

## Méthode de Gran : applications aux titrages redox

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 redox suivis par potentiométrie à courant nul (électrode de troisième espèce). 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].

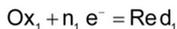
Toutefois, peu de littérature en français recensant les différentes applications de la méthode de Gran est aisément accessible. Ce document de type « revue » a donc pour but de rétablir rapidement et récapituler les différentes linéarisations de type Gran usuelles, applicables aux titrages redox suivis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

### 1. TITRAGE D'UN RÉDUCTEUR PAR UN OXYDANT

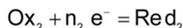
Soit le titrage redox d'un réducteur noté  $\text{Red}_2$  (soit  $\text{Ox}_2$  son oxydant conjugué, et  $E^\circ_2$  le potentiel standard d'oxydoréduction du couple  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ ) par un oxydant  $\text{Ox}_1$  (soit  $\text{Red}_1$  son réducteur associé, et  $E^\circ_1$  le potentiel standard d'oxydoréduction du couple  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$ ). On note,  $C_2$  la concentration du réducteur titré,  $V_2$  la prise d'essai engagée,  $C_1$  la concentration de l'oxydant titrant et  $V_1$  le volume de solution titrante versé. Notons  $V$  le volume de la solution titrée au départ du titrage.

### 1.1. Cas simple

Supposons que les couples redox correspondent à des demi-équations électroniques simples du type<sup>1</sup> :



et :



#### 1.1.1. Avant l'équivalence

Considérons une position du titrage avant l'équivalence (oxydant introduit en défaut). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage permet d'accéder à la solution équivalente<sup>2</sup> [4] :

	$n_1 \text{Red}_2$	+	$n_2 \text{Ox}_1$	=	$n_2 \text{Red}_1$	+	$n_1 \text{Ox}_2$
<i>initial</i>	$C_2 V_2$		$C_1 V_1$				
<i>final</i>	$C_2 V_2 - n_1 / n_2 C_1 V_1$		0		$C_1 V_1$		$n_1 / n_2 C_1 V_1$

La solution équivalente nous permet de travailler commodément<sup>3</sup> à l'aide du couple  $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ . Si toutes les espèces redox sont en solution, alors le potentiel d'une électrode de troisième espèce immergée dans la solution est fixé par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ_2 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{\frac{n_1}{n_2} C_1 V_1}{C_2 V_2 - \frac{n_1}{n_2} C_1 V_1} = E^\circ_2 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{n_1 C_1 V_1}{n_2 C_2 V_2 - n_1 C_1 V_1}$$

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

$$\Delta E = (E^\circ_2 - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{n_1 C_1 V_1}{n_2 C_2 V_2 - n_1 C_1 V_1}$$

soit :

$$\boxed{\exp\left(-\frac{n_2 F}{RT} \Delta E\right) \times V_1 = \exp\left(-\frac{n_2 F}{RT} (E^\circ_2 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{n_2 C_2 V_2 - n_1 C_1 V_1}{n_1 C_1}} \quad (1)$$

L'équation (1) montre que le tracé de la fonction  $\exp\left(-\frac{n_2 F}{RT} \Delta E\right) \times V_1$  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 :

$$C_2 V_2 - \frac{n_1}{n_2} C_1 V_1 = 0$$

<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.

<sup>2</sup> Dans ce document, nous développerons les activités des solutés dans l'échelle des concentrations, en supposant 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  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

<sup>3</sup> Hormis lorsque  $V_1$  tend vers zéro (tout début du titrage) et lorsque  $V_1$  tend vers le volume équivalent.

soit pour le volume équivalent : 
$$V_{\text{éq}} = \frac{n_2 C_2 V_2}{n_1 C_1}$$

### 1.1.2. Après l'équivalence

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

	$n_1 \text{Red}_2$	+	$n_2 \text{Ox}_1$	=	$n_2 \text{Red}_1$	+	$n_1 \text{Ox}_2$
<i>initial</i>	$C_2 V_2$		$C_1 V_1$				
<i>final</i>	0		$C_1 V_1 - n_2 / n_1 C_2 V_2$		$n_2 / n_1 C_2 V_2$		$C_2 V_2$

La solution équivalente nous permet de travailler commodément<sup>4</sup> à l'aide du couple  $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ . Si toutes les espèces redox sont en solution, alors le potentiel d'une électrode de troisième espèce immergée dans la solution est fixé par la loi de Nernst :

$$E = E_1^\circ + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{n_1 C_1 V_1 - n_2 C_2 V_2}{n_2 C_2 V_2}$$

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

$$\Delta E = (E_1^\circ - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{n_1 C_1 V_1 - n_2 C_2 V_2}{n_2 C_2 V_2}$$

soit :

$$\boxed{\exp\left(\frac{n_1 F}{RT} \Delta E\right) = \exp\left(\frac{n_1 F}{RT} (E_1^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{n_1 C_1 V_1 - n_2 C_2 V_2}{n_2 C_2 V_2}} \quad (2)$$

L'équation (2) montre que le tracé de la fonction  $\exp\left(\frac{n_1 F}{RT} \Delta E\right)$  en fonction de  $V_1$  doit fournir après 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  $r^2$ .

<sup>4</sup> Hormis lorsque  $V_1$  tend vers le volume équivalent.

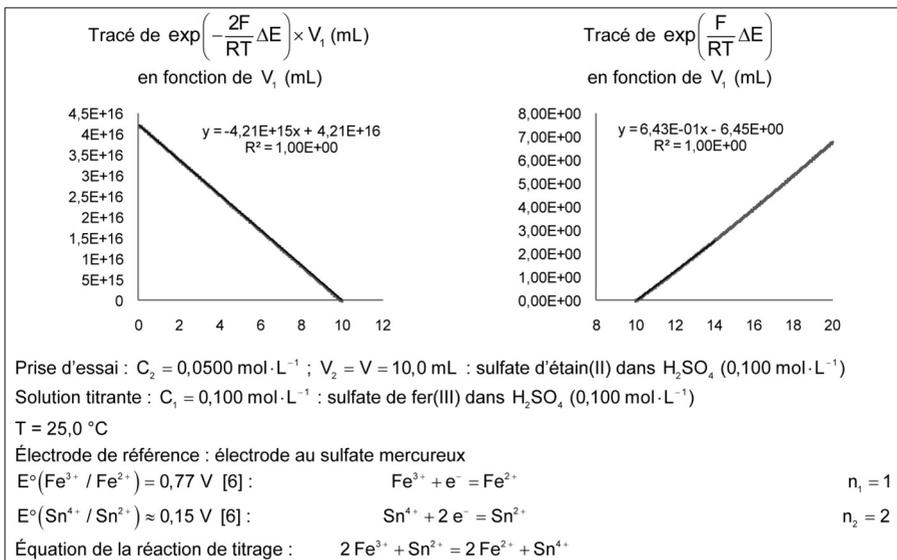


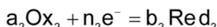
Figure 1 : Titrage d'une solution d'ions  $\text{Sn}^{2+}$  par une solution d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

## 1.2. Impact de la stœchiométrie

Considérons l'éventualité où les couples redox correspondent à des demi-équations électroniques plus complexes telles :

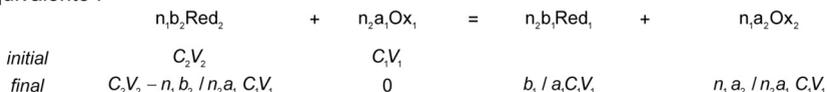


et :



### 1.2.1. Avant l'équivalence

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



Dans ce cas la loi de Nernst se développe selon :

$$E = E^\circ_2 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{\left( \frac{n_1 a_2 C_1 V_1}{n_2 a_1} \right)^{a_2} (V + V_1)^{b_2 - a_2}}{\left( C_2 V_2 - \frac{n_1 b_2 C_1 V_1}{n_2 a_1} \right)^{b_2}}$$

et la tension  $\Delta E$  mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence s'écrit :

$$\Delta E = (E^\circ_2 - E_{ref}) + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{\left( \frac{n_1 a_2 C_1 V_1}{n_2 a_1} \right)^{a_2} (V + V_1)^{b_2 - a_2}}{\left( C_2 V_2 - \frac{n_1 b_2 C_1 V_1}{n_2 a_1} \right)^{b_2}}$$

soit :

$$\exp\left(-\frac{n_2 F}{b_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{a_2}{b_2}} (V + V_1)^{\frac{b_2 - a_2}{b_2}} = \exp\left(-\frac{n_2 F}{b_2 RT} (E^\circ_2 - E_{ref})\right) \times \frac{C_2 V_2 - \frac{n_1 b_2 C_1 V_1}{n_2 a_1}}{\left(\frac{n_1 a_2 C_1}{n_2 a_1}\right)^{\frac{a_2}{b_2}}} \quad (3)$$

L'équation (3) montre alors que le tracé de la fonction  $\exp\left(-\frac{n_2 F}{b_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{a_2}{b_2}} (V + V_1)^{\frac{b_2 - a_2}{b_2}}$  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 :

$$C_2 V_2 - \frac{n_1 b_2}{n_2 a_1} C_1 V_1 = 0$$

soit pour le volume équivalent :

$$V_{1eq} = \frac{n_2 a_1 C_2 V_2}{n_1 a_2 C_1}$$

### 1.2.2. Après l'équivalence

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

	$n_1 b_2 \text{Red}_2$	+	$n_2 a_1 \text{Ox}_1$	=	$n_2 b_1 \text{Red}_1$	+	$n_1 a_2 \text{Ox}_2$
<i>initial</i>	$C_2 V_2$		$C_1 V_1$				
<i>final</i>	0		$C_1 V_1 - n_2 a_1 / n_1 b_2 C_2 V_2$		$n_2 b_1 / n_1 b_2 C_2 V_2$		$n_1 a_2 / n_1 b_2 C_2 V_2$

Dans ce cas la loi de Nernst se développe selon :

$$E = E^\circ_1 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{\left( C_1 V_1 - \frac{n_2 a_1}{n_1 b_2} C_2 V_2 \right)^{a_1} (V + V_1)^{b_1 - a_1}}{\left( \frac{n_2 b_1}{n_1 b_2} C_2 V_2 \right)^{b_1}}$$

et la tension  $\Delta E$  mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence s'écrit :

$$\Delta E = (E^\circ_1 - E_{ref}) + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{\left( C_1 V_1 - \frac{n_2 a_1}{n_1 b_2} C_2 V_2 \right)^{a_1} (V + V_1)^{b_1 - a_1}}{\left( \frac{n_2 b_1}{n_1 b_2} C_2 V_2 \right)^{b_1}}$$

$$\text{soit : } \exp\left(\frac{n_1 F}{a_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{a_1 - b_1}{a_1}} = \exp\left(\frac{n_1 F}{a_1 RT} (E^\circ_1 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_1 V_1 - \frac{n_2 a_1}{n_1 b_2} C_2 V_2}{\left(\frac{n_2 b_1}{n_1 b_2} C_2 V_2\right)^{\frac{b_1}{a_1}}} \quad (4)$$

L'équation (4) montre alors que le tracé de la fonction  $\exp\left(\frac{n_1 F}{a_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{a_1 - b_1}{a_1}}$  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  $r^2$ .

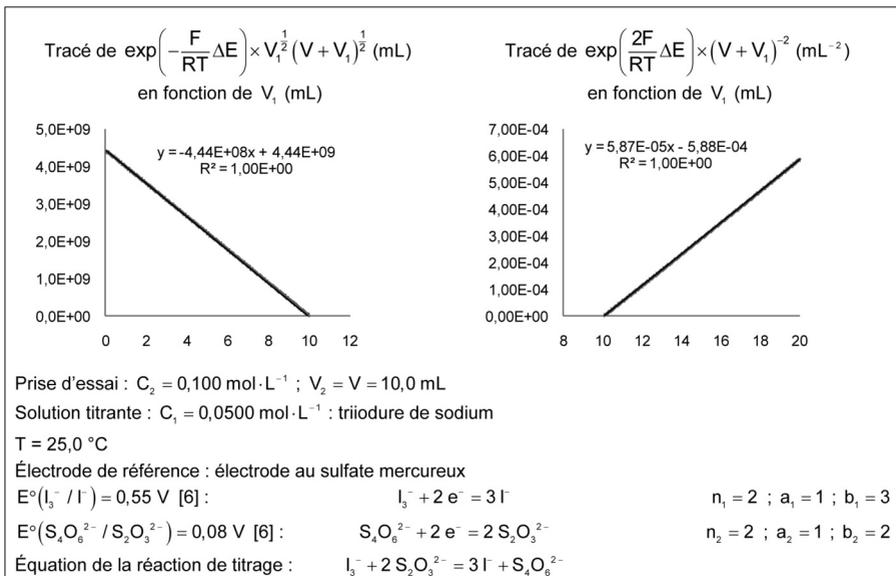
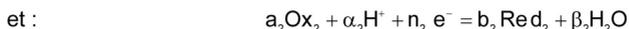


Figure 2 : Titrage d'une solution d'ions  $S_2O_3^{2-}$  par une solution d'ions  $I_3^-$ .

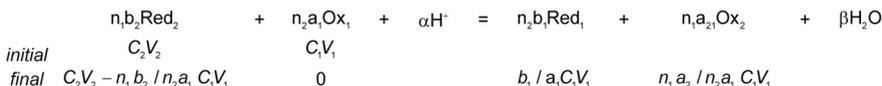
### 1.3. Impact du pH

Considérons l'éventualité où les couples redox correspondent à des demi-équations électroniques impliquant des ions  $H^+$  (afin de simplifier les équations) telles :



### 1.3.1. Avant l'équivalence

Soit une position du titrage avant l'équivalence (oxydant introduit en défaut). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage (consommant généralement des ions oxonium au final) permet d'accéder à la solution équivalente :



Ce type de titrages est généralement conduit dans un milieu contenant un grand excès d'acide fort, de telle sorte que l'on puisse considérer la concentration en ions oxonium comme quasi constante durant le titrage. Dans ce cas la loi de Nernst se développe selon :

$$E = E^\circ_2 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{\left( \frac{n_1 a_2}{n_2 a_1} C_1 V_1 \right)^{a_2} 10^{-\alpha_2 \text{pH}} (V + V_1)^{b_2 - a_2}}{\left( C_2 V_2 - \frac{n_1 b_2}{n_2 a_1} C_1 V_1 \right)^{b_2}}$$

et la tension  $\Delta E$  mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence s'écrit :

$$\Delta E = (E^\circ_2 - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{\left( \frac{n_1 a_2}{n_2 a_1} C_1 V_1 \right)^{a_2} 10^{-\alpha_2 \text{pH}} (V + V_1)^{b_2 - a_2}}{\left( C_2 V_2 - \frac{n_1 b_2}{n_2 a_1} C_1 V_1 \right)^{b_2}}$$

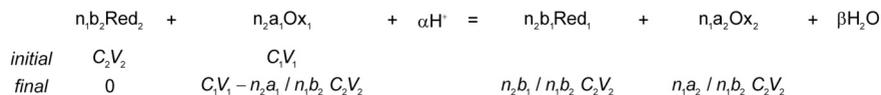
soit :

$$\exp\left(-\frac{n_2 F}{b_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{a_2}{b_2}} (V + V_1)^{\frac{b_2 - a_2}{b_2}} = \exp\left(-\frac{n_2 F}{b_2 RT} (E^\circ_2 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_2 V_2 - \frac{n_1 b_2}{n_2 a_1} C_1 V_1}{\left(\frac{n_1 a_2}{n_2 a_1} C_1\right)^{\frac{a_2}{b_2}} 10^{-\frac{\alpha_2 \text{pH}}{b_2}}}$$
(5)

L'équation (5) montre alors que le tracé de la fonction  $\exp\left(-\frac{n_2 F}{b_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{a_2}{b_2}} (V + V_1)^{\frac{b_2 - a_2}{b_2}}$  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.

### 1.3.2. Après l'équivalence

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



Dans ce cas la loi de Nernst se développe selon :

$$E = E^{\circ}_1 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{\left( C_1 V_1 - \frac{n_2 a_1}{n_1 b_2} C_2 V_2 \right)^{a_1} 10^{-\alpha \text{pH}} (V + V_1)^{b_1 - a_1}}{\left( \frac{n_2 b_1}{n_1 b_2} C_2 V_2 \right)^{b_1}}$$

et la tension  $\Delta E$  mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence s'écrit :

$$\Delta E = (E^{\circ}_1 - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{\left( C_1 V_1 - \frac{n_2 a_1}{n_1 b_2} C_2 V_2 \right)^{a_1} 10^{-\alpha \text{pH}} (V + V_1)^{b_1 - a_1}}{\left( \frac{n_2 b_1}{n_1 b_2} C_2 V_2 \right)^{b_1}}$$

soit :

$$\exp\left(\frac{n_1 F}{a_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{a_1 - b_1}{a_1}} = \exp\left(\frac{n_1 F}{a_1 RT} (E^{\circ}_1 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_1 V_1 - \frac{n_2 a_1}{n_1 b_2} C_2 V_2}{\left(\frac{n_2 b_1}{n_1 b_2} C_2 V_2\right)^{\frac{b_1}{a_1}}} \times 10^{-\frac{\alpha \text{pH}}{a_1}} \quad (6)$$

L'équation (6) montre alors que le tracé de la fonction  $\exp\left(\frac{n_1 F}{a_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{a_1 - b_1}{a_1}}$  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 (5) et (6) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 3 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (5) et (6). Les résultats de la régression linéaire sont donnés sous forme de l'équation de la droite modèle, et de la valeur du coefficient  $r^2$ .

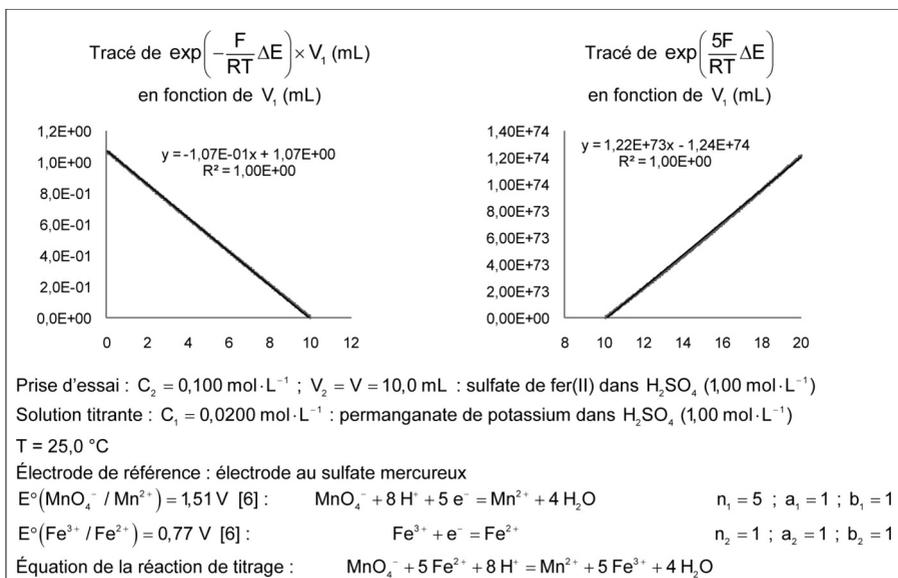


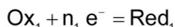
Figure 3 : Titrage d'une solution d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  par une solution d'ions  $\text{MnO}_4^-$ .

## 2. TITRAGE D'UN OXYDANT PAR UN RÉDUCTEUR

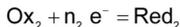
Soit le titrage redox d'un oxydant noté  $\text{Ox}_2$  (soit  $\text{Red}_2$  son réducteur conjugué, et  $E^\circ_2$  le potentiel standard d'oxydoréduction du couple  $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ ) par un réducteur  $\text{Red}_1$  (soit  $\text{Ox}_1$  son oxydant associé, et  $E^\circ_1$  le potentiel standard d'oxydoréduction du couple  $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ ). On note,  $C_2$  la concentration de l'oxydant titré,  $V_2$  la prise d'essai engagée,  $C_1$  la concentration du réducteur titrant et  $V_1$  le volume de solution titrante versé. Notons  $V$  le volume de la solution titrée au départ du titrage.

### 2.1. Cas simple

Supposons que les couples redox correspondent à des demi-équations électroniques simples du type :



et :



#### 2.1.1. Avant l'équivalence

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

	$n_1 \text{Ox}_2$	+	$n_2 \text{Red}_1$	=	$n_2 \text{Ox}_1$	+	$n_1 \text{Red}_2$
<i>initial</i>	$C_2 V_2$		$C_1 V_1$				
<i>final</i>	$C_2 V_2 - n_1 / n_2 C_1 V_1$		0		$C_1 V_1$		$n_1 / n_2 C_1 V_1$

La solution équivalente nous permet de travailler commodément à l'aide du couple  $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ . Par une démarche analogue à celle du premier paragraphe on obtient [3] :

$$\exp\left(\frac{n_2 F}{RT} \Delta E\right) \times V_1 = \exp\left(\frac{n_2 F}{RT} (E_2^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{n_2 C_2 V_2 - n_1 C_1 V_1}{n_1 C_1} \quad (7)$$

L'équation (7) montre que le tracé de la fonction  $\exp\left(\frac{n_2 F}{RT} \Delta E\right) \times V_1$  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 :  $C_2 V_2 - \frac{n_1}{n_2} C_1 V_1 = 0$  soit pour le volume équivalent :

$$V_{1\text{éq}} = \frac{n_2 C_2 V_2}{n_1 C_1}.$$

### 2.1.2. Après l'équivalence

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

	$n_1 \text{Ox}_2$	+	$n_2 \text{Red}_1$	=	$n_2 \text{Ox}_1$	+	$n_2 \text{Red}_2$
<i>initial</i>	$C_2 V_2$		$C_1 V_1$				
<i>final</i>	0		$C_1 V_1 - n_2 / n_1 C_2 V_2$		$n_2 / n_1 C_2 V_2$		$C_2 V_2$

La solution équivalente nous permet de travailler commodément à l'aide du couple  $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ . Par une démarche analogue à celle du premier paragraphe on obtient [3] :

$$\exp\left(-\frac{n_1 F}{RT} \Delta E\right) = \exp\left(-\frac{n_1 F}{RT} (E_1^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{n_1 C_1 V_1 - n_2 C_2 V_2}{n_2 C_2 V_2} \quad (8)$$

L'équation (8) montre que le tracé de la fonction  $\exp\left(-\frac{n_1 F}{RT} \Delta E\right)$  en fonction de  $V_1$  doit fournir après 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 (7) et (8) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 4 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (7) et (8). Les résultats de la régression linéaire sont donnés sous forme de l'équation de la droite modèle, et de la valeur du coefficient  $r^2$ .

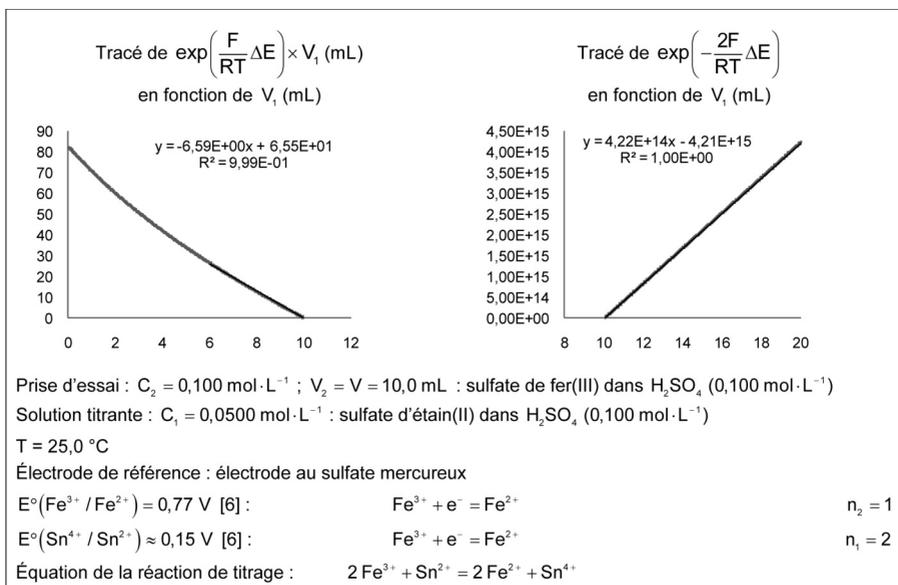


Figure 4 : Titrage d'une solution d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  par une solution d'ions  $\text{Sn}^{2+}$ .

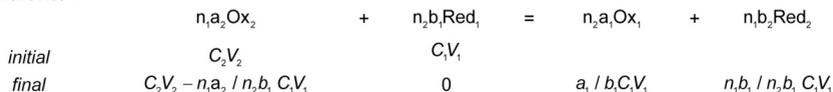
## 2.2. Impact de la stœchiométrie

Considérons l'éventualité où les couples redox correspondent à des demi-équations électroniques plus complexes telles :



### 2.2.1. Avant l'équivalence

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



Par une démarche analogue à celle du premier paragraphe on obtient [3] :

$$\exp\left(\frac{n_2 F}{a_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{b_2}{a_2}} (V + V_1)^{\frac{a_2 - b_2}{a_2}} = \exp\left(\frac{n_2 F}{a_2 RT} (E^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_2 V_2 - \frac{n_1 a_2}{n_2 b_1} C_1 V_1}{\left(\frac{n_1 b_2}{n_2 b_1} C_1\right)^{\frac{b_2}{a_2}}} \quad (9)$$

L'équation (9) montre alors que le tracé de la fonction  $\exp\left(-\frac{n_2 F}{a_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{b_2}{a_2}} (V + V_1)^{\frac{a_2 - b_2}{a_2}}$  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 :  $C_2 V_2 - \frac{n_1 b_2}{n_2 a_1} C_1 V_1 = 0$  soit pour le volume équivalent :  $V_{1\text{éq}} = \frac{n_2 a_1 C_2 V_2}{n_1 a_2 C_1}$ .

### 2.2.2. Après l'équivalence

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

	$n_2 a_2 \text{Ox}_2$	+	$n_2 b_1 \text{Red}_1$	=	$n_2 a_1 \text{Ox}_1$	+	$n_1 b_2 \text{Red}_2$
<i>initial</i>	$C_2 V_2$		$C_1 V_1$				
<i>final</i>	0		$C_1 V_1 - n_2 b_1 / n_1 a_2 C_2 V_2$		$n_2 a_1 / n_1 a_2 C_2 V_2$		$n_1 b_2 / n_1 a_2 C_2 V_2$

Par une démarche analogue à celle du premier paragraphe on obtient [3] :

$$\exp\left(-\frac{n_1 F}{b_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{b_1 - a_1}{b_1}} = \exp\left(-\frac{n_1 F}{b_1 RT} (E^\circ_1 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_1 V_1 - \frac{n_2 b_1}{n_1 a_2} C_2 V_2}{\left(\frac{n_2 a_1}{n_1 a_2} C_2 V_2\right)^{\frac{a_1}{b_1}}} \quad (10)$$

L'équation (10) montre alors que le tracé de la fonction  $\exp\left(-\frac{n_1 F}{b_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{b_1 - a_1}{b_1}}$  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 (9) et (10) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 5 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (9) et (10). Les résultats de la régression linéaire sont donnés sous forme de l'équation de la droite modèle, et de la valeur du coefficient  $r^2$ .

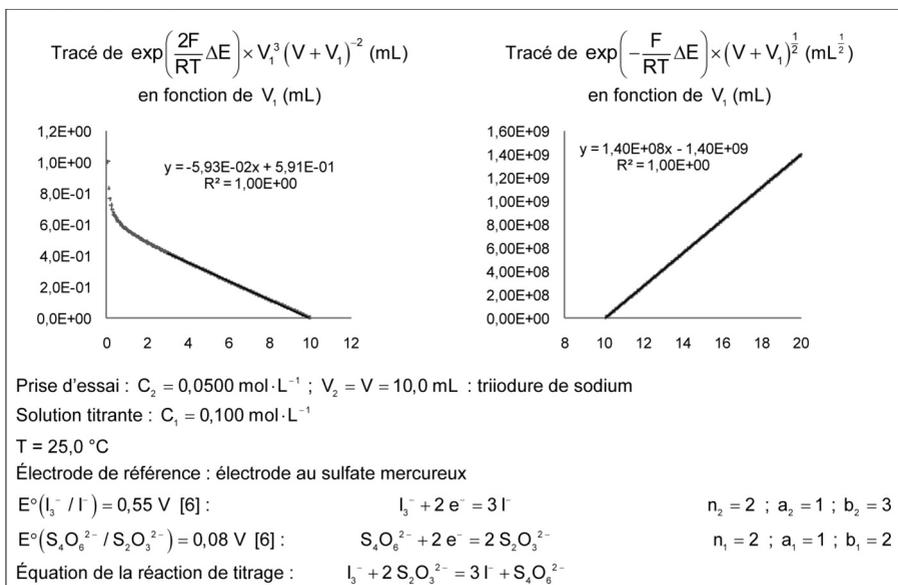
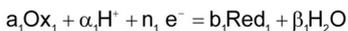


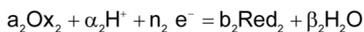
Figure 5 : Titrage d'une solution d'ions  $\text{I}_3^-$  par une solution d'ions  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

### 2.3. Impact du pH

Dans l'éventualité où les couples redox correspondent à des demi-équations électrochimiques impliquant des ions oxonium telles :

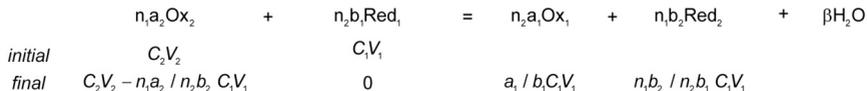


et :



### 2.3.1. Avant l'équivalence

Considérons une position du titrage avant l'équivalence (réducteur introduit en défaut). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage (consommant généralement des ions oxonium au final) permet d'accéder à la solution équivalente :



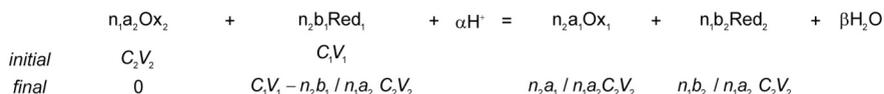
Ce type de titrages est généralement conduit dans un milieu contenant un grand excès d'acide fort, de telle sorte que l'on puisse considérer la concentration en ions oxonium comme quasi constante durant le titrage. Par une démarche analogue à celle du premier paragraphe on obtient [3] :

$$\exp\left(\frac{n_2 F}{a_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{b_2}{a_2}} (V + V_1)^{\frac{a_2 - b_2}{a_2}} = \exp\left(\frac{n_2 F}{a_2 RT} (E^\circ_2 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_2 V_2 - \frac{n_1 a_2}{n_2 b_1} C_1 V_1}{\left(\frac{n_1 b_2}{n_2 b_1} C_1\right)^{\frac{b_2}{a_2}}} \times 10^{-\frac{\alpha_2 \text{pH}}{a_2}} \quad (11)$$

L'équation (11) montre alors que le tracé de la fonction  $\exp\left(\frac{n_2 F}{a_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{b_2}{a_2}} (V + V_1)^{\frac{a_2 - b_2}{a_2}}$  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.

### 2.3.2. Après l'équivalence

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



Par une démarche analogue à celle du premier paragraphe, on obtient [3] :

$$\exp\left(-\frac{n_1 F}{b_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{b_1 - a_1}{b_1}} = \exp\left(-\frac{n_1 F}{b_1 RT} (E^\circ_1 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_1 V_1 - \frac{n_2 b_1}{n_1 a_2} C_2 V_2}{\left(\frac{n_2 a_1}{n_1 a_2} C_2 V_2\right)^{\frac{a_1}{b_1}}} \times 10^{-\frac{\alpha_1 \text{pH}}{b_1}} \quad (12)$$

L'équation (12) montre alors que le tracé de la fonction  $\exp\left(-\frac{n_1 F}{b_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{b_1 - a_1}{b_1}}$  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 (11) et (12) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 6 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (11) et (12). Les résultats de la régression linéaire sont donnés sous forme de l'équation de la droite modèle, et de la valeur du coefficient  $r^2$ .

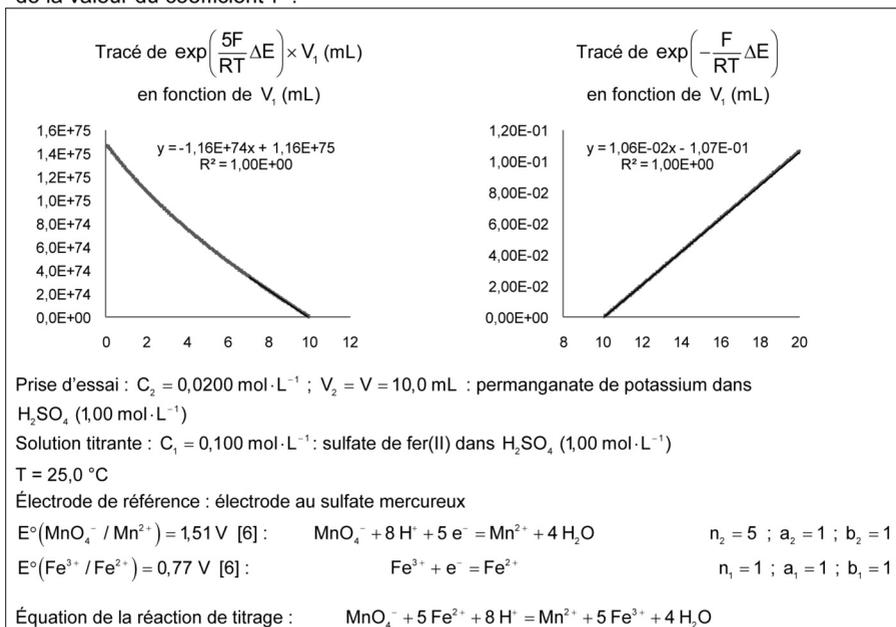


Figure 6 : Titrage d'une solution d'ions  $\text{MnO}_4^-$  par une solution d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

## CONCLUSION

Le tableau donné en annexe 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 *Bup* 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] BIAN SAN 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*. Paris : 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 redox (indicateur troisième espèce)		Forme linéarisée avant l'équivalence	Forme linéarisée après l'équivalence	Remarques
<b>Type de titrage</b>				
<b>Équation de la forme</b>				
	$\text{Ox}_1 + n_1 e^- = \text{Red}_1$ $\text{Ox}_2 + n_2 e^- = \text{Red}_2$ $n_1 \text{Red}_1 + n_2 \text{Ox}_1 = n_1 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$	$\exp\left(-\frac{n_1 F}{RT} \Delta E\right) \times V_1$	$\exp\left(\frac{n_1 F}{RT} \Delta E\right)$	
Réducteur	$a_1 \text{Ox}_1 + n_1 e^- = b_1 \text{Red}_1$ $a_2 \text{Ox}_2 + n_2 e^- = b_2 \text{Red}_2$			
par	$n_1 b_2 \text{Red}_1 + n_1 a_1 \text{Ox}_1 = n_1 b_1 \text{Red}_1 + n_1 a_2 \text{Ox}_2$	$\exp\left(-\frac{n_1 F}{b_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{a_2/b_2} (V + V_1)^{b_2 - a_2/b_2}$	$\exp\left(\frac{n_1 F}{a_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{a_1 - b_1}$	<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> </ul>
oxydant	$a_1 \text{Ox}_1 + \alpha_1 \text{H}^+ + n_1 e^- = b_1 \text{Red}_1 + \beta_1 \text{H}_2\text{O}$ $a_2 \text{Ox}_2 + \alpha_2 \text{H}^+ + n_2 e^- = b_2 \text{Red}_2 + \beta_2 \text{H}_2\text{O}$ $n_1 b_2 \text{Red}_2 + n_2 a_1 \text{Ox}_1 + \alpha_1 \text{H}^+ = n_2 b_1 \text{Red}_1 + n_1 a_2 \text{Ox}_2 + \beta_1 \text{H}_2\text{O}$			
	$\text{Ox}_1 + n_1 e^- = \text{Red}_1$ $\text{Ox}_2 + n_2 e^- = \text{Red}_2$ $n_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1 = n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2$	$\exp\left(-\frac{n_2 F}{RT} \Delta E\right) \times V_1$	$\exp\left(\frac{n_1 F}{RT} \Delta E\right)$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>F</math> : Faraday</li> <li>• <math>R</math> : constante des gaz parfaits</li> <li>• <math>T</math> : température</li> <li>• <math>\Delta E</math> : tension mesurée</li> </ul>
Oxydant	$a_1 \text{Ox}_1 + n_1 e^- = b_1 \text{Red}_1$ $a_2 \text{Ox}_2 + n_2 e^- = b_2 \text{Red}_2$			
par	$n_1 a_2 \text{Ox}_2 + n_1 b_1 \text{Red}_1 = n_1 a_1 \text{Ox}_1 + n_1 b_2 \text{Red}_2$	$\exp\left(\frac{n_1 F}{a_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{b_2/a_2} (V + V_1)^{a_2 - b_2/a_2}$	$\exp\left(-\frac{n_1 F}{b_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{b_1 - a_1}$	
réducteur	$a_1 \text{Ox}_1 + \alpha_1 \text{H}^+ + n_1 e^- = b_1 \text{Red}_1 + \beta_1 \text{H}_2\text{O}$ $a_2 \text{Ox}_2 + \alpha_2 \text{H}^+ + n_2 e^- = b_2 \text{Red}_2 + \beta_2 \text{H}_2\text{O}$ $n_1 a_2 \text{Ox}_2 + n_1 b_2 \text{Red}_1 + \alpha_1 \text{H}^+ = n_1 a_1 \text{Ox}_1 + n_1 b_1 \text{Red}_2 + \beta_1 \text{H}_2\text{O}$			