

# Application de la méthode de Gran aux titrages complexométriques

par **Ludovic LOPES**

Lycée Léonard de Vinci - 62228 Calais Cedex

ludovic.lopes@ac-lille.fr

## RÉSUMÉ

*Cet article a pour propos l'application de la méthode de Gran aux titrages complexométriques impliquant l'EDTA, suivis par potentiométrie à courant nul à l'aide d'une électrode indicatrice à cupule de mercure associée au complexe de mercure(II)  $HgY^{2-}$ . Pour chaque type de titrage, deux formes linéarisées de type Gran ont pu être dégagées. Les impacts du pH de travail et de la nature du système tampon employé (ainsi que son pouvoir tampon) ont été analysés sur la base de simulations informatiques. Les formes linéaires dégagées semblent exploitables pour de nombreux titrages tant que le pH n'est pas trop élevé (pour des phases du titrage où l'EDTA est en défaut), et que le tampon employé n'implique pas une base faible bon ligand du mercure(II).*

## INTRODUCTION

De nombreux titrages courants peuvent être suivis par potentiométrie à courant nul : acido-basique, rédox ou argentimétrique. Le suivi potentiométrique obtenu est généralement un graphe de type sigmoïde, et la recherche du volume équivalent peut être conduite en appliquant la méthode des tangentes, des cercles ou en travaillant sur les courbes dérivées (dérivées première ou seconde).

Les suivis potentiométriques peuvent également être traités en appliquant la méthode de Gran. Cette méthode est basée sur une linéarisation du suivi potentiométrique, et une exploitation du tracé affine ainsi obtenu. Pour chaque type de titrage, une (ou plusieurs) forme(s) linéarisée(s) de type Gran existe(nt) [1-5].

Les titrages complexométriques par l'EDTA peuvent également être suivis par potentiométrie, à l'aide d'une électrode à cupule de mercure couplée à l'introduction du complexe de mercure(II)  $HgY^{2-}$  [6]. Cet article se propose de rechercher si la méthodologie de Gran peut être appliquée à ce type de suivi.

Dans un premier temps, les grandes lignes directrices de l'utilisation de l'électrode indicatrice  $HgY^{2-}/Hg(l)$  seront rappelées. Puis la recherche de formes linéarisées exploitables graphiquement sera conduite, à la fois pour des titrages de cations métalliques par

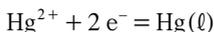
l'EDTA, mais également pour des titrages de l'EDTA par des cations métalliques. Les influences de différents paramètres expérimentaux tels le pH ou la nature du système tampon employé (et son pouvoir tampon) seront discutés et commentés à l'aide de simulations informatiques.

## 1. TITRAGE COMPLEXOMÉTRIQUE SUIVI PAR POTENTIOMÉTRIE : PRINCIPE GÉNÉRAL

Les titrages complexométriques impliquant le ligand éthylènediaminotétracétate ( $Y^{4-}$ ) sont des grands classiques en chimie analytique. Ces titrages peuvent être suivis par potentiométrie, à l'aide d'une électrode indicatrice à cupule de mercure ou en argent amalgamé [6].

L'utilisation de l'électrode à cupule de mercure (ou en argent amalgamé) repose sur la présence en solution du complexe  $HgY^{2-}$ , introduit au départ du titrage. Si le cation, objet du titrage complexométrique, forme avec l'EDTA un complexe moins stable que le chélate de mercure (II), alors ce dernier demeure sous forme associée durant tout le titrage [6].

Ainsi, l'électrode à cupule de mercure est indicatrice de première espèce, relative au couple  $Hg^{2+}/Hg(\ell)$  (ou  $HgY^{2-}/Hg(\ell)$ )<sup>(1)</sup>. La demi-équation rédox de ce couple étant :



la relation de Nernst appliquée à cette électrode indicatrice fournit<sup>(2)</sup> :

$$E_{ind} = E_{Hg^{2+}/Hg(\ell)}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [Hg^{2+}] \quad (1)$$

La concentration en ions mercuriques étant liée à celle du complexe avec l'EDTA

via :

$$\beta_{Hg} = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][Y^{4-}]}$$

(1) peut donc s'écrire :

$$E_{ind} = E_{Hg^{2+}/Hg(\ell)}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[HgY^{2-}]}{[Y^{4-}]}$$

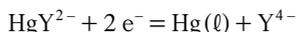
soit :

$$E_{ind} = E_{Hg^{2+}/Hg(\ell)}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \beta_{Hg} + \frac{RT}{2F} \frac{[HgY^{2-}]}{[Y^{4-}]} \quad (2)$$

(1) Cet article traitant des solutions aqueuses, afin d'alléger les écritures, les indices précisant les états de référence thermodynamique « (aq) » pour les solutés, et « (ℓ) » pour le solvant eau ne seront pas mentionnés.

(2) Dans cet article, nous développerons les activités des solutés dans l'échelle des concentrations, et supposons les coefficients d'activité ( $\gamma_i$ ) proches de l'unité. Ainsi  $a_i \simeq C_i/C^{\circ}$ . De plus, afin d'alléger les écritures nous présumerons que toutes les concentrations sont implicitement exprimées en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , et le terme  $C^{\circ}$  sera omis.

qui correspond à la relation de Nernst développée sur la demi-équation électronique :



avec :

$$E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}(\ell)}^{\circ} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\ell)}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \beta_{\text{Hg}} = E^{\circ} \quad (3)$$

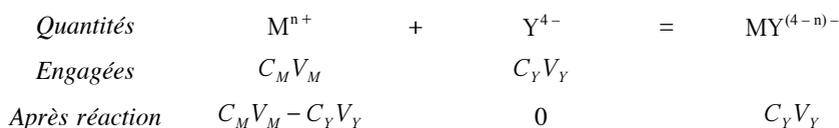
L'équation (2) montre que l'électrode à cupule de mercure associée au complexe  $\text{HgY}^{2-}$  est classiquement indicatrice indirecte de la concentration en EDTA libre  $\text{Y}^{4-}$ , si la concentration en  $\text{HgY}^{2-}$  peut être considérée comme constante. Ceci fait que le titrage peut alors être suivi par potentiométrie à courant nul, afin de repérer le saut de tension lié à la brusque variation de la concentration d'EDTA libre en solution, au franchissement de l'équivalence.

Ce titrage est très classiquement appliqué au titrage de cations tels que  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ , en présence d'un tampon ammoniacal de pH voisin de 9-10.

## 2. LINÉARISATION D'UN TITRAGE COMPLEXOMÉTRIQUE IDÉAL : PRINCIPE GÉNÉRAL

Considérons le titrage idéal simple d'un cation  $\text{M}^{n+}$  par une solution de l'ion  $\text{Y}^{4-}$ . Dans ce titrage, on note,  $C_M$  la concentration en cation métallique titré,  $V_M$  le volume de la prise d'essai engagée,  $C_Y$  la concentration de la solution d'EDTA titrante et  $V_Y$  le volume de réactif titrant versé. Notons  $V$  le volume de la solution titrée au départ du titrage. Soit  $C_0$  la concentration en complexe  $\text{HgY}^{2-}$  au départ du titrage. La constante globale de formation du complexe  $\text{MY}^{(4-n)-}$  sera notée  $\beta$ .

Considérons une position du titrage avant l'équivalence (solution d'EDTA  $\text{Y}^{4-}$  introduite en défaut). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage, traitée comme une réaction totale [7], fournit :



Immergeons une électrode à cupule de mercure en solution. Nous sommes alors en présence du couple oxydant/réducteur  $\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}(\ell)$  (de potentiel standard  $E^{\circ}$ ). Alors, le potentiel de cette électrode indicatrice est fixé par la relation de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_0 V}{(V + V_Y)[\text{Y}^{4-}]}$$

or :

$$\beta = \frac{[MY^{(4-n)-}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

ainsi :

$$[Y^{4-}] = \frac{[MY^{(4-n)-}]}{M^{n+}} = \frac{C_Y V_Y}{(C_M V_M - C_Y V_Y) \beta} \quad (4)$$

et le potentiel de l'électrode de travail se développe donc selon :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_0 V \beta (C_M V_M - C_Y V_Y)}{(V + V_Y) C_Y V_Y}$$

et la tension  $\Delta E$  mesurée, entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence de potentiel  $E_{ref}$  s'écrit :

$$\Delta E = (E^{\circ} - E_{ref}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_0 V \beta (C_M V_M - C_Y V_Y)}{(V + V_Y) C_Y V_Y}$$

soit :

$$\exp\left(\frac{2F}{RT} \Delta E\right) \times V_Y (V + V_Y) = \exp\left(\frac{2F}{RT} (E^{\circ} - E_{ref})\right) \times \frac{C_0 V \beta (C_M V_M - C_Y V_Y)}{C_Y} \quad (5)$$

L'équation (5) montre que le tracé de la fonction  $\exp\left(\frac{2F}{RT} \Delta E\right) \times V_Y (V + V_Y)$  en fonction de  $V_Y$  doit fournir avant l'équivalence une portion de droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour  $V_Y$  tel que :

$$C_M V_M - C_Y V_Y = 0$$

soit pour le volume équivalent :

$$V_Y = \frac{C_M V_M}{C_Y}$$

Considérons désormais une position du titrage après l'équivalence (solution d'EDTA introduite en excès). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage, traitée comme une réaction totale, fournit :

<i>Quantités</i>	$M^{n+}$	+	$Y^{4-}$	=	$MY^{(4-n)-}$
<i>Engagées</i>	$C_M V_M$		$C_Y V_Y$		
<i>Après réaction</i>	0		$C_Y V_Y - C_M V_M$		$C_M V_M$

Immergeons une électrode à cupule de mercure en solution. Nous sommes alors en présence du couple oxydant/réducteur  $HgY^{2-}/Hg(l)$  (de potentiel standard  $E^{\circ}$ ). Alors, le potentiel de cette électrode indicatrice est fixé par la relation de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[HgY^{2-}]}{[Y^{4-}]} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_0 V}{C_Y V_Y - C_M V_M}$$

et la tension  $\Delta E$  mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence de potentiel  $E_{\text{ref}}$  s'écrit :

$$\Delta E = (E^\circ - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_0 V}{C_Y V_Y - C_M V_M}$$

$$\text{soit :} \quad \exp\left(-\frac{2F}{RT} \Delta E\right) = \exp\left(-\frac{2F}{RT} (E^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_Y V_Y - C_M V_M}{C_0 V} \quad (6)$$

L'équation (6) montre que le tracé de la fonction  $\exp\left(-\frac{2F}{RT} \Delta E\right)$  en fonction de  $V_Y$  doit fournir après l'équivalence une portion de droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour  $V_Y$  égal au volume équivalent.

Au moins deux formes linéarisées de type Gran (5) et (6) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique de ce titrage complexométrique simple.

### 3. INFLUENCE DU pH DE TRAVAIL

#### 3.1. Distribution des espèces de l'EDTA.

L'anion  $Y^{4-}$  est une hexabase [8] associée aux  $pK_a$  suivants : 1,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,7 ; 6,2 et 10,3. Ainsi le titrage idéal, fil directeur présenté au paragraphe 2., où l'EDTA n'est distribué que selon la seule espèce  $Y^{4-}$  suppose un travail pour un pH nettement supérieur à  $pK_{a6} = 10,3$ . Or des pH de travail très élevés entraînent la précipitation de la plupart des hydroxydes métalliques  $M(OH)_n(s)$ . Ce qui induit la précipitation du cation présent dans la prise d'essai, rendant le titrage complexométrique impossible si la solubilisation du cation métallique par l'EDTA n'est pas assimilable à une réaction totale ; ou délicate si la cinétique de la redissolution est très lente. De ce fait, il est usuel de travailler pour des pH moins élevés. Dès lors, l'EDTA n'est pas nécessairement sous la forme majoritaire  $Y^{4-}$  en solution.

Reprenons le titrage d'un cation métallique  $M^{n+}$  par l'EDTA, pour un pH de travail fixé par une solution tampon. Le pH de travail sera supposé suffisamment faible pour ne pas entraîner la précipitation de l'hydroxyde  $M(OH)_n(s)$ , mais tel que la réaction de titrage reste assimilable à une réaction totale.

Dès lors avant l'équivalence, la distribution des espèces du cation métallique  $M^{n+}$  demeure telle que :

$$[M^{n+}] = \frac{C_M V_M - C_Y V_Y}{V + V_Y}$$

et la relation (4) demeure valable, ce qui entraîne la validité de la forme linéarisée :

$$\exp\left(\frac{2F}{RT} \Delta E\right) \times V_Y (V + V_Y) = \exp\left(\frac{2F}{RT} (E^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_0 V \beta (C_M V_M - C_Y V_Y)}{C_Y} \quad (5)$$

En revanche, après l'équivalence, la distribution des espèces de l'EDTA est telle que :

$$[Y]_{\text{libre}} = \frac{C_Y V_Y - C_M V_M}{V + V_Y} = \sum_{m=0}^6 [H_{6-m} Y^{(4+m-6)-}]$$

Soit, en notant de  $pK_{a1}$  à  $pK_{a6}$  les six  $pK_a$  de l'EDTA dans l'ordre croissant :

$$[Y]_{\text{libre}} = \frac{C_Y V_Y - C_M V_M}{V + V_Y} = [Y^{4-}] \left( 1 + \sum_{m=1}^6 \frac{10^{-m\text{pH}}}{\prod_{p=1}^m K_{a(7-p)}} \right)$$

d'où :

$$[Y^{4-}] = \frac{C_Y V_Y - C_M V_M}{(V + V_Y) \left( 1 + \sum_{m=1}^6 \frac{10^{-m\text{pH}}}{\prod_{p=1}^m K_{a(7-p)}} \right)}$$

Alors, le potentiel de cette électrode indicatrice est fixé par la relation de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[HgY^{2-}]}{[Y^{4-}]} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_0 V \left( 1 + \sum_{m=1}^6 \frac{10^{-m\text{pH}}}{\prod_{p=1}^m K_{a(7-p)}} \right)}{C_Y V_Y - C_M V_M}$$

et la tension  $\Delta E$  mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence de potentiel  $E_{\text{ref}}$  s'écrit :

$$\Delta E = (E^{\circ} - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_0 V \left( 1 + \sum_{m=1}^6 \frac{10^{-m\text{pH}}}{\prod_{p=1}^m K_{a(7-p)}} \right)}{C_Y V_Y - C_M V_M}$$

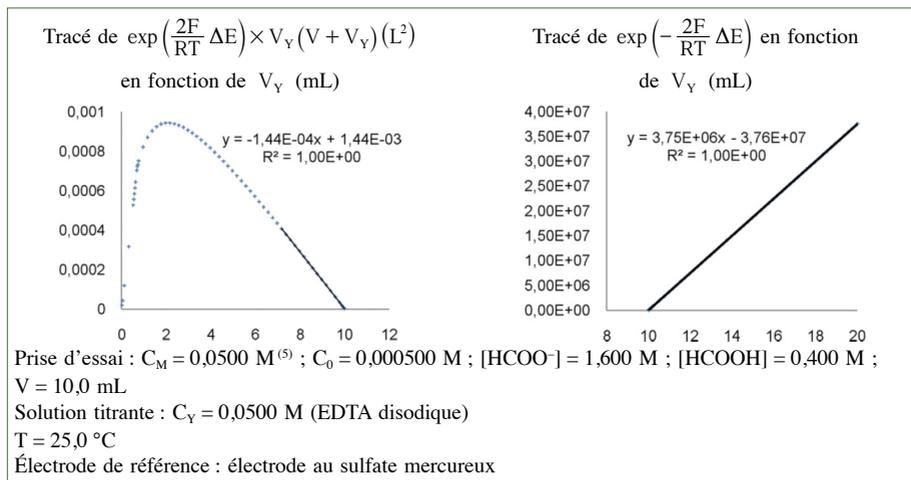
$$\text{soit : } \exp\left(-\frac{2F}{RT} \Delta E\right) = \exp\left(-\frac{2F}{RT} (E^{\circ} - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_Y V_Y - C_M V_M}{C_0 V \left( 1 + \sum_{m=1}^6 \frac{10^{-m\text{pH}}}{\prod_{p=1}^m K_{a(7-p)}} \right)} \quad (7)$$

L'équation (7) montre que le tracé de la fonction  $\exp\left(-\frac{2F}{RT} \Delta E\right)$  en fonction de  $V_Y$  doit tout de même fournir (en présence d'une solution tampon de pouvoir tampon important assurant un pH constant) après l'équivalence une portion de droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour  $V_Y$  égal au volume équivalent.

La figure 1 (cf. page ci-contre) présente des simulations de ces linéarisations de type Gran (5) et (7) [9]<sup>(3)</sup>, pour le titrage de l'ion plomb  $Pb^{2+}$  ( $\log \beta = 18,2$ ) [9], par l'EDTA

(3) Le logiciel *SimDose* ne considère que les espèces  $H_4Y$ ,  $H_3Y^-$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $HY^{3-}$  et  $Y^{4-}$ . Compte tenu des pH de travail impliqués dans ce travail, ceci n'entraîne pas de modification notable quant à la spéciation des espèces de l'EDTA.

disodique, en tampon méthanoïque (pH = 4,34 ± 0,06)<sup>(4)</sup>.



**Figure 1 :** Titrage de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  par l'EDTA disodique, tampon méthanoïque (pH = 4,34 ± 0,06).

### 3.2. Impact incontournable des hydroxocomplexes et de l'hydroxyde de mercure(II)

Sur la figure 1 on peut constater un excellent comportement affine de la forme linéarisée de type (7). En revanche, l'application de la méthode de Gran à la partie avant l'équivalence montre une plage de linéarité plus restreinte.

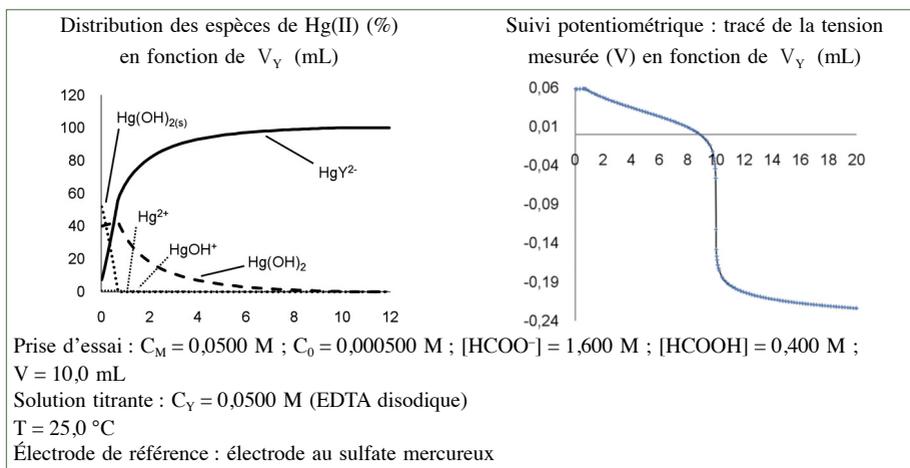
Ceci peut être expliqué par la distribution des espèces de mercure(II) avant l'équivalence. En solution aqueuse, le mercure(II) se répartit selon les espèces :  $\text{HgY}^{2-}$  ( $\log \beta_{\text{Hg}} = 21,8$ ) [9],  $\text{HgOH}^+$  ( $\log \beta'' = 10,2$ ) [9],  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  ( $\log \beta_2'' = 21,6$ ) [9],  $\text{Hg}^{2+}$  ainsi que l'hydroxyde de mercure(II)  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})$  ( $\text{p}K_s = 25,3$ ) [9].

Compte tenu des constantes de formation élevées des hydroxocomplexes de Hg(II), et de la possibilité de la présence de l'hydroxyde de mercure(II), l'hypothèse de travail selon laquelle le complexe  $\text{HgY}^{2-}$  soit seule espèce présente du mercure(II) durant toute la procédure analytique n'est pas viable. Ce qui fait que la forme affine (5) n'est linéaire que sur une plage de volumes plus limitée, au voisinage de l'équivalence.

Afin d'illustrer cet impact, la figure 2 (cf. page ci-après) présente la distribution des espèces du mercure(II) et le suivi potentiométrique pour ce même titrage.

(4) Compte tenu du faible pH de travail, d'un point de vue pratique ce titrage devra probablement être conduit à une température plus élevée afin que la cinétique de complexation soit satisfaisante.

(5) M :  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



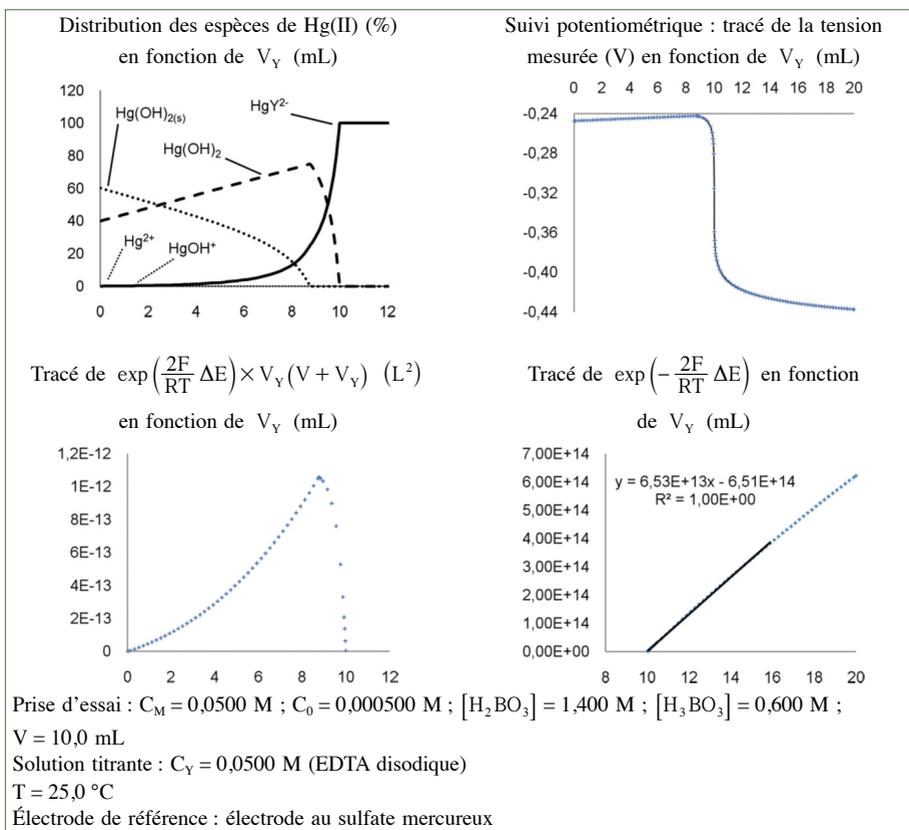
**Figure 2 :** Titrage de l'ion  $Pb^{2+}$  par l'EDTA disodique, tampon méthanoïque ( $pH = 4,34 \pm 0,06$ ).

On peut remarquer que l'impact des hydroxocomplexes et de l'hydroxyde de mercure(II) est beaucoup plus visible sur le suivi de type Gran que sur le suivi potentiométrique usuellement tracé et traité. En effet, ce dernier présente une allure de type sigmoïde assez classique, qui ne permet pas de remettre en doute de façon évidente la persistance du mercure(II) sous l'unique forme  $HgY^{2-}$ .

Cette influence du pH sur la distribution des espèces du mercure(II) est nettement plus visible sur la figure 3 (cf. page ci-contre) présentant la distribution des espèces du mercure(II), le suivi potentiométrique et les linéarisations selon la méthode de Gran (5) et (7) pour le titrage de l'ion calcium, par l'EDTA disodique ( $\log \beta = 12,6$ ) [9] en tampon borique ( $pH = 9,49 \pm 0,08$ ).

De cette simulation, il ressort qu'aux pH relativement élevés,  $HgY^{2-}$  est loin d'être la seule espèce du mercure(II) dans le système. Il apparaît même que cette espèce ne peut être considérée comme forme exclusive du mercure(II) que juste avant l'équivalence et pendant toute la partie post équivalence.

Ainsi, le suivi potentiométrique est nettement différent d'une sigmoïde classique, en particulier avant l'équivalence où la tension mesurée est même légèrement croissante. Ceci est dû à l'augmentation de la concentration du complexe  $HgY^{2-}$  avant l'équivalence. Même si l'allure de la courbe avant l'équivalence ne peut s'expliquer par le raisonnement usuel présenté aux paragraphes 1. et 2., ce suivi reste toutefois exploitable, car il manifeste quand même un saut de potentiel à l'équivalence. Toutefois en raison de l'absence de symétrie de la courbe, un traitement du suivi potentiométrique par l'analyse de la dérivée semble plus approprié qu'une recherche du volume équivalent par la méthode des tangentes ou des cercles.



**Figure 3 :** Titration de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  par l'EDTA disodique, tampon borique ( $\text{pH} = 9,49 \pm 0,08$ ).

En ce qui concerne les linéarisations de type Gran, il ressort que la linéarisation de type (5) n'est plus du tout applicable, car  $\text{HgY}^{2-}$  ne devient ultramajoritaire que juste au voisinage de l'équivalence. La forme (7) reste en revanche tout à fait exploitable pour la partie post-équivalence.

On peut rechercher à partir de quel volume la linéarisation (5) sera exploitable. En effet lorsque  $\text{HgY}^{2-}$  devient espèce ultramajoritaire du mercure(II), le précipité  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})$  est certainement absent, et le mercure se distribue selon les espèces solubles :

$$[\text{Hg}^{\text{II}}] = \frac{C_0 V}{V + V_Y} = [\text{Hg}^{2+}] \left( 1 + \beta'' [\text{OH}^-] + \beta_2'' [\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{Hg}} [\text{Y}^{4-}] \right)$$

soit en utilisant (4) :

$$[\text{Hg}^{\text{II}}] = \frac{C_0 V}{V + V_Y} = [\text{Hg}^{2+}] \left( 1 + \beta'' [\text{OH}^-] + \beta_2'' [\text{OH}^-]^2 + \frac{\beta_{\text{Hg}}}{\beta} \frac{C_Y V_Y}{(C_M V_M - C_Y V_Y)} \right)$$

ainsi  $\text{HgY}^{2-}$  devient forme ultramajoritaire de  $\text{Hg}(\text{II})$  si et seulement si :

$$\frac{\beta_{\text{Hg}}}{\beta} \frac{C_Y V_Y}{(C_M V_M - C_Y V_Y)} \gg 1 + \beta'' [\text{OH}^-] + \beta_2'' [\text{OH}^-]^2$$

$$\text{soit : } V_Y \gg \frac{C_M V_M}{C_Y} \frac{(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_c} \beta'' + 10^{2\text{pH} - 2\text{p}K_c} \beta_2'')}{\left[ \frac{\beta_{\text{Hg}}}{\beta} + (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_c} \beta'' + 10^{2\text{pH} - 2\text{p}K_c} \beta_2'') \right]} \quad (8)$$

L'expression (8) montre que ce volume est d'autant plus rapidement atteint que le complexe  $\text{HgY}^{2-}$  est plus stable que  $\text{MY}^{(4-n)-}$  et que le pH de travail est faible. En revanche, pour des pH relativement élevés, ce volume limite tend vers le volume équivalent, restreignant d'autant la plage de linéarité de la forme (5).

#### 4. INFLUENCE DE LA DISTRIBUTION DU CATION TITRÉ : IMPACT DES HYDROXOCOMPLEXES ET D'UN TAMPON COMPLEXANT

Tout comme l'ion  $\text{Hg}^{2+}$ , le cation titré peut également se distribuer selon des hydroxocomplexes en solution  $\text{M}(\text{OH})_m^{(n-m)+}$ . Notons  $\beta_{\text{OH}m}$  les constantes de formation globales de ces complexes.

De plus, de nombreux systèmes tampon mettent en jeu une base faible qui est également ligand pour le cation  $\text{M}^{n+}$ . Notons  $\beta_{\text{L}m}$  les constantes de formation globales de complexes de type «  $\text{ML}_m$  ».

Dès lors, on peut reprendre le titrage d'un cation  $\text{M}^{n+}$  par l'EDTA, en présence d'un tampon complexant impliquant la base faible ligand L. Nous traiterons tout d'abord le cas où le ligand L n'est pas ligand de l'ion  $\text{Hg}^{2+}$ , et supposons absent tout hydroxyde métallique.

Il faut noter que la complexation du cation titré par L rend nécessairement la réaction de titrage (échange de ligands autour du cation  $\text{M}^{n+}$  et non plus complexation de l'ion libre par l'EDTA) moins quantitative. Si la réaction de titrage reste assimilable à une réaction totale, avant l'équivalence le métal libre M au degré d'oxydation n n'est plus présent sous l'unique forme  $\text{M}^{n+}$ , mais se distribue sous plusieurs complexes :

$$[\text{M}^n]_{\text{libre}} = \frac{C_M V_M - C_Y V_Y}{V + V_Y} = [\text{M}^{n+}] + \sum_m [\text{M}(\text{OH})_m^{(n-m)+}] + \sum_m [\text{ML}_m]$$

$$\text{soit : } [M^n]_{\text{libre}} = \frac{C_M V_M - C_Y V_Y}{V + V_Y} = [M^{n+}] \left( 1 + \sum_m \beta_{\text{OHm}} [\text{OH}^-]^m + \sum_m \beta_{\text{Lm}} [\text{L}]^m \right)$$

$$\text{soit : } [M^{n+}] = \frac{C_M V_M - C_Y V_Y}{(V + V_Y) \left( 1 + \sum_m \beta_{\text{OHm}} [\text{OH}^-]^m + \sum_m \beta_{\text{Lm}} [\text{L}]^m \right)}$$

ainsi, l'équation (4) devient :

$$[Y^{4-}] = \frac{[MY^{(4-n)-}]}{[M^{n+}] \beta} = \frac{C_Y V_Y \left( 1 + \sum_m \beta_{\text{OHm}} [\text{OH}^-]^m + \sum_m \beta_{\text{Lm}} [\text{L}]^m \right)}{(C_M V_M - C_Y V_Y) \beta} \quad (9)$$

et en appliquant (2) le potentiel de l'électrode indicatrice se développe selon :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_0 V \beta (C_M V_M - C_Y V_Y)}{(V + V_Y) C_Y V_Y \left( 1 + \sum_m \beta_{\text{OHm}} [\text{OH}^-]^m + \sum_m \beta_{\text{Lm}} [\text{L}]^m \right)}$$

et la tension mesurée :

$$\Delta E = (E^\circ - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_0 V \beta (C_M V_M - C_Y V_Y)}{(V + V_Y) C_Y V_Y \left( 1 + \sum_m \beta_{\text{OHm}} [\text{OH}^-]^m + \sum_m \beta_{\text{Lm}} [\text{L}]^m \right)}$$

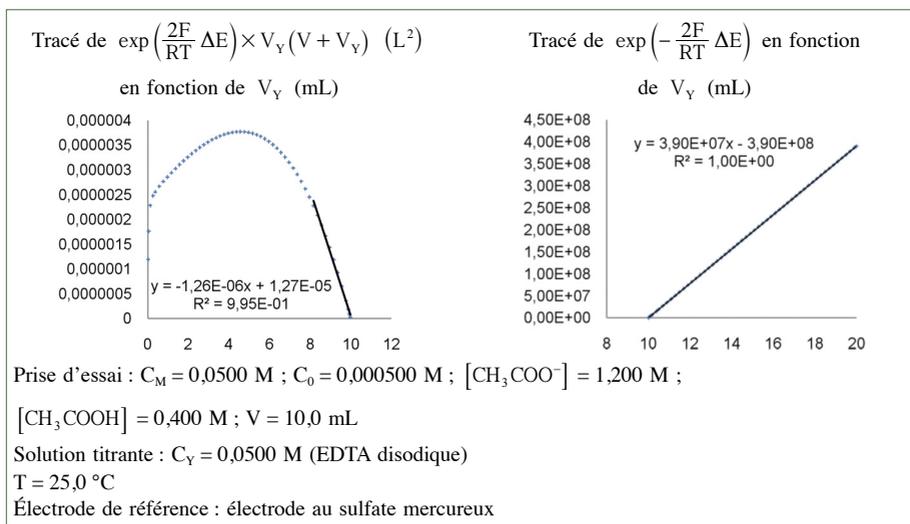
$$\begin{aligned} \text{soit : } & \exp\left(\frac{2F}{RT} \Delta E\right) \times V_Y (V + V_Y) = \exp\left(\frac{2F}{RT} (E^\circ - E_{\text{ref}})\right) \\ & \times \frac{C_0 V \beta (C_M V_M - C_Y V_Y)}{C_Y \left( 1 + \sum_m \beta_{\text{OHm}} 10^{\text{mpH} - \text{mpK}_e} + \sum_m \beta_{\text{Lm}} [\text{L}]^m \right)} \end{aligned} \quad (10)$$

L'équation (10) montre que le tracé de la fonction  $\exp\left(\frac{2F}{RT} \Delta E\right) \times V_Y (V + V_Y)$  en fonction de  $V_Y$  fournit, avant l'équivalence, une portion de droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produit pour  $V_Y$  égal au volume équivalent, si le tampon possède un pouvoir tampon suffisant pour assurer un pH constant, et s'il est suffisamment concentré pour que la concentration en ligand [L] puisse être supposée constante.

Pour ce qui est du traitement du titrage post-équivalence, la validité de la forme linéarisée (7) demeure.

La figure 4 (cf. page ci-après) illustre cette situation dans le cas du titrage de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  par l'EDTA disodique ( $\log \beta = 18,8$ ) [9], en présence d'un tampon acétique ( $\text{pH} = 4,80 \pm 0,02$ ) chélatant ( $\log \beta_{\text{OH1}} = 6,0$  ;  $\log \beta_{\text{L1}} = 1,6$  ;  $\log \beta_{\text{L2}} = 2,6$  ;  $\log \beta_{\text{L3}} = 3,0$  ;  $\log \beta_{\text{L4}} = 2,8$ ) [9].

On peut rechercher, dans ce cas, à partir de quel volume la linéarisation (10) sera



**Figure 4 :** Titrage de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  par l'EDTA disodique, tampon acétique  
( $\text{pH} = 4,80 \pm 0,02$ ).

exploitable. En effet, lorsque  $\text{HgY}^{2-}$  devient espèce ultramajoritaire du mercure(II), le précipité  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})$  est certainement absent, et la spéciation du mercure(II) se développe selon :

$$[\text{Hg}^{\text{II}}] = \frac{C_0 V}{V + V_Y} = [\text{Hg}^{2+}] \left( 1 + \beta'' [\text{OH}^-] + \beta_2'' [\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{Hg}} [\text{Y}^{4-}] \right)$$

soit en utilisant (9) :

$$[\text{Hg}^{\text{II}}] = \frac{C_0 V}{V + V_Y} = [\text{Hg}^{2+}] \left( \frac{1 + \beta'' [\text{OH}^-] + \beta_2'' [\text{OH}^-]^2}{1 + \frac{\beta_{\text{Hg}}}{\beta} \frac{C_Y V_Y \left( 1 + \sum_m \beta_{\text{OHm}} [\text{OH}^-]^m + \sum_m \beta_{\text{Lm}} [\text{L}]^m \right)}{(C_M V_M - C_Y V_Y)}} \right)$$

ainsi,  $\text{HgY}^{2-}$  devient forme ultramajoritaire de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  si et seulement si :

$$\frac{\beta_{\text{Hg}}}{\beta} \frac{C_Y V_Y \left( 1 + \sum_m \beta_{\text{OHm}} [\text{OH}^-]^m + \sum_m \beta_{\text{Lm}} [\text{L}]^m \right)}{(C_M V_M - C_Y V_Y)} \gg 1 + \beta'' [\text{OH}^-] + \beta_2'' [\text{OH}^-]^2$$

$$\text{soit : } V_Y \gg \frac{C_M V_M}{C_Y} \frac{(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_c} \beta'' + 10^{2\text{pH} - 2\text{p}K_c} \beta_2'')}{\left[ \frac{\beta_{\text{Hg}}}{\beta} \left( 1 + \sum_m \beta_{\text{OH}m} 10^{\text{mpH} - \text{mp}K_c} + \sum_m \beta_{\text{L}m} [\text{L}]^m \right) + (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_c} \beta'' + 10^{2\text{pH} - 2\text{p}K_c} \beta_2'') \right]} \quad (11)$$

Cette expression confirme la nécessité de travailler si possible à des pH pas trop élevés. De nouveau, on remarque que plus  $\beta_{\text{Hg}}$  est grande devant  $\beta$ , plus la forme (10) sera exploitable avant l'équivalence. L'inéquation (11) laisse espérer que l'implication des hydroxocomplexes de  $\text{M}^{n+}$  ainsi que des complexes de type «  $\text{ML}_n$  » tend à diminuer la valeur du volume limite à partir duquel la linéarisation (10) est valide. Toutefois, un ligand L trop performant vis-à-vis du cation titré risque également de l'être vis-à-vis de l'ion  $\text{Hg}^{2+}$ .

## 5. IMPACT D'UN TAMPON COMPLEXANT LE MERCURE(II).

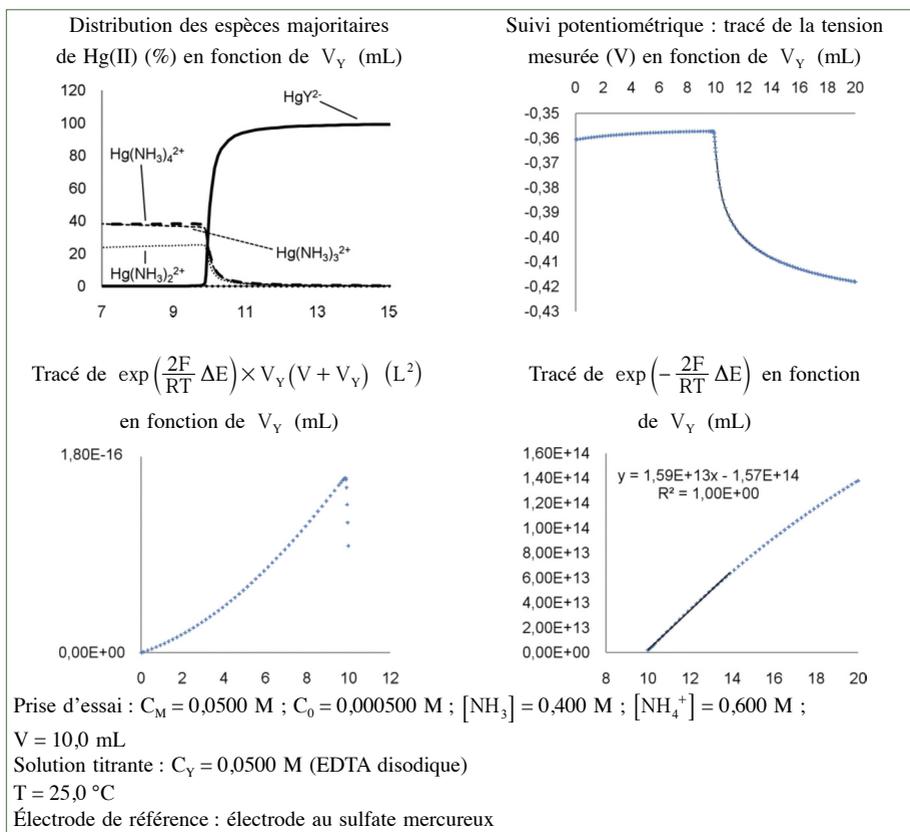
Envisageons le cas usuel où le ligand (base faible du système tampon) est également ligand pour le cation  $\text{Hg}^{2+}$ . Notons  $\beta'_{\text{L}m}$  les constantes de formation globales de complexes de type «  $\text{HgL}_m$  ». C'est le cas du ligand  $\text{NH}_3$  apporté par les tampons ammoniacaux. Ces tampons ont en effet un double avantage : celui d'opérer en milieu basique (réaction de complexation plus quantitative, nécessaire pour le titrage des ions alcalino-terreux) et d'assurer la solubilité en milieu basique de cations titrés sous la forme  $\text{M}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ , en évitant la précipitation des hydroxydes (cas des cations  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  par exemple).

Dès lors, reprenons le titrage d'un cation  $\text{M}^{n+}$  par l'EDTA, en présence d'un tampon complexant impliquant la base faible ligand L. Supposons absent tout hydroxyde métallique.

Si la réaction de titrage reste assimilable à une réaction totale, et pour une position du titrage où l'espèce  $\text{HgY}^{2-}$  peut être considérée comme unique forme du mercure(II) en solution, alors on retrouve la forme linéarisée (10). Le tracé correspondant à cette forme devrait fournir avant l'équivalence une portion de droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour  $V_Y$  égal au volume équivalent ; si le tampon possède un pouvoir tampon suffisant pour assurer un pH constant, et si il est suffisamment concentré pour que la concentration en ligand [L] puisse être supposée constante.

Pour ce qui est du traitement du titrage post-équivalence, la validité de la forme linéarisée (7) devrait demeurer.

La figure 5 (cf. page ci-après) illustre cette situation dans le cas du titrage de l'ion



**Figure 5 :** Titrage de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  par l'EDTA disodique, tampon ammoniacal ( $\text{pH} = 8,78 \pm 0,06$ ).

$\text{Cu}^{2+}$ , par l'EDTA disodique ( $\log \beta = 18,8$ ) [9], en présence d'un tampon ammoniacal ( $\text{pH} = 8,78 \pm 0,06$ ) complexant ( $\log \beta_{\text{OH}1} = 6,0$  ;  $\log \beta_{\text{L}1} = 4,2$  ;  $\log \beta_{\text{L}2} = 7,6$  ;  $\log \beta_{\text{L}3} = 10,6$  ;  $\log \beta_{\text{L}4} = 12,6$  ;  $\log \beta'' = 10,2$  ;  $\log \beta'_2 = 21,6$  ;  $\log \beta'_{\text{L}1} = 8,8$  ;  $\log \beta'_{\text{L}2} = 17,6$  ;  $\log \beta'_{\text{L}3} = 18,6$  ;  $\log \beta'_{\text{L}4} = 19,4$ ) [9].

On peut remarquer que le ligand  $\text{NH}_3$  bouleverse complètement la distribution du mercure(II) à tel point que la prédominance de l'espèce  $\text{HgY}^{2-}$  n'intervient qu'après l'équivalence. De ce fait, la forme linéarisée (10) n'est pas du tout viable avant l'équivalence. Ainsi, l'électrode de mercure associée au mercure(II) n'est indicatrice de la concentration en EDTA libre qu'après l'équivalence. Ceci peut être visualisé sur le suivi potentiométrique qui ne manifeste pas de centre de symétrie. Ce graphe est tout de même

exploitable en utilisant la courbe dérivée afin de repérer le volume équivalent. En revanche, l'emploi d'une méthode graphique basée sur les tangentes ou les cercles semble plus hasardeux.

En ce qui concerne la partie post-équivalence, le mercure(II) se distribue selon plusieurs espèces :

$$[\text{Hg}^{\text{II}}] = \frac{C_0 V}{V + V_Y} = [\text{Hg}^{2+}] \left( 1 + \beta'' [\text{OH}^-] + \beta_2'' [\text{OH}^-]^2 + \sum_m \beta'_{\text{Lm}} [\text{L}]^m + \beta_{\text{Hg}} [\text{Y}^{4-}] \right)$$

or après l'équivalence :

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{C_Y V_Y - C_M V_M}{(V + V_Y) \left( 1 + \sum_{m=1}^6 \frac{10^{-\text{mpH}}}{\prod_{p=1}^m K_{a(7-p)}} \right)}$$

d'où :

$$[\text{Hg}^{\text{II}}] = \frac{C_0 V}{V + V_Y} = [\text{Hg}^{2+}] \left( 1 + \beta'' [\text{OH}^-] + \beta_2'' [\text{OH}^-]^2 + \sum_m \beta'_{\text{Lm}} [\text{L}]^m + \beta_{\text{Hg}} \frac{C_Y V_Y - C_M V_M}{(V + V_Y) \left( 1 + \sum_{m=1}^6 \frac{10^{-\text{mpH}}}{\prod_{p=1}^m K_{a(7-p)}} \right)} \right)$$

ainsi, le complexe  $\text{HgY}^{2-}$  peut être considéré comme unique forme du mercure(II) en solution si :

$$\beta_{\text{Hg}} \frac{C_Y V_Y - C_M V_M}{(V + V_Y) \left( 1 + \sum_{m=1}^6 \frac{10^{-\text{mpH}}}{\prod_{p=1}^m K_{a(7-p)}} \right)} \gg 1 + \beta'' [\text{OH}^-] + \beta_2'' [\text{OH}^-]^2 + \sum_m \beta'_{\text{Lm}} [\text{L}]^m$$

soit :

$$V_Y \gg \frac{\beta_{\text{Hg}} C_M V_M + \left( 1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_c} \beta'' + 10^{2\text{pH} - 2\text{pK}_c} \beta_2'' + \sum_m \beta'_{\text{Lm}} [\text{L}]^m \right) \left( 1 + \sum_{m=1}^6 \frac{10^{-\text{mpH}}}{\prod_{p=1}^m K_{a(7-p)}} \right) V}{\beta_{\text{Hg}} C_Y - \left( 1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_c} \beta'' + 10^{2\text{pH} - 2\text{pK}_c} \beta_2'' + \sum_m \beta'_{\text{Lm}} [\text{L}]^m \right) \left( 1 + \sum_{m=1}^6 \frac{10^{-\text{mpH}}}{\prod_{p=1}^m K_{a(7-p)}} \right)} \quad (12)$$

La relation (12) indique que plus la concentration en ligand L augmente, plus la zone de linéarité post-équivalence débute au-delà du volume équivalent. Cette tendance entre alors en conflit avec l'équation (7) où l'on voit que la forme linéarisée est d'autant plus

acceptable que le pH est constant, *ie* que le pouvoir tampon est élevé, *ie* que la concentration du couple tampon est élevée, *ie* que la concentration en ligand base faible L est grande. Ainsi, on peut en déduire que la linéarisation de type Gran post équivalence pour un système tampon fortement complexant du mercure(II) sera très délicate. Mais ceci ne provient non pas de la méthode de Gran, mais des limites du suivi de titrage à l'aide de l'électrode Hg(II)/Hg( $\ell$ ) qui ne fonctionne plus guère en tant qu'indicatrice de la concentration en EDTA libre.

## 6. TITRAGE DE L'EDTA LIBRE

Nous allons finalement examiner le titrage de l'EDTA libre par coulée d'un cation  $M^{n+}$ . Cette situation se produit si l'on cherche à doser directement l'EDTA, ou alors si on cherche à déterminer l'excès d'EDTA restant lors d'un titrage indirect d'un autre cation par exemple.

Dans ce paragraphe  $V$  représente le volume de la solution titrée, contenant initialement l'EDTA libre de quantité de matière  $C_Y V_Y$ , et  $V_M$  le volume de la solution titrante de concentration  $C_M$  en cation métallique.

Avant l'équivalence, le cation métallique est en défaut, et on retrouve un raisonnement analogue à celui conduisant à l'équation (7). Ainsi, le tracé de la fonction  $\exp\left(-\frac{2F}{RT} \Delta E\right)$  en fonction de  $V_M$  doit fournir (en présence d'une solution tampon de pouvoir tampon important assurant un pH constant) après l'équivalence une portion de droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour  $V_M$  égal au volume équivalent. Nécessairement les restrictions introduites au paragraphe 5 (concernant l'emploi d'un système tampon impliquant une base ligand de l'ion  $Hg^{2+}$ ) demeurent.

De même, après l'équivalence, le cation métallique est en excès, et on retrouve un raisonnement analogue à celui menant à la forme linéarisée (10), ainsi si  $HgY^{2-}$  est forme ultramajoritaire du mercure(II) dans le système, la tension mesurée se développe selon :

$$\Delta E = (E^\circ - E_{ref}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_0 V \beta (C_M V_M - C_Y V_Y)}{(V + V_M) C_Y V_Y \left(1 + \sum_m \beta_{OHm} [OH^-]^m + \sum_m \beta_{Lm} [L]^m\right)}$$

$$\exp\left(\frac{2F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_M) = \exp\left(\frac{2F}{RT} (E^\circ - E_{ref})\right) \times \frac{C_0 V \beta (C_M V_M - C_Y V_Y)}{C_Y V_Y \left(1 + \sum_m \beta_{OHm} 10^{mpH - mpK_c} + \sum_m \beta_{Lm} [L]^m\right)} \quad (13)$$

L'équation (13) montre que le tracé de la fonction  $\exp\left(\frac{2F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_M)$  en fonction de  $V_M$  fournit avant l'équivalence une portion de droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour  $V_M$  égal au volume équivalent. Il faut néanmoins que le tampon possède un pouvoir tampon suffisant pour assurer un pH constant, et qu'il soit suffisamment concentré pour que la concentration en ligand [L] puisse être supposée constante. Les restrictions dégagées précédemment (paragraphes 3.2. et 5.) demeurent. Il faut privilégier un pH de travail pas trop élevé si le tampon employé n'implique pas un ligand de l'ion  $\text{Hg}^{2+}$ . En revanche si le tampon contient une base faible bon ligand du mercure(II), cette forme linéarisée risque de ne pas proposer de tracé exploitable analytiquement.

## CONCLUSION

Ce travail nous a permis d'étudier l'application de la méthode de Gran à des suivis potentiométriques usuels en complexométrie, utilisant l'EDTA et couplant une électrode à cupule de mercure à l'emploi du complexe  $\text{HgY}^{2-}$ .

Il nous a été possible de dégager pour chaque type de titrage (titrage d'un cation métallique par l'EDTA, et de l'EDTA par un cation métallique) deux formes linéarisées de type Gran : une utilisable avant l'équivalence et l'autre exploitable pour la partie post-équivalence.

Les conditions de validité de ces expressions ont été discutées en fonction de nombreux facteurs influençant le suivi potentiométrique : le pH de travail (ayant un impact sur la distribution des espèces du mercure(II)), le pouvoir tampon du milieu (nécessaire pour assurer une linéarisation satisfaisante), la présence d'un ligand complexant le cation titré (ou titrant) et finalement l'emploi du système tampon impliquant un bon ligand de l'ion  $\text{Hg}^{2+}$ .

Deux principales restrictions sont apparues : le travail à un pH élevé pour des phases du titrage où l'EDTA est en défaut et la difficulté d'obtenir des formes linéarisées satisfaisantes lorsque le tampon contient une base faible bon ligand du mercure(II).

Il est à noter que ces limitations majeures ne sont pas liées à la méthodologie de linéarisation de type Gran, mais à la remise en cause du suivi du titrage par potentiométrie à électrode de mercure. En effet, l'ion  $\text{HgY}^{2-}$  n'étant plus alors forme ultramajoritaire du mercure(II) en solution, l'électrode de mesure ne se comporte plus comme une électrode indicatrice de la concentration en EDTA. Les conséquences de ces configurations sur le suivi potentiométrique ont par ailleurs été analysées.

Le tableau donné en annexe résume les principaux résultats et conclusions établis dans cet article.

## REMERCIEMENTS

J'exprime mes sincères remerciements à mes collègues Amélie AMIELH, Mathilde JÉZÉQUEL et Régine LESTRADE, pour leurs lectures et relectures amicales et motivées.

## BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] Gran plot : [http://en.wikipedia.org/wiki/Gran\\_plot](http://en.wikipedia.org/wiki/Gran_plot)
- [2] GRAN G. "Détermination of the equivalence point in potentiometric titrations". *Acta Chemica Scandinavica*, 1950, vol. 4, p. 559-577. Cité par [1].
- [3] LOPES L. « Méthode de Gran : applications aux titrages acido-basiques ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, février 2010, vol. 104, n° 921 (1), p. 153-166.
- [4] LOPES L. « Méthode de Gran : applications aux titrages redox ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, décembre 2010, vol. 104, n° 929 (2), p. 67-83.
- [5] LOPES L. « Méthode de Gran : applications aux titrages argentimétriques ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, décembre 2010, vol. 104, n° 929 (2), p. 85-91.
- [6] SKOOG D. A., WEST D. M. et HOLLER F. J. *Chimie analytique*. Paris : De Boeck, 1997.
- [7] LOPES L. « Réactions "totales" en solution aqueuse ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, mars 2005, vol. 99, n° 872 (1), p. 385-396.
- [8] BERNARD M. et BUSNOT F. *Usuel de chimie générale et minérale*. Paris : Dunod, 1996.
- [9] Logiciel *SimDose* (version 2). PIERRON entreprise, 2000.



**Ludovic LOPES**

Docteur en chimie

Agrégé de sciences physiques (chimie)

Ancien élève de l'ENS de Lyon

Professeur en BTS chimie

Lycée Léonard de Vinci

Calais (Pas-de-Calais)

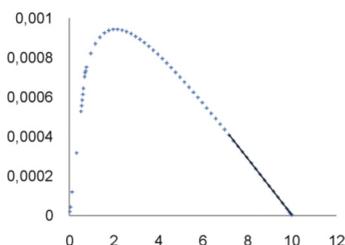
## Annexe

### Linéarisations de type Gran applicables lors de titrages complexométriques impliquant l'EDTA suivis par potentiométrie sur électrode de mercure en présence du complexe $HgY^{2-}$

#### Titration d'un cation métallique par l'EDTA

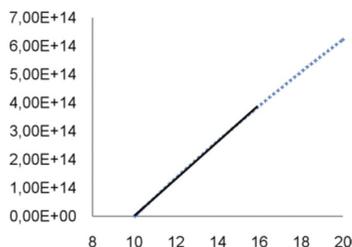
Forme linéarisée avant l'équivalence

$$\exp\left(\frac{2F}{RT} \Delta E\right) \times V_Y (V + V_Y) = f(V_Y)$$



Forme linéarisée après l'équivalence

$$\exp\left(-\frac{2F}{RT} \Delta E\right) = f(V_Y)$$



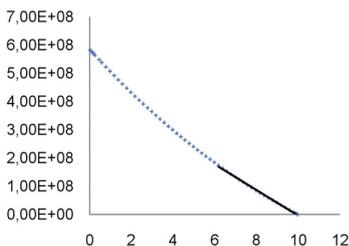
- ◆ Zone de linéarité d'amplitude variable au voisinage du volume équivalent.
- ◆ Linéarité correcte pour des pH de travail relativement acides et en l'absence d'un bon ligand du mercure(II).
- ◆ Zone de linéarité d'assez large amplitude pour toute la partie post-équivalence ou au voisinage du volume équivalent.
- ◆ Linéarité exploitable pour des pH de travail relativement élevés (alcalinoterreux) et en l'absence d'un bon ligand du mercure(II).
- ◆ Linéarité nettement restreinte en présence d'un bon ligand du mercure(II).

- 
- ◆  $\Delta E$  : tension mesurée.
  - ◆  $F$  : constante de Faraday.
  - ◆  $R$  : constante des gaz parfaits.
  - ◆  $T$  : température.
  - ◆  $V$  : volume de la solution titrée au départ du titrage.
  - ◆  $V_Y$  : volume d'EDTA coulé.

## Titrage de l'EDTA par un cation métallique

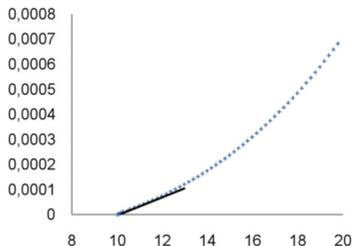
Forme linéarisée avant l'équivalence

$$\exp\left(-\frac{2F}{RT} \Delta E\right) = f(V_M)$$



Forme linéarisée après l'équivalence

$$\exp\left(\frac{2F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_M) = f(V_M)$$



- ◆ Zone de linéarité d'assez large amplitude pour toute la partie précédant l'équivalence ou au voisinage du volume équivalent.
- ◆ Linéarité exploitable pour des pH de travail relativement élevés (alcalinoterreux) et en l'absence d'un bon ligand du mercure(II).
- ◆ Linéarité nettement restreinte en présence d'un bon ligand du mercure(II).

- 
- ◆  $\Delta E$  : tension mesurée.
  - ◆  $F$  : constante de Faraday.
  - ◆  $R$  : constante des gaz parfaits.
  - ◆  $T$  : température.
  - ◆  $V$  : volume de la solution titrée au départ du titrage.
  - ◆  $V_M$  : volume de cation métallique coulé.