} \quad [Y^{4-}] = \alpha_4 c_T$$

c_T est la concentration molaire totale (molarité analytique)
d'EDTA **non complexé**

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

La constante de formation K_{MY} devient:
$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] c_T \alpha_4}$$

La constante de formation conditionnelle K'_{MY} est définie:

$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] c_T}$$

L'utilisation de la constante de formation conditionnelle simplifiée le calcul car c_T est donné par la stoechiométrie, alors que Y^{4-} est difficile à calculer.

10.5.2 Illustration

Calculer α_4 et la fraction molaire en Y^{4-} dans une solution d'EDTA tamponnée à pH = 10.20.

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$K_1 = 1.02 \cdot 10^{-2}; K_2 = 2.14 \cdot 10^{-3}; K_3 = 6.92 \cdot 10^{-7}; K_4 = 5.50 \cdot 10^{-11}$$

$$[H^+] = 10^{-10.20} = 6.31 \cdot 10^{-11} M$$

$$\alpha_4 = \frac{8.31 \cdot 10^{-22}}{1.78 \cdot 10^{-21}} = 0.466$$

TABLEAU 14-2
Valeurs de α_4 pour l'EDTA à diverses valeurs de pH

pH	α_4	pH	α_4
2,0	$3,7 \times 10^{-14}$	7,0	$4,8 \times 10^{-4}$
3,0	$2,5 \times 10^{-11}$	8,0	$5,4 \times 10^{-3}$
4,0	$3,6 \times 10^{-9}$	9,0	$5,2 \times 10^{-2}$
5,0	$3,5 \times 10^{-7}$	10,0	$3,5 \times 10^{-1}$
6,0	$2,2 \times 10^{-5}$	11,0	$8,5 \times 10^{-1}$
		12,0	$9,8 \times 10^{-1}$

Spreadsheet to calculate α_4 for EDTA:

EDTA alpha.xls

10.5.3 Exemple

Calculez la courbe de titrage pM ($M = \text{Ca}^{2+}$) = f(EDTA) de 50mL Ca^{2+} 0.0050M par l'EDTA 0.0100M dans une solution tamponnée à pH = 10.0.

(Tableau 14-2; $K_{\text{CaY}} = 5 \cdot 10^{10}$, $\alpha_4 = 3.5 \cdot 10^{-1}$)

0) calcul de K'_{CaY} $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$

$$K'_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] c_T} = \alpha_4 K_{\text{CaY}}$$

$$K'_{\text{CaY}} = 0.35 \cdot 5 \cdot 10^{10} = 1.75 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}$$

i) pM avant l'adjonction d'agent complexant:

$$\text{pM} = -\log 5 \cdot 10^{-3} = 2.30$$

ii) Avant le point d'équivalence (10 ml d'EDTA 0.01M ajoutés), la concentration d'équilibre de Ca^{2+} est égale à la somme des contributions de l'excès de cation non titré et de la dissociation du complexe.

Puisque la constante de formation $K_{CaY} > 10^{10}$, l'EDTA réagit quantitativement avec l'excès de Ca^{2+} présent. La dissociation du complexe $[CaY]^{2-}$ donne du Ca^{2+} et un équivalent de $H_n Y^{(n-4)-}$. **Cette dissociation est négligeable!**

$$[Ca^{2+}]_{libéré} = c_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{50 \cdot 0.0050 - 10 \cdot 0.0100}{60} + c_T = 2.50 \cdot 10^{-3} M$$

$$pCa = -\log(2.50 \cdot 10^{-3}) = 2.60$$

Comme dans le cas d'un titrage acide-base, on peut introduire une variable indépendante des concentrations de l'analyte et du titrant:

$$a = \frac{c_T + [CaY^{2-}]}{c_{Ca^{2+}}}$$

c_T est la molarité analytique de l'EDTA non complexé au Ca^{2+}

iii) au point d'équivalence $a = 1$.

molarité analytique de complexe CaY^{2-}

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{50 \cdot 0.0050}{50 + 25} = 3.33 \cdot 10^{-3} M$$

La seule source de Ca^{2+} est la dissociation du complexe; dès lors

$$[Ca^{2+}]_{libéré} = c_T$$

$$[CaY^{2-}] = c_{CaY^{2-}} - [Ca^{2+}]_{libéré} = 0.0033M$$

La molarité d'espèce CaY^{2-} est égale à la molarité analytique!

$$K'_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] c_T} = \frac{0.0033}{[Ca^{2+}]^2} = 1.75 \cdot 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{0.0033}{1.75 \cdot 10^{10}}} = 4.36 \cdot 10^{-7} M$$

$$pCa = 6.36$$

iv) Après le point d'équivalence, les concentrations analytiques de CaY^{2-} et d'EDTA s'obtiennent directement à partir des données stoechiométriques.

Pour une adjonction de 35 ml d'EDTA 0.010M,

$$c_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{50 \cdot 0.0050}{50 + 35} = 2.94 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{35 \cdot 0.0100 - 50 \cdot 0.0050}{50 + 35} = 1.18 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = 2.94 \cdot 10^{-3} \text{ M} - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{libéré}} \quad 2.94 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$c_T = 1.18 \cdot 10^{-3} \text{ M} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{libéré}} \quad 1.18 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

On peut remplacer ces valeurs de molarité d'espèces dans la constante de formation conditionnelle:

$$K'_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] c_T} = \frac{2.94 \cdot 10^{-3}}{[Ca^{2+}] 1.18 \cdot 10^{-3}} = 1.75 \cdot 10^{10}$$

Et isoler l'inconnue $[Ca^{2+}]$

$$[Ca^{2+}] = \frac{2.94 \cdot 10^{-3}}{1.18 \cdot 10^{-3} \cdot 1.75 \cdot 10^{10}} = 1.42 \cdot 10^{-10} M$$

$$pCa = 9.85$$

v) après adjonction de 2 équivalents ($a = 2$) d'agent complexant (c-à-d 50 ml 0.01M EDTA).

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{50 \cdot 0.005}{50 + 50} = [CaY^{2-}]$$

$$c_{EDTA} = \frac{50 \cdot 0.0100 - 50 \cdot 0.0050}{50 + 50} = c_T = [CaY^{2-}]$$

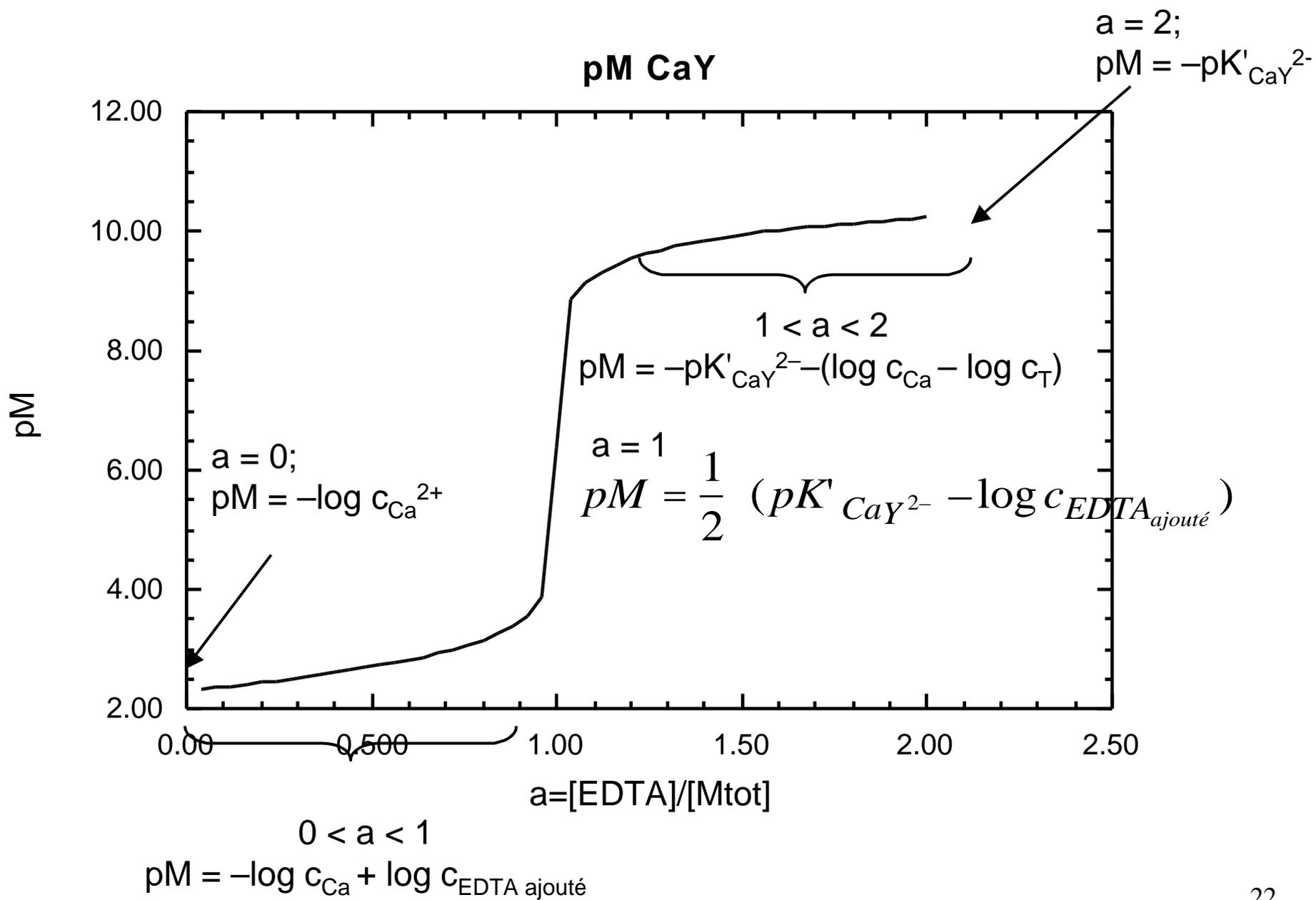
$$K'_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][CaY^{2-}]}$$

ssi

$$[Ca^{2+}] = \frac{1}{K'_{CaY^{2-}}}$$

$$pCa = -pK'_{CaY^{2-}}$$

Lorsque $a = 2$, pCa est égal au logarithme de la constante de formation conditionnelle.



Spreadsheet to calculate titration curve for 50.00 mL
0.00500M Ca²⁺ with 0.01M EDTA at pH 10.00:

CaEDTA tiration.xls

10.6 Observations

Le pH influence la constante de formation conditionnelle:

pH acide

ssi α_4 diminue

ssi K'_{MY} diminue ($K'_{MY} = \alpha_4 \cdot K_{MY}$)

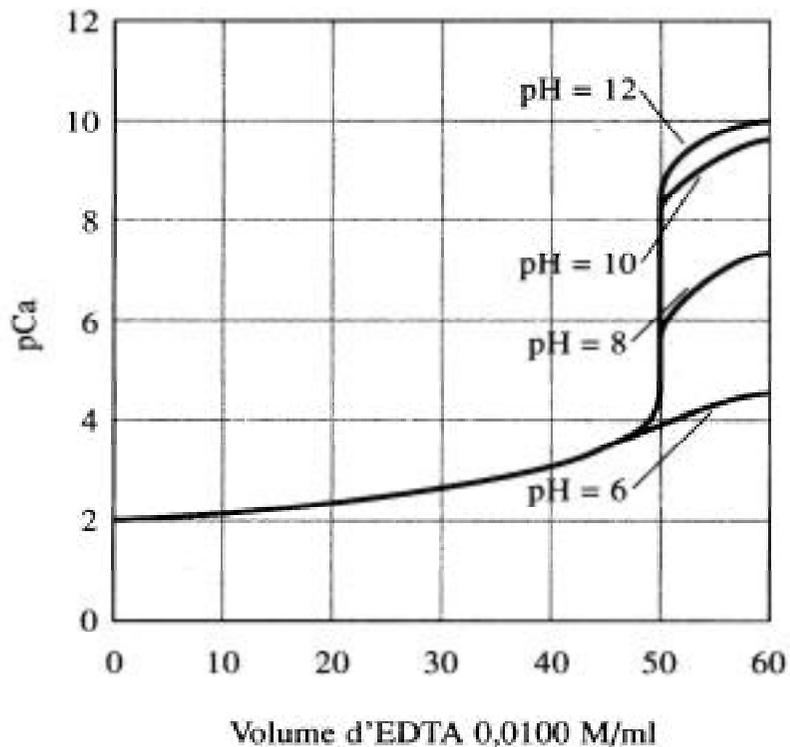
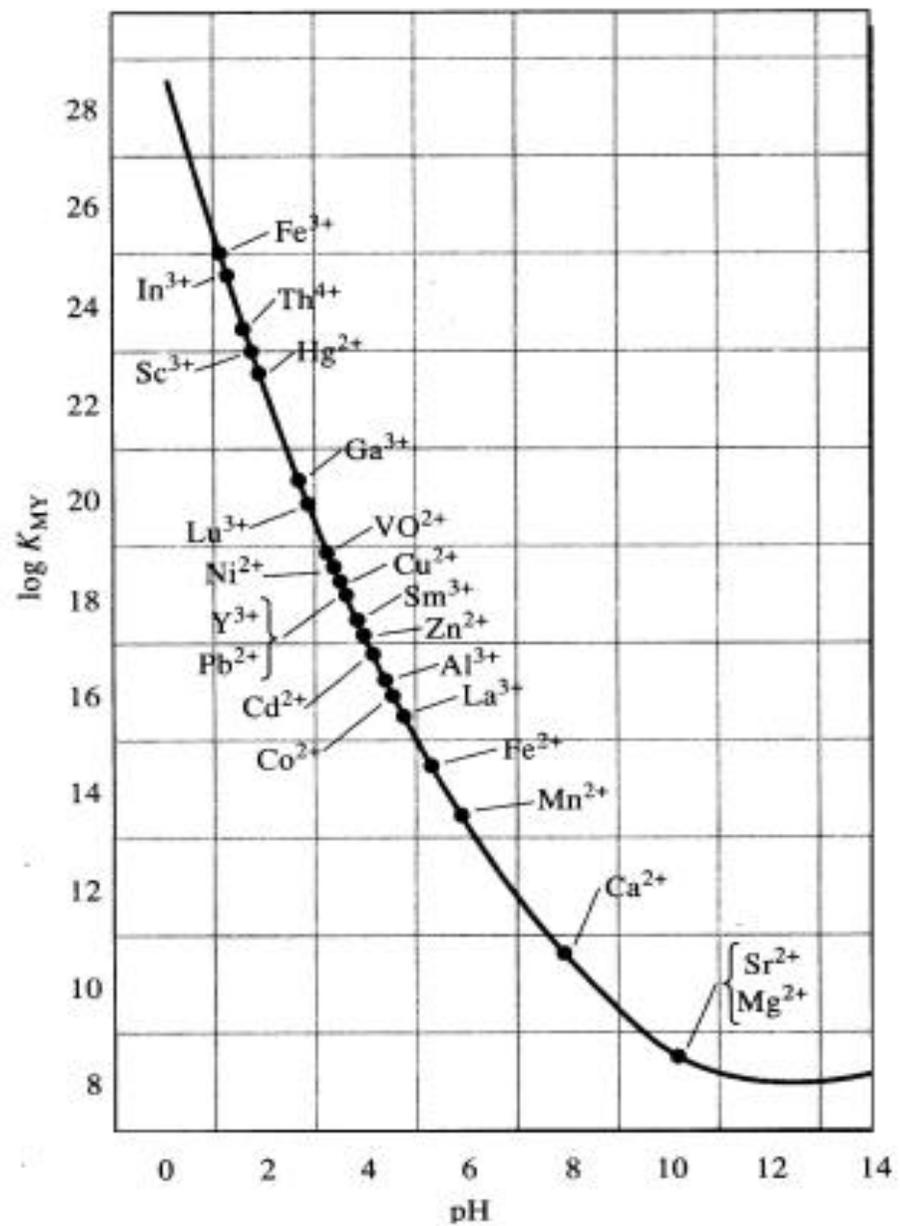


Figure 14-6

Influence du pH sur le titrage de 50,0 ml de Ca²⁺ 0,0100 M par de l'EDTA 0,0100 M.

Figure 14-8
 pH minimum requis pour réaliser le titrage satisfaisant de divers cations par l'EDTA. (Reproduit avec autorisation, C. N. Reilly et R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, **1958**, *30*, 947. Copyright 1958 American Chemical Society.)



10.7 Les indicateurs pour titrages compléxométriques

10.7.1 Le noir d'érichrome T

Indicateur complexométrique le plus utilisé.

1x sulfonate (toujours déprotonné)

2x phénolates pK_a de 6.3 et 11.55

Les complexes de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Lanthanides $^{3+}$, Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , sont **ROUGES**



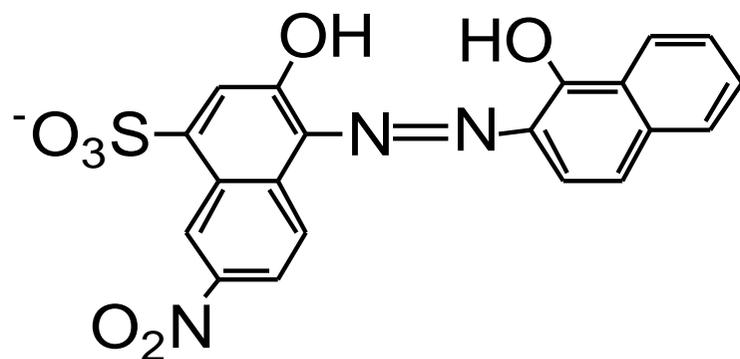
rouge

bleu

jaune/orange

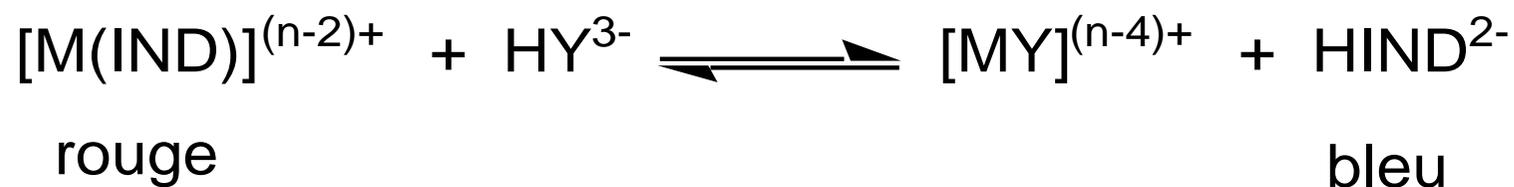
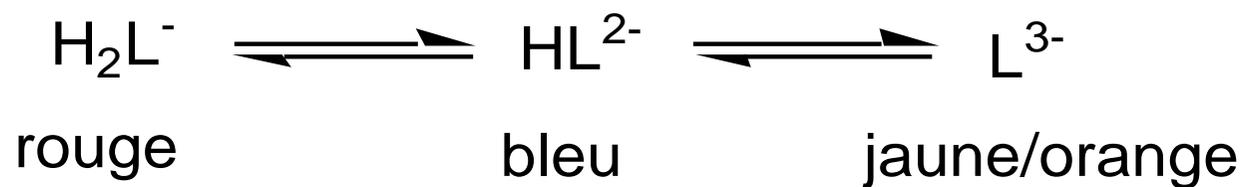
Travailler à un pH > 7 pour éviter que la couleur du ligand libre soit la même que celle du complexe.

Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , et Cu^{2+} sont **trop stables**; l'EDTA ne déplace pas complètement l'érichrome T.



$$pK_1 = 6.3$$

$$pK_2 = 11.55$$



10.7.2 La murexide

Complémentaire au noir d'érichrome T

Ca^{2+} (complexe rouge)

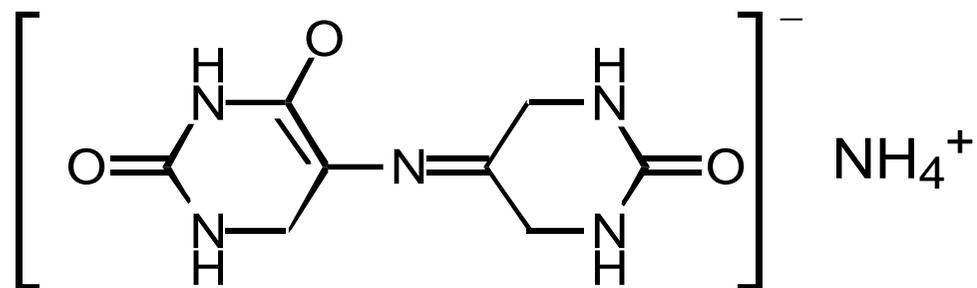
Cu^{2+} (complexe orange)

Ni^{2+} et Co^{2+} (complexes jaunes)

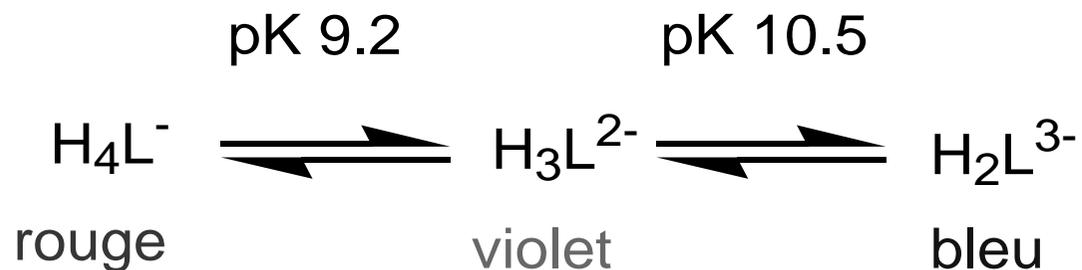
10.7.3 Le PAN (-pyridyl- -azonaphtol)

Forme des complexes rouges avec Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} .

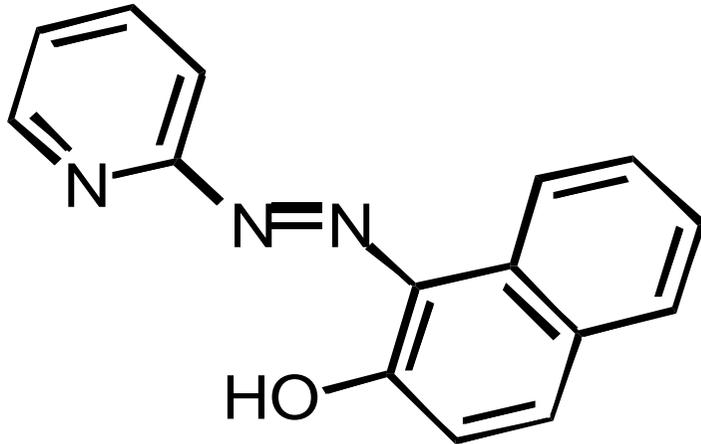
Peut être utilisé à un pH 6!



MUREXIDE



Ca^{2+} rouge
 Cu^{2+} orange
 $\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ jaune ²⁹



PAN HL jaune

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} rouge

Peut être utilisé à pH 6

10.8 Compétition = complications

Tout comme des protons sont en compétition avec les acides de Lewis pour coordonner à l'EDTA (cf. constante de formation conditionnelle), la présence d'un indicateur qui lui aussi est un agent complexant complique les calculs. En effet, il est en compétition avec l'EDTA pour former des complexes avec les acides de Lewis (et les protons).

Ceci sera traité dans le cadre des exercices.

10.9 Les différents types de titrages complexométriques

10.9.1 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:

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

10.9.2 Titration en retour

Cette méthode est adaptée pour les cations qui forment des complexes stables avec l'EDTA mais pour lesquels ils n'existent 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.



titré avec Mg^{2+} et
ERIO-T

10.9.3 Titration by substitution

For as much as the metal to be titrated forms very stable complexes, one can use $[\text{Mg}(\text{EDTA})]^{2-}$ as a source of EDTA.

The condition is well understood that the complex $[\text{M}(\text{EDTA})]^{(n-4)+}$ must be much **plus stable** than $[\text{Mg}(\text{EDTA})]^{2-}$ and that the **kinetics** of substitution be fast enough.

Method:

One adds an excess not measured of $[\text{Mg}(\text{EDTA})]^{2-}$ to an analyte containing M^{n+} . The Mg^{2+} released is then titrated with a standard EDTA solution with ERIO-T as an indicator.



titré avec EDTA et
ERIO-T

10.9.4 Titration potentiométrique

Deux possibilités:

i) Titrer les protons libérés par la formation du complexe.

II) Electrode spécifique pour un métal qui permet de déterminer le point de fin de titrage.



détectés avec un
pH-mètre

10.10 Stratagèmes

Les titrages complexométriques par l'EDTA ont été utilisés pour doser pratiquement tous les cations métalliques à l'exception des ions alcalins.

En présence de deux métaux dans l'analyte, on peut masquer l'un d'eux.

Un premier titrage permet de déterminer la quantité totale des ions métalliques en solution. Après avoir masqué un des deux ions, on titre le ion non masqué, ce qui permet de déterminer la quantité des deux ions présents.

Illustrations.

i) Le pH. Les cations trivalents peuvent être titrés à très bas pH où les métaux divalents ne forment pas de complexes avec l'EDTA.

ii) Masquage par CN^- . Beaucoup de cations moux (Co, Ni, Cu, Hg, Zn, Cd, Ag, Pd, Pt) peuvent être masqués par CN^- . Le cyanure ne réagit pas avec les alcalino-terreux, les lanthanides et Mn, Pb et In, ce qui permet de les titrer avec EDTA.