

# Méthode de Gran : applications aux titrages argentimétriques

par Ludovic LOPES  
Lycée Léonard de Vinci - 62228 Calais Cedex  
ludovic.lobes@ac-lille.fr

## RÉSUMÉ

Cet article de type « revue » se propose de présenter les principales linéarisations de type Gran qui peuvent être conduites sur les titrages argentimétriques suivis par potentiométrie à courant nul. Pour chaque type de titrage, deux formes linéarisées de type Gran sont présentées.

## INTRODUCTION

De nombreux titrages courants peuvent être suivi par potentiométrie à courant nul : acido-basique, redox ou par précipitation (argentimétrie par exemple). 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 (dans le cas de courbes centrosymétriques), 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) [1-3].

Toutefois, peu de littérature en français recensant les différentes applications de la méthode de Gran est aisément accessible. Ce document de type « revue » a donc pour but de rétablir rapidement et récapituler les différentes linéarisations de type Gran usuelles, applicables aux titrages argentimétriques suivis par potentiométrie à courant nul.

## 1. TITRAGE D'UN HALOGÉNURE PAR LE CATION ARGENT

Soit le titrage par précipitation d'un halogénure  $X^-$  par le cation  $Ag^+$ . On note,  $C_2$  la concentration de l'halogénure titré,  $V_2$  la prise d'essai engagée,  $C_1$  la concentration de la solution de nitrate d'argent titrante et  $V_1$  le volume de solution titrante versé. Notons  $V$  le volume de la solution titrée au départ du titrage.

### 1.1. Avant l'équivalence

Considérons une position du titrage avant l'équivalence (solution de nitrate d'argent introduite en défaut). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage permet d'accéder à la solution équivalente<sup>1</sup> [4] :

<sup>1</sup> Ce document traitant des solutions aqueuses, afin d'alléger les écritures, les indices précisant les états de référence thermodynamique « (aq) » et « (liq) » ne sont pas mentionnés.



Immergeons une électrode d'argent en solution. Nous sommes en présence du couple redox  $AgX_{(s)} / Ag_{(s)}$  (de potentiel standard  $E^\circ$ ). Alors, le potentiel de cette électrode indicatrice est fixé par la loi de Nernst<sup>2</sup> :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{V + V_1}{C_2V_2 - C_1V_1}$$

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

$$\Delta E = (E^\circ - E_{ref}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{V + V_1}{C_2V_2 - C_1V_1}$$

soit

$$\exp\left(-\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1) = \exp\left(-\frac{F}{RT} (E^\circ - E_{ref})\right) \times (C_2V_2 - C_1V_1)$$

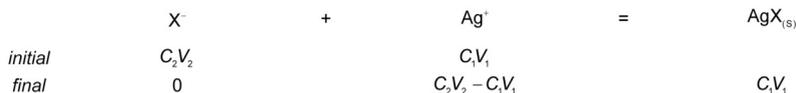
(1)

L'équation (1) montre que le tracé de la fonction  $\exp\left(-\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)$  en fonction de  $V_1$  doit fournir avant l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour  $V_1$  tel que :  $C_2V_2 - C_1V_1 = 0$  soit pour le volume équivalent :

$$V_{1\text{éq}} = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

## 1.2. Après l'équivalence

Considérons désormais une position du titrage après l'équivalence (solution de nitrate d'argent introduite en excès). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage permet d'accéder à la solution équivalente :



Immergeons une électrode d'argent en solution. Nous sommes en présence du couple redox  $Ag^+ / Ag_{(s)}$  (de potentiel standard  $E^\circ$ ). Alors, le potentiel de cette électrode indicatrice est fixé par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V + V_1}$$

<sup>2</sup> Dans ce document, nous développerons les activités des solutés dans l'échelle des concentrations, en opposant les coefficients d'activité ( $\gamma$ ) proches de l'unité. De plus, afin d'alléger les écritures nous emploierons la notation usuelle simplifiée  $a_i = C_i$  qui présuppose que toutes les concentrations sont implicitement exprimées en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

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

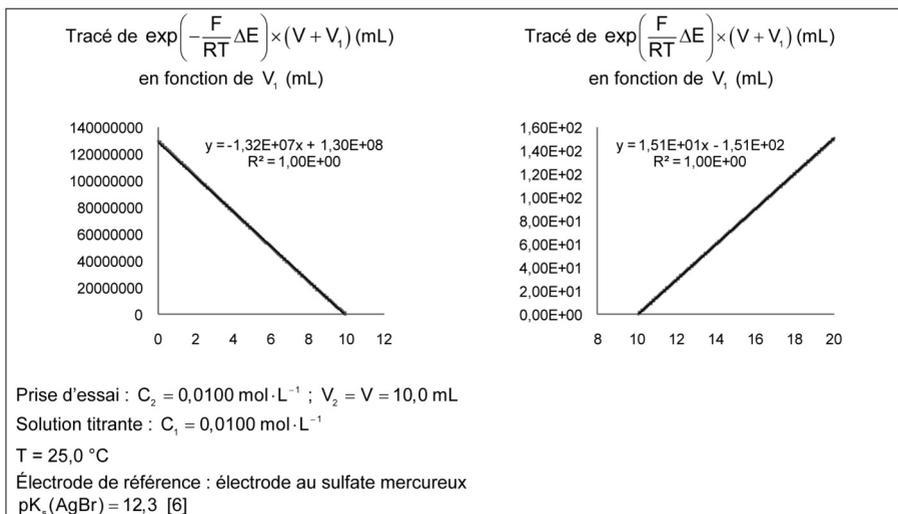
$$\Delta E = (E^{\circ'} - E_{ref}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V + V_1}$$

soit (2)

$$\exp\left(\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1) = \exp\left(\frac{F}{RT} (E^{\circ'} - E_{ref})\right) \times (C_1 V_1 - C_2 V_2)$$

L'équation (2) montre que le tracé de la fonction  $\exp\left(\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)$  en fonction de  $V_1$  doit fournir avant l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour  $V_1$  égal au volume équivalent.

Dans ce type de titrage, au moins deux formes linéarisées de type Gran (1) et (2) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 1 présente un exemple de titrage simulé par le logiciel Dozzaqueux (version 2.5) [5], linéarisé à l'aide des relations (1) et (2). Les résultats de la régression linéaire sont donnés sous forme de l'équation de la droite modèle, et de la valeur du coefficient  $r^2$ .



**Figure 1 :** Titrage d'une solution d'ions  $\text{Br}^-$  par une solution d'ions  $\text{Ag}^+$ .

## 2. TITRAGE DU CATION ARGENT PAR UN HALOGÉNURE

Soit le titrage par précipitation du cation  $\text{Ag}^+$  par un halogénure  $\text{X}^-$ . On note,  $C_2$  la concentration de la solution de l'ion argent titrée,  $V_2$  la prise d'essai engagée,  $C_1$  la concentration de la solution d'halogénure titrante et  $V_1$  le volume de solution titrante versé. Notons  $V$  le volume de la solution titrée au départ du titrage.

### 2.1. Avant l'équivalence

Considérons une position du titrage avant l'équivalence (solution d'halogénure introduite en défaut). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage permet d'accéder à la solution équivalente :



Immergeons une électrode d'argent en solution. Nous sommes en présence du couple redox  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}$  (de potentiel standard  $E^\circ$ ). Par une démarche analogue à celle du premier paragraphe, on obtient [3] :

$$\exp\left(\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1) = \exp\left(\frac{F}{RT} (E^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times (C_2V_2 - C_1V_1) \quad (3)$$

L'équation (3) montre que le tracé de la fonction  $\exp\left(\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)$  en fonction de  $V_1$  doit fournir avant l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour  $V_1$  égal au volume équivalent.

### 2.2. Après l'équivalence

Considérons désormais une position du titrage après l'équivalence (solution de l'ion halogénure introduite en excès). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage permet d'accéder à la solution équivalente :



Immergeons une électrode d'argent en solution. Nous sommes en présence du couple redox  $\text{AgX}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}$  (de potentiel standard  $E^\circ$ ). Par une démarche analogue à celle du premier paragraphe, on obtient [3] :

$$\exp\left(-\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1) = \exp\left(-\frac{F}{RT} (E^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times (C_1V_1 - C_2V_2) \quad (4)$$

L'équation (4) montre que le tracé de la fonction  $\exp\left(-\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)$  en fonction de  $V_1$  doit fournir avant l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour  $V_1$  égal au volume équivalent.

Dans ce type de titrage, au moins deux formes linéarisées de type Gran (3) et (4) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 2 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (3) et (4). Les résultats de la régression linéaire sont donnés sous forme de l'équation de la droite modèle, et de la valeur du coefficient  $r^2$ .

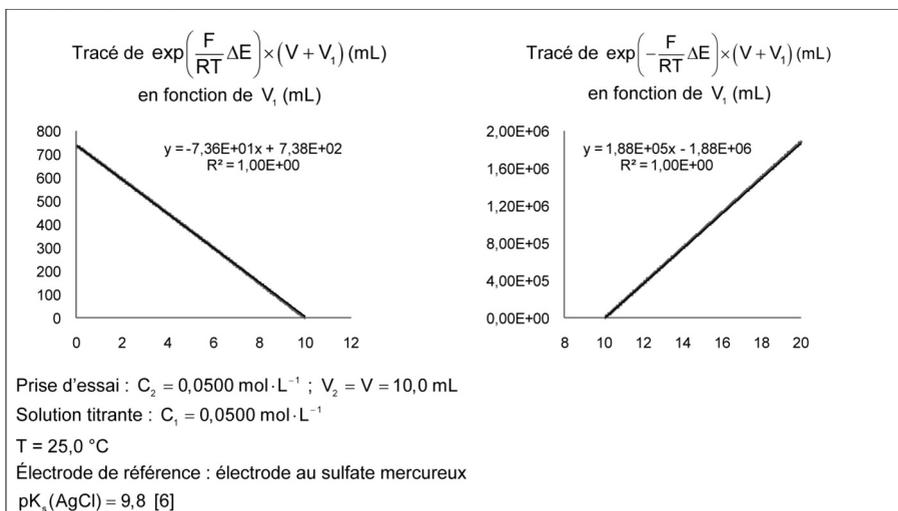


Figure 2 : Titrage d'une solution d'ions  $\text{Ag}^+$  par une solution d'ions  $\text{Cl}^-$ .

## CONCLUSION

Le tableau page suivante rappelle pour chaque type de suivi potentiométrique, les formes linéarisées de type Gran obtenues. À chaque type de titrage correspond deux linéarisations de type Gran spécifiques. Il est important de noter que si la linéarisation concernant la partie « avant équivalence » peut être mise en œuvre dès le début du titrage, elle n'est pas nécessairement celle qui conduit au traitement linéaire le plus aisé et donc le plus précis.

On rappelle que toute forme linéarisée fournit une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour une abscisse égale au volume équivalent.

## REMERCIEMENTS

J'exprime mes sincères remerciements à Xavier BATAILLE pour son actif rôle de réviseur durant l'élaboration de ce document.

Je remercie également le comité de lecture du Bulletin de l'Union des Professeurs de physique et de chimie, pour le temps consacré à la finalisation de ce document.

## BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] Graphe de Gran : [http://fr.wikipedia.org/wiki/Méthode\\_de\\_Gran](http://fr.wikipedia.org/wiki/Méthode_de_Gran)
- [2] GRAN G. "Determination of the equivalence point in potentiometric titrations". *Acta Chemica Scandinavica*, 1950, vol. 4, p. 559-577. Cité par [1].
- [3] LOPES L. Linéarisations de type Gran : [http://www.educnet.education.fr/rnchimie/chi\\_gen/dossiers/lopes/methode\\_gran.pdf](http://www.educnet.education.fr/rnchimie/chi_gen/dossiers/lopes/methode_gran.pdf)

- [4] LOPES L. « Réactions "totales" en solution aqueuse ». *Bull. Un. Phys.*, mars 2005, vol. 99, n° 872 (1), p. 385-396.
- [5] BIANSAN J.-M. Logiciel Dozzaqueux (version 2.5.)  
<http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>
- [6] BERNARD M. et BUSNOT F. *Usuel de chimie générale et minérale*. Dunod, 1996.



**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 Méthode de Gran

Titrages argentimétriques			
Type de titrage	Équation de la forme	Forme linéarisée avant l'équivalence	Forme linéarisée après l'équivalence
Halogénure par $\text{Ag}^+$	$\text{X}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgX}_{(s)}$	$\exp\left(-\frac{F}{RT}\Delta E\right) \times (V + V_1)$	$\exp\left(\frac{F}{RT}\Delta E\right) \times (V + V_1)$
			<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>V</math> : volume de la solution titrée au départ du titrage</li> <li>• <math>V_1</math> : volume de solution titrante coulé</li> <li>• <math>F</math> : Faraday</li> </ul>
A $\text{Ag}^+$ par halogénure	$\text{Ag}^+ + \text{X}^- = \text{AgX}_{(s)}$	$\exp\left(\frac{F}{RT}\Delta E\right) \times (V + V_1)$	$\exp\left(-\frac{F}{RT}\Delta E\right) \times (V + V_1)$
			<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>R</math> : constante des gaz parfaits</li> <li>• <math>T</math> : température</li> <li>• <math>\Delta E</math> : tension mesurée</li> </ul>