

Linéarisations de type Gran

(version 1.3, novembre 2009)

Ce document se propose de présenter les principales linéarisations de type Gran qui peuvent être conduites sur les titrages potentiométriques les plus usuels : pH-métries, titrages redox et argentimétries.

1. Titrages acidobasiques.....	1
1.1. Titration d'un acide fort par une base forte.....	1
1.2. Titration d'une base forte par un acide fort.....	2
1.3. Titration d'un acide faible par une base forte.....	4
1.4. Titration d'une base faible par un acide fort.....	5
1.5. Titration d'un acide faible par une base faible.....	7
1.6. Titration d'une base faible par un acide faible.....	9
2. Titrages redox.....	10
2.1. Titration d'un réducteur par un oxydant.....	10
2.2. Titration d'un oxydant par un réducteur.....	16
3. Titrages argentimétriques.....	22
3.1. Titration d'un halogénure par le cation argent.....	22
3.2. Titration du cation argent par un halogénure.....	24
4. Récapitulatif.....	25

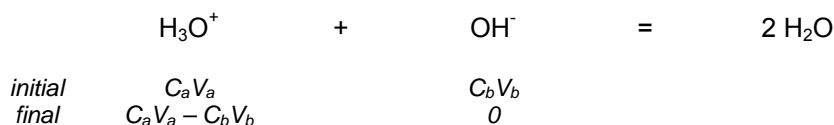
1. Titrages acidobasiques.

1.1. Titration d'un acide fort par une base forte.

Soit le titrage d'un acide fort par une base forte. On note C_a la concentration de l'acide fort titré, V_a la prise d'essai engagée, C_b la concentration de la base titrante et V_b la chute de burette coulée. Notons V le volume de la solution titrée au départ du titrage.

a. Avant l'équivalence.

Considérons une position du titrage avant l'équivalence (base introduite en défaut). Un tableau d'avancement (en quantité de matière) construit sur la réaction de titrage, réaction "totale", fournit¹ :



La solution équivalente est alors une solution d'acide fort et le pH de la solution peut être évalué pour la plupart des solutions selon² :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V + V_b}\right)$$

soit

¹ 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.

² Dans ce document, nous développerons les activités des solutés dans l'échelle des concentrations, en supposant les coefficients d'activité (γ) 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 mol.L⁻¹.

$$(V + V_b) \times 10^{-\text{pH}} = C_a V_a - C_b V_b \quad (1)$$

L'équation (1) montre que le tracé de la fonction $(V + V_b) \times 10^{-\text{pH}}$ en fonction de V_b doit fournir avant l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour V_b tel que :

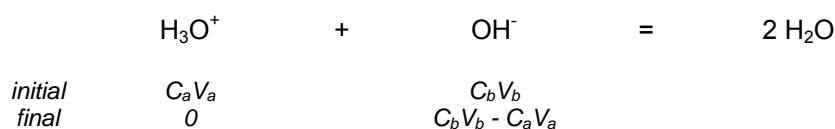
$$C_a V_a - C_b V_b = 0$$

soit pour le volume équivalent :

$$V_b = \frac{C_a V_a}{C_b}$$

b. Après l'équivalence.

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



La solution équivalente est donc une solution de base forte et le pH de la solution peut être évalué pour la plupart des solutions selon :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_e (V + V_b)}{C_b V_b - C_a V_a}\right)$$

soit

$$(V + V_b) \times 10^{\text{pH}} = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{K_e} \quad (2)$$

L'équation (2) montre que le tracé de la fonction $(V + V_b) \times 10^{\text{pH}}$ en fonction de V_b doit fournir après l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour V_b 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 pH-métrique du titrage. La figure 1 présente un exemple de titrage simulé³ par le logiciel Dozzaqueux, version 2.5, linéarisé à l'aide des relations (1) et (2).

1.2. Titrage d'une base forte par un acide fort.

Soit le titrage d'une base forte par un acide fort. On note, C_b la concentration de la base forte titrée, V_b la prise d'essai engagée, C_a la concentration de l'acide titrant et V_a la chute de burette coulée. Notons V le volume de la solution titrée au départ du titrage.

a. Avant l'équivalence.

Considérons une position du titrage avant l'équivalence (acide introduit en défaut). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage, réaction "totale", fournit :

³ Logiciel libre et gratuit de simulation de courbes de dosage en solution aqueuse, par Jean-Marie Biansan version 2.5, <http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>.

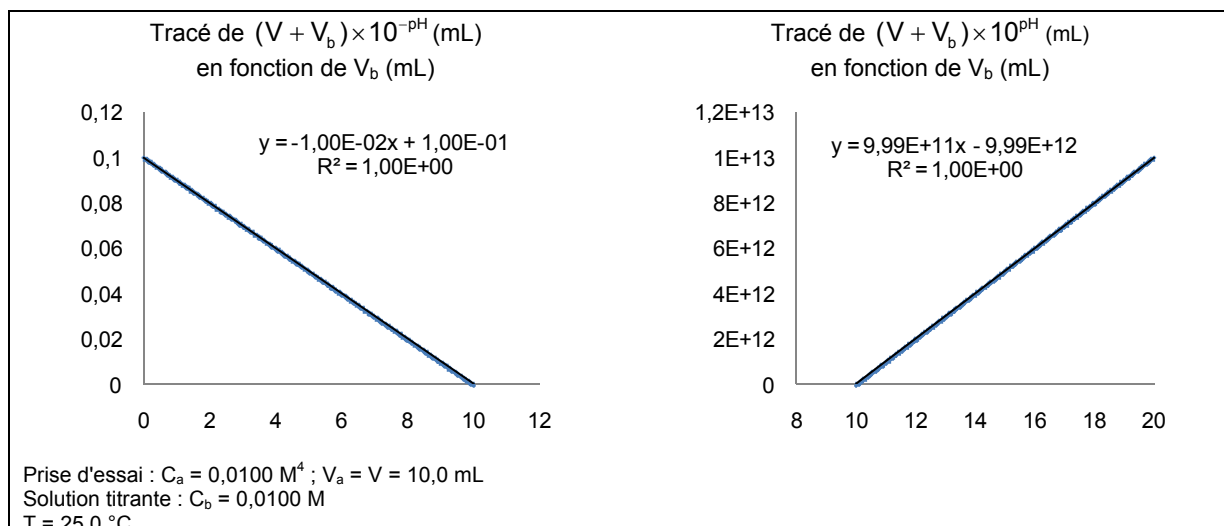
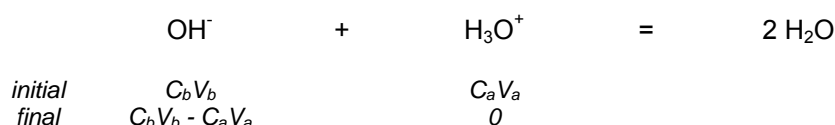


Figure 1 : Titrage d'une solution d'acide fort par une solution de base forte.



La solution équivalente est donc une solution de base forte et le pH de la solution peut être évalué pour la plupart des solutions selon :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_e(V + V_a)}{C_b V_b - C_a V_a}\right)$$

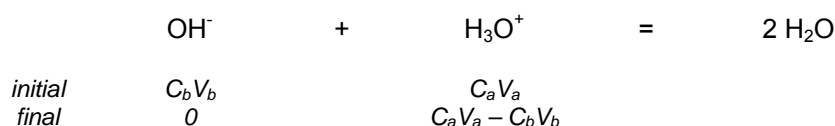
soit

$$(V + V_a) \times 10^{\text{pH}} = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{K_e} \quad (3)$$

L'équation (3) montre que le tracé de la fonction $(V + V_a) \times 10^{\text{pH}}$ en fonction de V_a doit fournir avant l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour V_a tel que : $C_b V_b - C_a V_a = 0$ soit pour le volume équivalent : $V_a = \frac{C_b V_b}{C_a}$.

b. Après l'équivalence.

Considérons désormais une position du titrage après l'équivalence (acide introduit en excès). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage, réaction "totale", fournit :



La solution équivalente est donc une solution d'acide fort, et le pH de la solution peut être évalué pour la plupart des solutions selon :

⁴ On utilise l'abréviation M : mol.L⁻¹

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V + V_a}\right)$$

soit

$$(V + V_a) \times 10^{-\text{pH}} = C_a V_a - C_b V_b \quad (4)$$

L'équation (4) montre que le tracé de la fonction $(V + V_a) \times 10^{-\text{pH}}$ en fonction de V_a doit fournir après l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour V_a 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 pH-métrique du titrage. La figure 2 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (3) et (4).

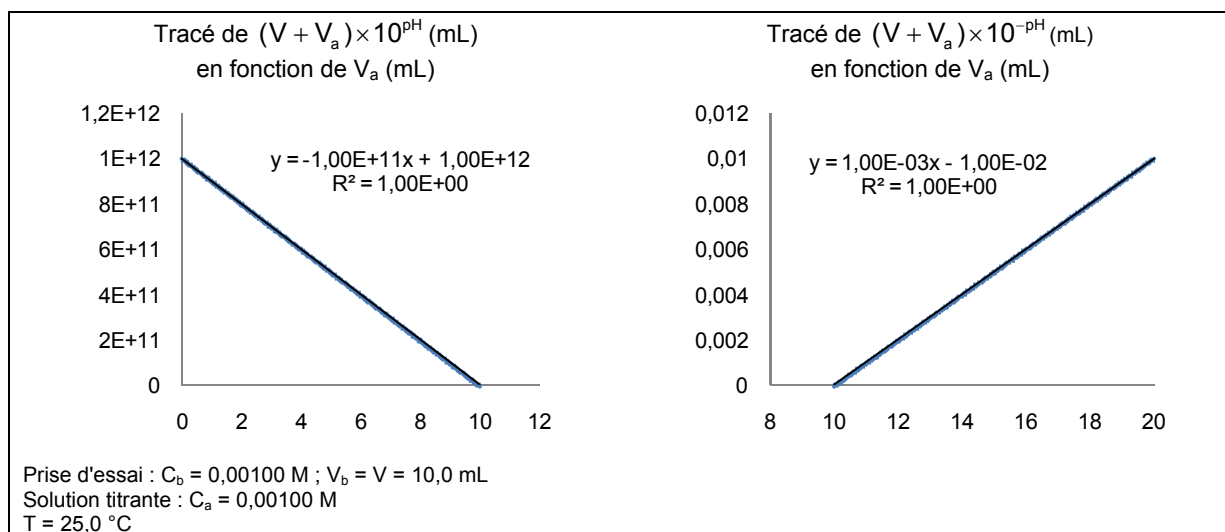


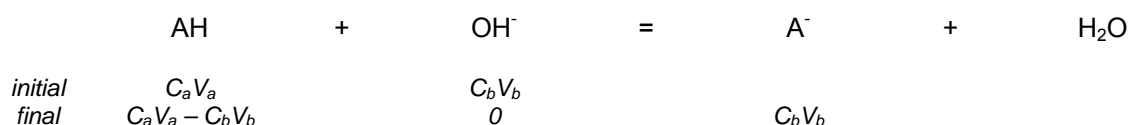
Figure 2 : Titrage d'une solution de base forte par une solution d'acide fort.

1.3. Titrage d'un acide faible par une base forte.

Soit le titrage d'un acide faible (noté AH), associé à la constante d'acidité K_a , par une base forte. On note, C_a la concentration de l'acide faible titré, V_a la prise d'essai engagée, C_b la concentration de la base titrante et V_b la chute de burette coulée. Notons V le volume de la solution titrée au départ du titrage.

a. Avant l'équivalence.

Considérons une position du titrage avant l'équivalence (base introduite en défaut). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage, traitée comme une réaction totale, fournit :



Alors la solution équivalente est une solution d'un couple acide faible/base conjuguée AH/A⁻, et le pH de la solution peut être évalué pour la plupart des solutions selon :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}\right)$$

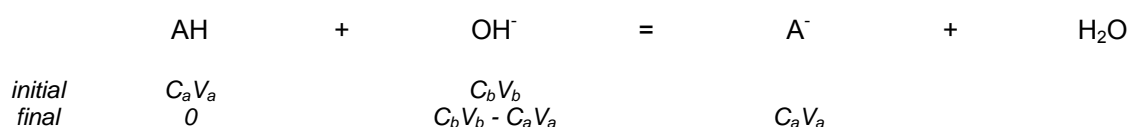
soit

$$10^{-\text{pH}} V_b = K_a \times \left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{C_b}\right) \quad (5)$$

L'équation (5) montre que le tracé de la fonction $V_b \times 10^{-\text{pH}}$ en fonction de V_b doit fournir avant l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour V_b tel que : $C_a V_a - C_b V_b = 0$ soit pour le volume équivalent : $V_b = \frac{C_a V_a}{C_b}$.

b. Après l'équivalence.

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



Alors la solution équivalente est une solution contenant une base forte et une base faible, le pH de la solution peut être évalué pour la plupart des solutions (situations où la base forte l'emporte sur la base faible) selon :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_e (V + V_b)}{C_b V_b - C_a V_a}\right)$$

soit

$$(V + V_b) \times 10^{\text{pH}} = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{K_e} \quad (2)$$

On retrouve la forme linéarisée (2) qui fournit après l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour V_b égal au volume équivalent.

Dans ce type de titrage, au moins deux formes linéarisées de type Gran (5) et (2) peuvent être proposées afin de traiter le suivi pH-métrique du titrage. La figure 3 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (5) et (2).

1.4. Titrage d'une base faible par un acide fort.

Soit le titrage d'une base faible (notée B), associée à la constante d'acidité K_a , par un acide fort. On note, C_b la concentration de la base faible titrée, V_b la prise d'essai engagée, C_a la concentration de l'acide titrant et V_a la chute de burette coulée. Notons V le volume de la solution titrée au départ du titrage.

a. Avant l'équivalence.

Considérons une position du titrage avant l'équivalence (acide introduit en défaut). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage, traitée comme une réaction totale, fournit :

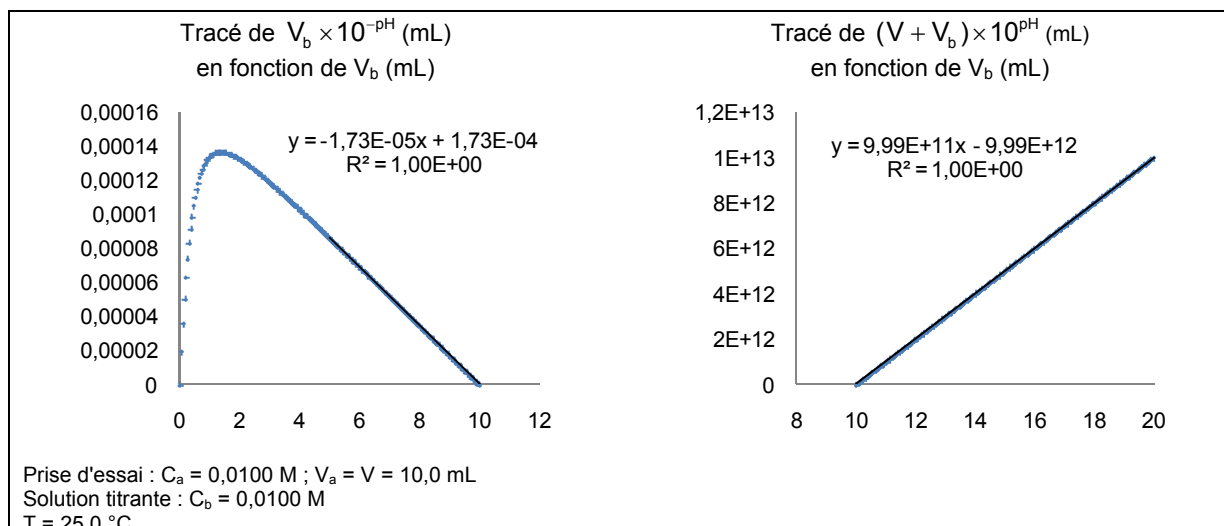
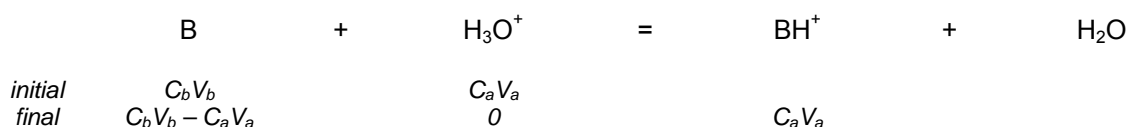


Figure 3 : Titrage d'une solution d'acide éthanoïque (acide faible) par une solution de base forte.



Alors la solution équivalente est une solution d'un couple acide faible/base conjuguée BH^+/B , et le pH de la solution peut être évalué pour la plupart des solutions selon :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{C_a V_a}\right)$$

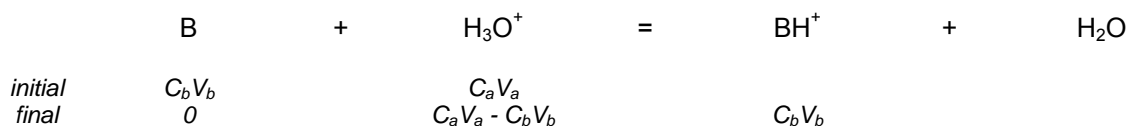
soit

$$10^{\text{pH}} V_a = \frac{1}{K_a} \times \left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{C_a}\right) \quad (6)$$

L'équation (6) montre que le tracé de la fonction $V_a \times 10^{\text{pH}}$ en fonction de V_a doit fournir avant l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour V_a tel que : $C_b V_b - C_a V_a = 0$ soit pour le volume équivalent : $V_a = \frac{C_b V_b}{C_a}$.

b. Après l'équivalence.

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



Alors la solution équivalente est une solution d'acide fort et d'acide faible, et le pH de la solution peut être évalué pour la plupart des solutions (acide fort l'emportant sur l'acide faible) selon :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V + V_a}\right)$$

soit

$$(V + V_a) \times 10^{-\text{pH}} = C_a V_a - C_b V_b \quad (4)$$

On retrouve la forme linéarisée (4) qui fournit après l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour V_a égal au volume équivalent.

Dans ce type de titrage, au moins deux formes linéarisées de type Gran (6) et (4) peuvent être proposées afin de traiter le suivi pH-métrique du titrage. La figure 4 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (6) et (4).

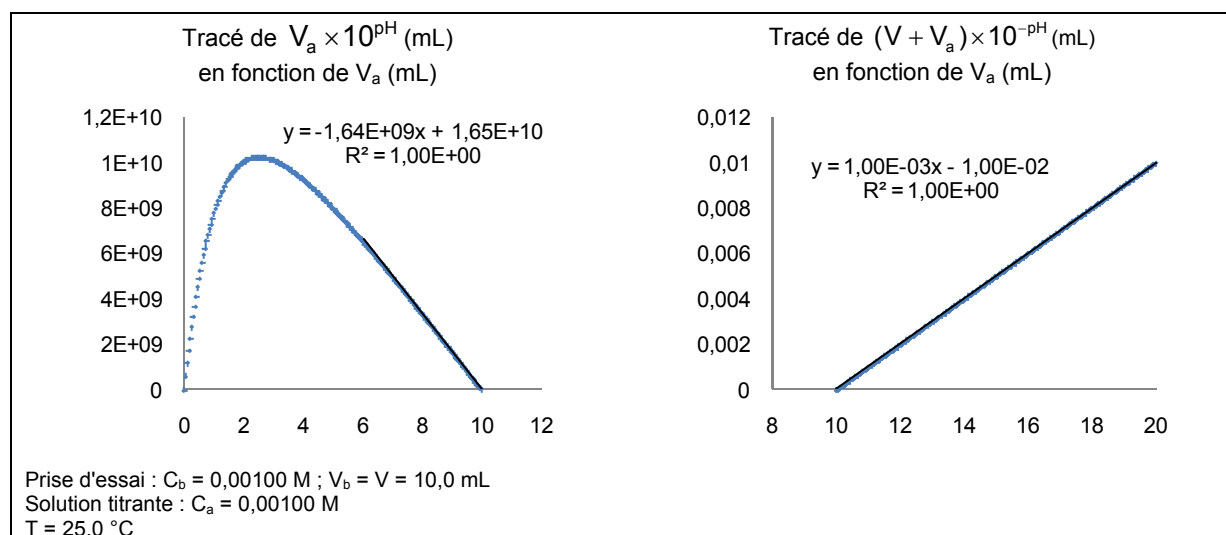


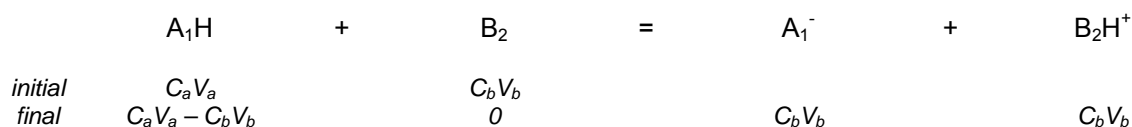
Figure 4 : Titrage d'une solution d'ammoniac (base faible) par une solution d'acide fort.

1.5. Titrage d'un acide faible par une base faible.

Soit le titrage (moins courant) d'un acide faible (noté A_1H), associé à la constante d'acidité K_{a1} , par une base faible (notée B_2), associée à la constante d'acidité K_{a2} . On note, C_a la concentration de l'acide faible titré, V_a la prise d'essai engagée, C_b la concentration de la base titrante et V_b la chute de burette coulée. Notons V le volume de la solution titrée au départ du titrage.

a. Avant l'équivalence.

Considérons une position du titrage avant l'équivalence (base introduite en défaut). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage, traitée comme une réaction totale, fournit :



Alors la solution équivalente est une solution d'un couple acide faible/base conjuguée A_1H/A_1^- , et le pH de la solution peut être évalué pour la plupart des solutions selon :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log\left(\frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}\right)$$

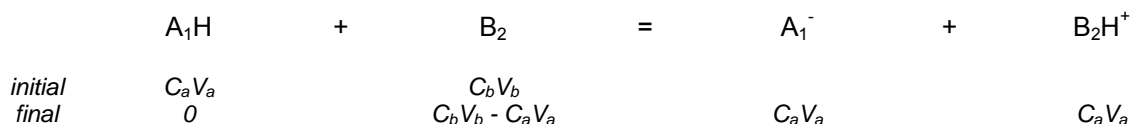
soit

$$10^{-\text{pH}} V_b = K_{a1} \times \left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{C_b} \right) \quad (7)$$

L'équation (7), similaire à l'équation (5) montre que le tracé de la fonction $V_b \times 10^{-\text{pH}}$ en fonction de V_b doit fournir avant l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour V_b égal au volume équivalent.

b. Après l'équivalence.

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



Alors la solution équivalente est une solution d'un couple acide faible/base conjuguée B_2H^+/B_2 , et le pH de la solution peut être évalué pour la plupart des solutions selon :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{C_a V_a} \right)$$

soit

$$10^{\text{pH}} = \frac{1}{K_{a2}} \times \left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{C_a V_a} \right) \quad (8)$$

L'équation (8) montre que le tracé de la fonction 10^{pH} en fonction de V_b doit fournir après l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour V_b égal au volume équivalent.

Dans ce type de titrage, au moins deux formes linéarisées de type Gran (5) et (8) peuvent être proposées afin de traiter le suivi pH-métrique du titrage. La figure 5 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (5) et (8).

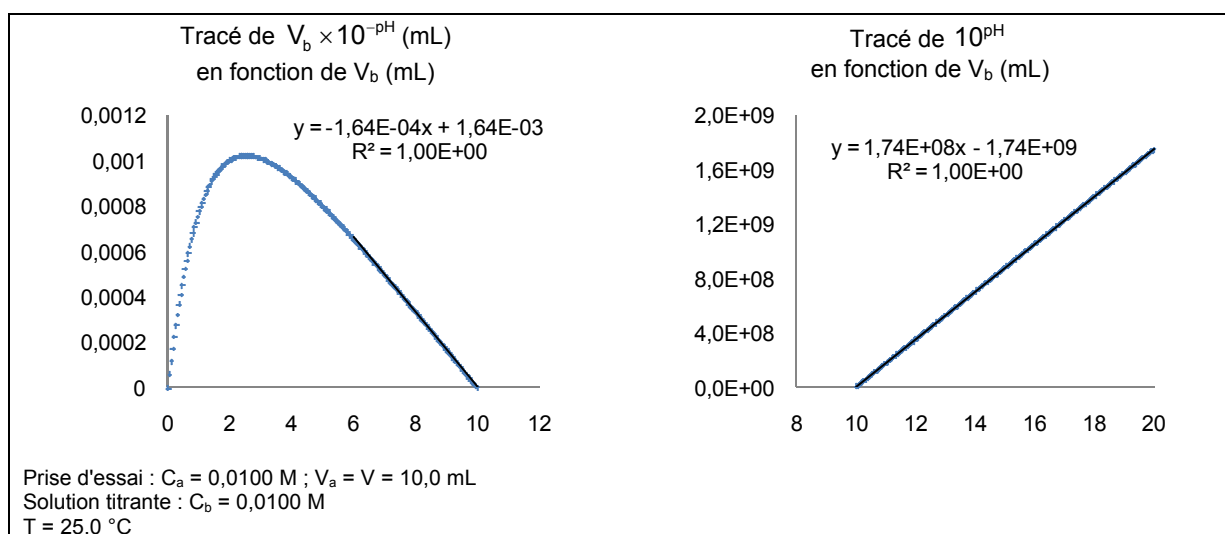


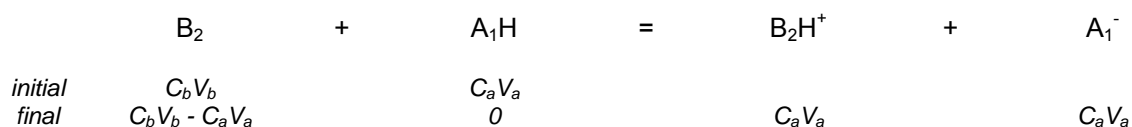
Figure 5 : Titrage d'une solution d'acide méthanoïque (acide faible) par une solution d'ammoniac (base faible).

1.6. Titrage d'une base faible par un acide faible.

Soit le titrage (moins courant) d'une base faible (noté B_2), associée à la constante d'acidité K_{a2} , par un acide faible (notée A_1H), associé à la constante d'acidité K_{a1} . On note, C_b la concentration de la base faible titrée, V_b la prise d'essai engagée, C_a la concentration de l'acide titrant et V_a la chute de burette coulée. Notons V le volume de la solution titrée au départ du titrage.

a. Avant l'équivalence.

Considérons une position du titrage avant l'équivalence (acide introduit en défaut). Un tableau d'avancement construit sur la réaction de titrage, traitée comme une réaction totale, fournit :



Alors la solution équivalente est une solution d'un couple acide faible/base conjuguée B_2H^+/B_2 , et le pH de la solution peut être évalué pour la plupart des solutions selon :

$$pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{C_a V_a}\right)$$

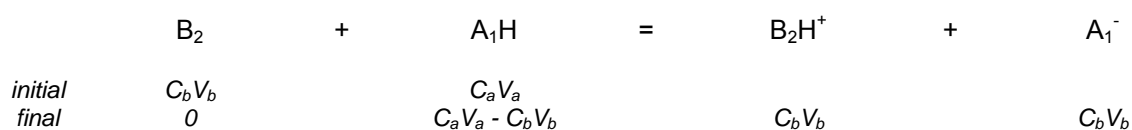
soit

$$10^{pH} V_a = \frac{1}{K_{a2}} \times \left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{C_a}\right) \quad (9)$$

L'équation (9), similaire à l'équation (6) montre que le tracé de la fonction $V_a \times 10^{pH}$ en fonction de V_a doit fournir avant l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour V_a égal au volume équivalent.

b. Après l'équivalence.

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



Alors la solution équivalente est une solution d'un couple acide faible/base conjuguée A_1H/A_1^- , et le pH de la solution peut être évalué pour la plupart des solutions selon :

$$pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}\right)$$

soit

$$10^{-pH} = K_{a1} \times \left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{C_b V_b}\right) \quad (10)$$

L'équation (10) montre que le tracé de la fonction 10^{-pH} en fonction de V_a doit fournir après l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour V_a égal au volume équivalent.

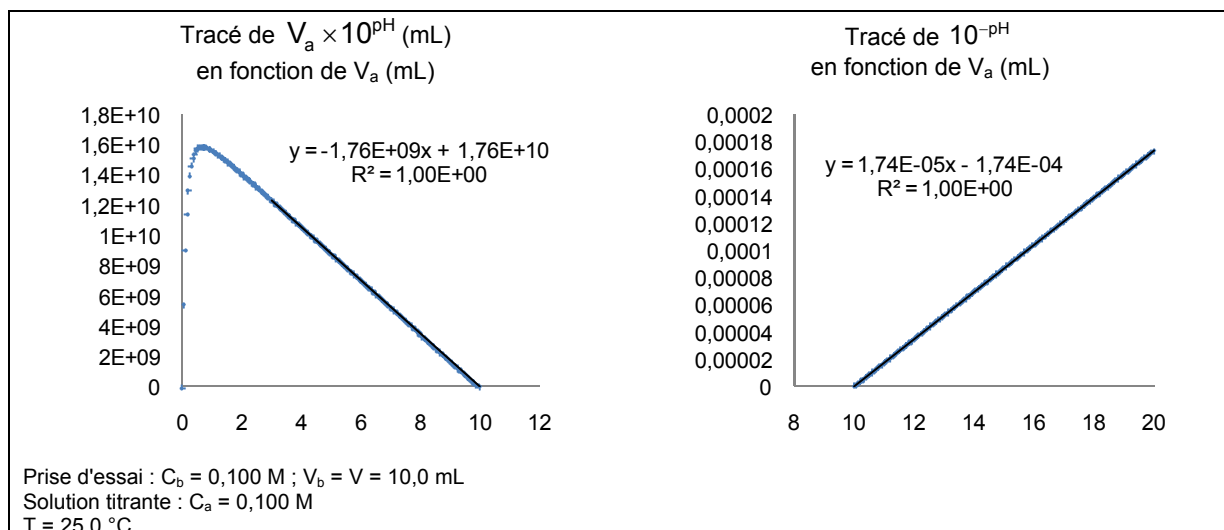


Figure 6 : Titrage d'une solution d'ammoniac (base faible) par une solution d'acide méthanoïque (acide faible).

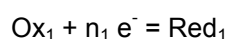
Dans ce type de titrage, au moins deux formes linéarisées de type Gran (6) et (10) peuvent être proposées afin de traiter le suivi pH-métrique du titrage. La figure 6 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (6) et (10).

2. Titrages redox.

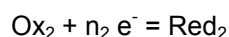
2.1. Titrage d'un réducteur par un oxydant.

Soit le titrage rédox d'un réducteur noté Red_2 (soit Ox_2 son oxydant conjugué, et E°_2 le potentiel standard d'oxydoréduction du couple Ox_2/Red_2) par un oxydant Ox_1 (soit Red_1 son réducteur associé, et E°_1 le potentiel standard d'oxydoréduction du couple Ox_1/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 la chute de burette coulée. Notons V le volume de la solution titrée au départ du titrage.

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

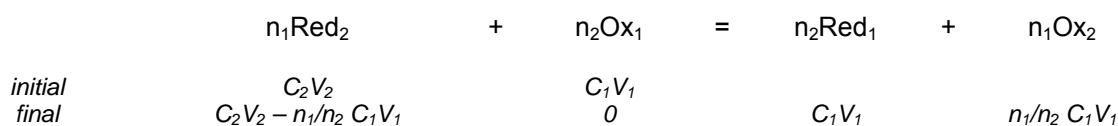


et



***a*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, traitée comme une réaction totale, fournit :



Nous sommes en présence du couple Ox_2/Red_2 . Si toutes les espèces rédox 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 ΔE mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence de potentiel E_{ref} s'écrit :

$$\Delta E = (E_2^\circ - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{n_1 C_1 V_1}{n_2 C_2 V_2 - n_1 C_1 V_1}$$

soit

$$\exp\left(-\frac{n_2 F}{RT} \Delta E\right) \times V_1 = \exp\left(-\frac{n_2 F}{RT} (E_2^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{n_2 C_2 V_2 - n_1 C_1 V_1}{n_1 C_1} \quad (11)$$

L'équation (11) 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 :

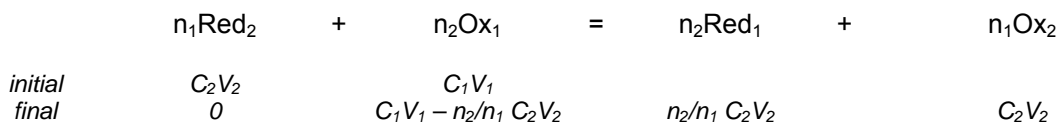
$$C_2 V_2 - \frac{n_1}{n_2} C_1 V_1 = 0$$

soit pour le volume équivalent :

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

b₁. 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, traitée comme une réaction totale, fournit :



Nous sommes en présence du couple Ox_1/Red_1 . Si toutes les espèces rédox 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 ΔE mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence de potentiel E_{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

$$\exp\left(\frac{n_1 F}{RT} \Delta E\right) = \exp\left(\frac{n_1 F}{RT} (E_1^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{n_1 C_1 V_1 - n_2 C_2 V_2}{n_2 C_2 V_2} \quad (12)$$

L'équation (12) 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 (11) et (12) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 7 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (11) et (12).

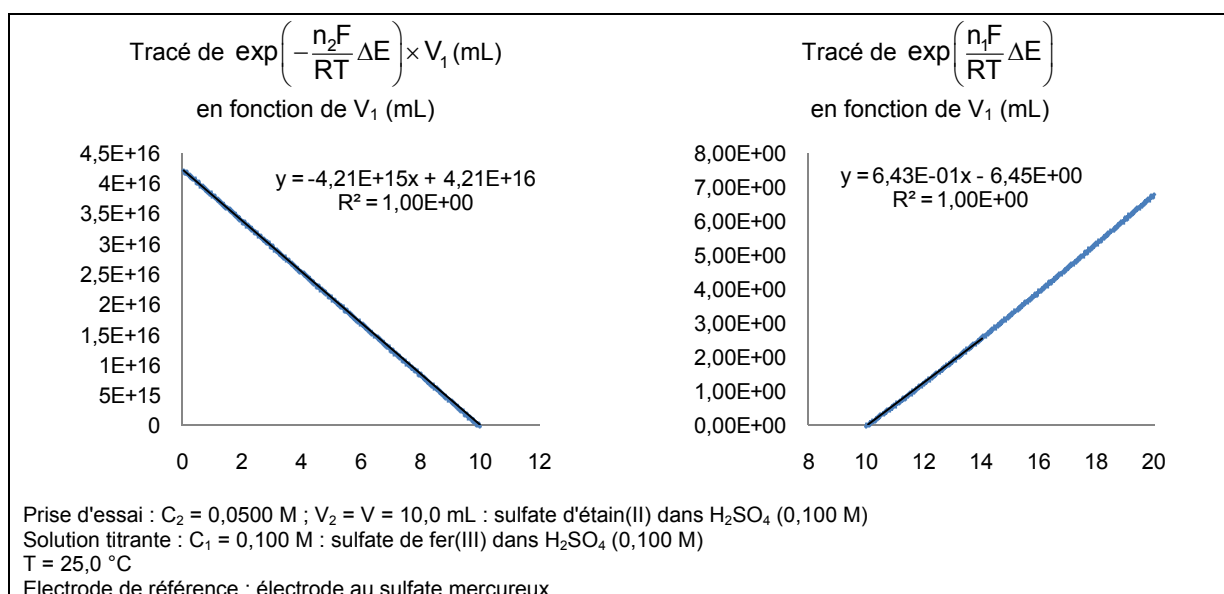
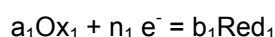
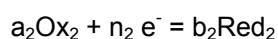


Figure 7 : Titrage d'une solution d'ions Sn^{2+} par une solution d'ions Fe^{3+} .

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

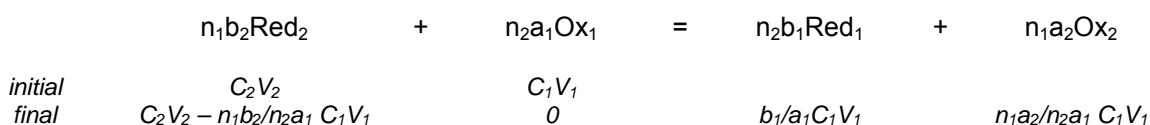


et



a₂. 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, traitée comme une réaction totale, fournit :



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 ΔE 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

$$\exp\left(-\frac{n_2 F}{b_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{a_2}{b_2}} (V + V_1)^{\frac{b_2 - a_2}{b_2}} = \exp\left(-\frac{n_2 F}{b_2 RT} (E^\circ_2 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_2 V_2 - \frac{n_1 b_2}{n_2 a_1} C_1 V_1}{\left(\frac{n_1 a_2 C_1}{n_2 a_1}\right)^{\frac{a_2}{b_2}}} \quad (13)$$

L'équation (13) 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 :

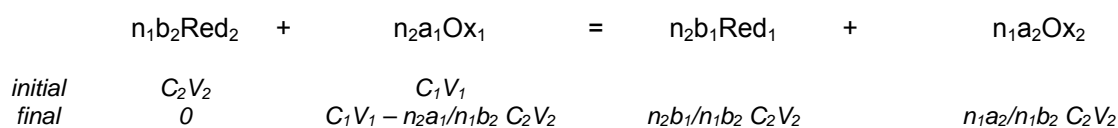
$$C_2 V_2 - \frac{n_1 b_2}{n_2 a_1} C_1 V_1 = 0$$

soit pour le volume équivalent :

$$V_1 = \frac{n_2 a_1 C_2 V_2}{n_1 a_2 C_1}$$

***b₂*. 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, traitée comme une réaction totale, fournit :



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 ΔE mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence s'écrit :

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

soit

$$\exp\left(\frac{n_1 F}{a_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{a_1 - b_1}{a_1}} = \exp\left(\frac{n_1 F}{a_1 RT} (E^\circ_1 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_1 V_1 - \frac{n_2 a_1}{n_1 b_2} C_2 V_2}{\left(\frac{n_2 b_1}{n_1 b_2} C_2 V_2\right)^{\frac{b_1}{a_1}}} \quad (14)$$

L'équation (14) 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 (13) et (14) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 8 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (13) et (14).

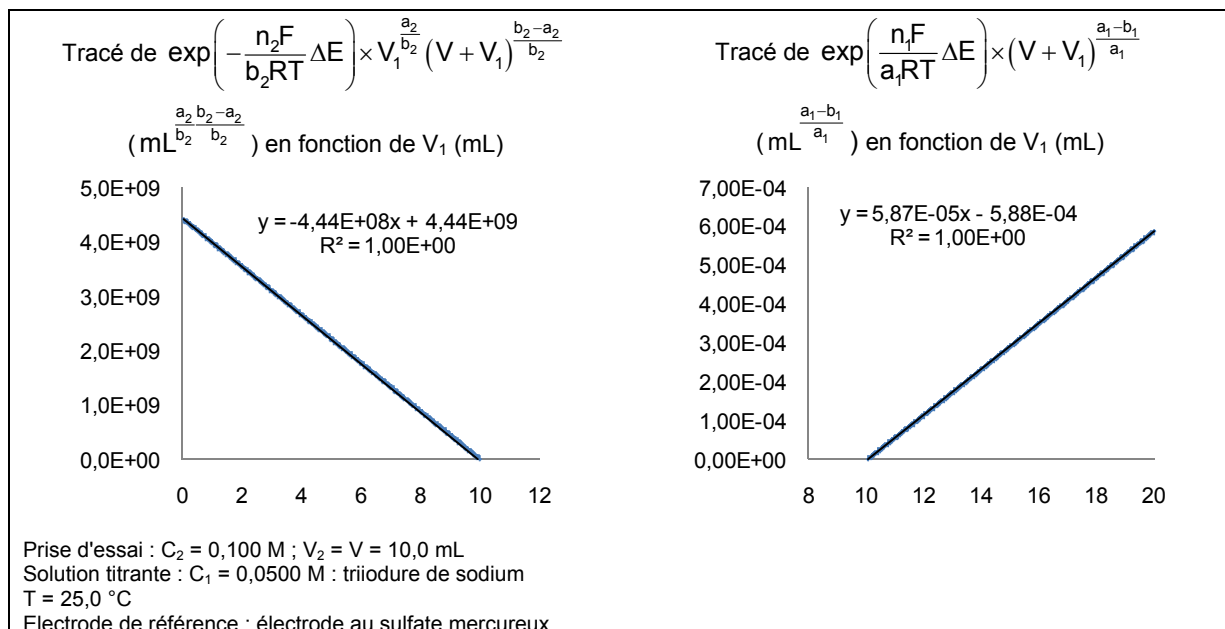
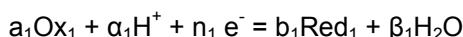
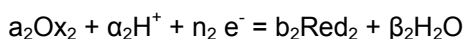


Figure 8 : Titrage d'une solution d'ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ par une solution d'ions I_3^- .

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

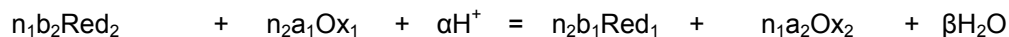


et



a₃. 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), traitée comme une réaction totale, fournit :



initial	$C_2 V_2$	$C_1 V_1$		
final	$C_2 V_2 - n_1 b_2 / n_2 a_1 C_1 V_1$	0	$b_1 / a_1 C_1 V_1$	$n_1 a_2 / n_2 a_1 C_1 V_1$

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 ΔE mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence s'écrit :

$$\Delta E = (E^{\circ}_2 - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{\left(\frac{n_1 a_2}{n_2 a_1} C_1 V_1 \right)^{a_2} 10^{-\alpha_2 \text{pH}} (V + V_1)^{b_2 - a_2}}{\left(C_2 V_2 - \frac{n_1 b_2}{n_2 a_1} C_1 V_1 \right)^{b_2}}$$

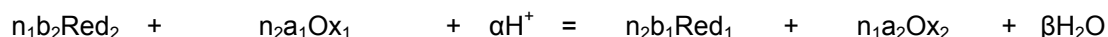
soit

$$\exp\left(-\frac{n_2 F}{b_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{a_2}{b_2}} (V + V_1)^{\frac{b_2 - a_2}{b_2}} = \exp\left(-\frac{n_2 F}{b_2 RT} (E^{\circ}_2 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_2 V_2 - \frac{n_1 b_2}{n_2 a_1} C_1 V_1}{\left(\frac{n_1 a_2}{n_2 a_1} C_1 \right)^{\frac{a_2}{b_2}} 10^{-\frac{\alpha_2 \text{pH}}{b_2}}} \quad (15)$$

L'équation (15) 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.

b₃. 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, traitée comme une réaction totale, fournit :



<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 :

$$E = E^{\circ}_1 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{\left(C_1 V_1 - \frac{n_2 a_1}{n_1 b_2} C_2 V_2 \right)^{a_1} 10^{-\alpha_1 \text{pH}} (V + V_1)^{b_1 - a_1}}{\left(\frac{n_2 b_1}{n_1 b_2} C_2 V_2 \right)^{b_1}}$$

et la tension ΔE mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence s'écrit :

$$\Delta E = (E^{\circ}_1 - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{\left(C_1 V_1 - \frac{n_2 a_1}{n_1 b_2} C_2 V_2 \right)^{a_1} 10^{-\alpha_1 \text{pH}} (V + V_1)^{b_1 - a_1}}{\left(\frac{n_2 b_1}{n_1 b_2} C_2 V_2 \right)^{b_1}}$$

soit

$$\exp\left(\frac{n_1 F}{a_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{a_1 - b_1}{a_1}} = \exp\left(\frac{n_1 F}{a_1 RT} (E^{\circ}_1 - E_{ref})\right) \times \frac{C_1 V_1 - \frac{n_2 a_1}{n_1 b_2} C_2 V_2}{\left(\frac{n_2 b_1}{n_1 b_2} C_2 V_2\right)^{\frac{b_1}{a_1}}} \times 10^{\frac{\alpha_1 pH}{a_1}} \quad (16)$$

L'équation (16) 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 (15) et (16) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 9 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (15) et (16).

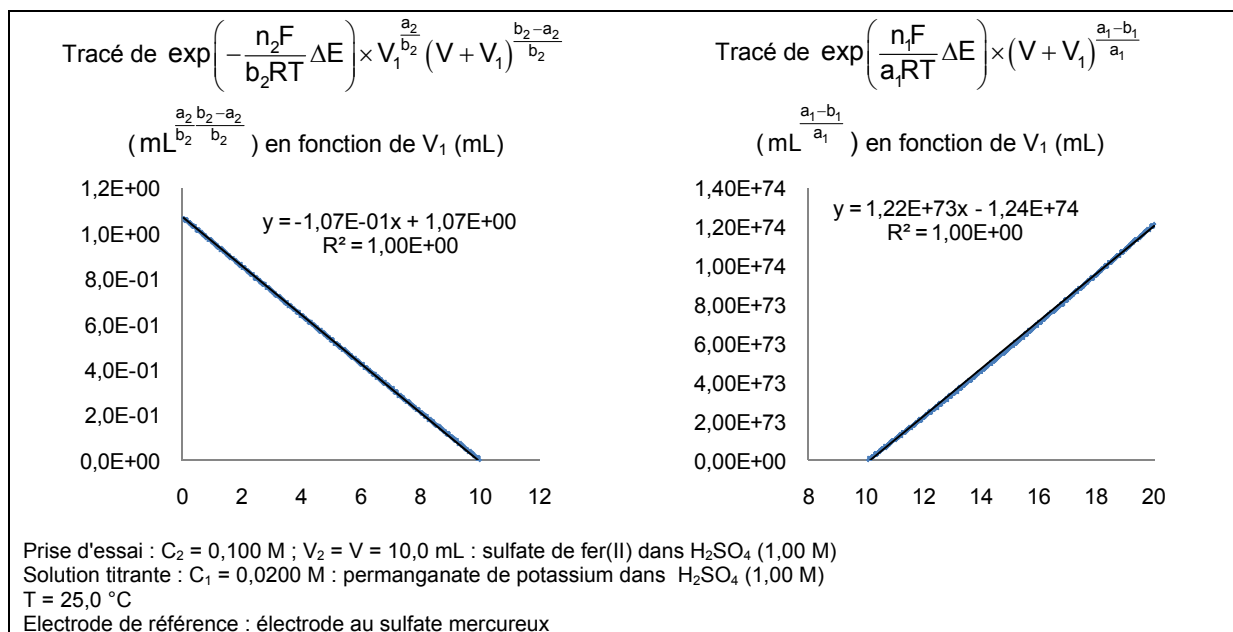
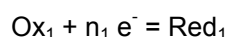


Figure 9 : Titrage d'une solution d'ions Fe^{2+} par une solution d'ions MnO_4^- .

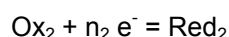
2.2. Titrage d'un oxydant par un réducteur.

Soit le titrage rédox d'un oxydant noté Ox_2 (soit Red_2 son réducteur conjugué, et E°_2 le potentiel standard d'oxydoréduction du couple Ox_2/Red_2) par un réducteur Red_1 (soit Ox_1 son oxydant associé, et E°_1 le potentiel standard d'oxydoréduction du couple Ox_1/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 la chute de burette coulée. Notons V le volume de la solution titrée au départ du titrage.

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

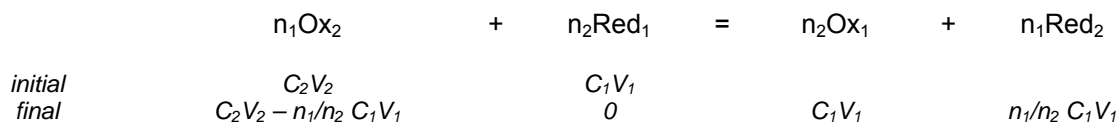


et



a₁. 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, traitée comme une réaction totale, fournit :



Nous sommes en présence du couple Ox₂/Red₂. Si toutes les espèces rédox sont en solution, alors le potentiel d'une électrode de troisième espèce immergée dans la solution est fixé par la loi de Nernst :

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

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

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

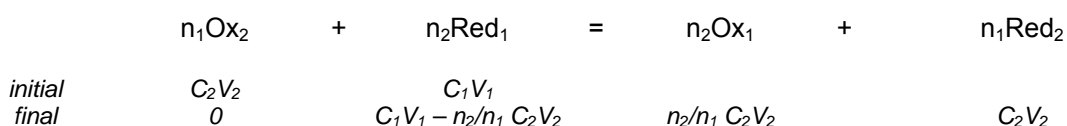
soit

$$\exp\left(\frac{n_2 F}{RT} \Delta E\right) \times V_1 = \exp\left(\frac{n_2 F}{RT} (E^\circ_2 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{n_2 C_2 V_2 - n_1 C_1 V_1}{n_1 C_1} \quad (17)$$

L'équation (17) montre que le tracé de la fonction $\exp\left(\frac{n_2 F}{RT} \Delta E\right) \times V_1$ en fonction de V₁ doit fournir avant l'équivalence une droite telle que son intersection avec l'axe des ordonnées se produise pour V₁ tel que : $C_2 V_2 - \frac{n_1}{n_2} C_1 V_1 = 0$ soit pour le volume équivalent : $V_1 = \frac{n_2 C_2 V_2}{n_1 C_1}$.

b₁. 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, traitée comme une réaction totale, s'écrit donc :



Nous sommes en présence du couple Ox₁/Red₁. Si toutes les espèces rédox sont en solution, alors le potentiel d'une électrode de troisième espèce immergée dans la solution est fixé par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ_1 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{n_2 C_2 V_2}{n_1 C_1 V_1 - n_2 C_2 V_2}$$

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

$$\Delta E = (E^\circ_1 - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{n_2 C_2 V_2}{n_1 C_1 V_1 - n_2 C_2 V_2}$$

soit

$$\exp\left(-\frac{n_1 F}{RT} \Delta E\right) = \exp\left(-\frac{n_1 F}{RT} (E^\circ_1 - E_{ref})\right) \times \frac{n_1 C_1 V_1 - n_2 C_2 V_2}{n_2 C_2 V_2} \quad (18)$$

L'équation (18) 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 (17) et (18) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 10 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (17) et (18).

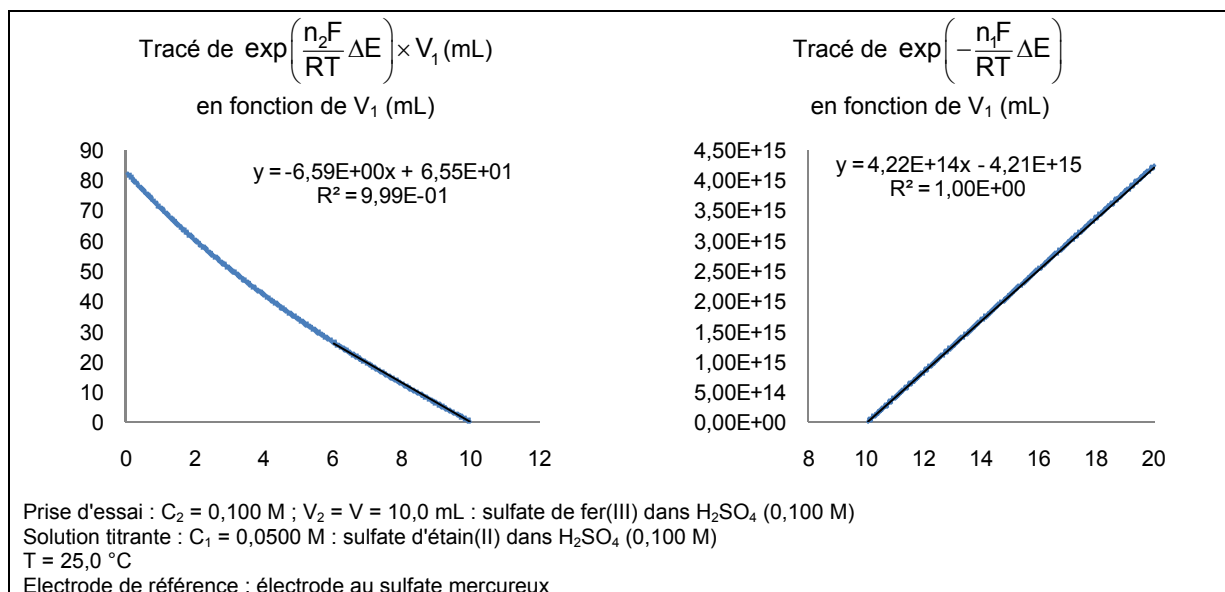
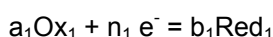
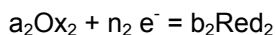


Figure 10 : Titrage d'une solution d'ions Fe^{3+} par une solution d'ions Sn^{2+} .

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

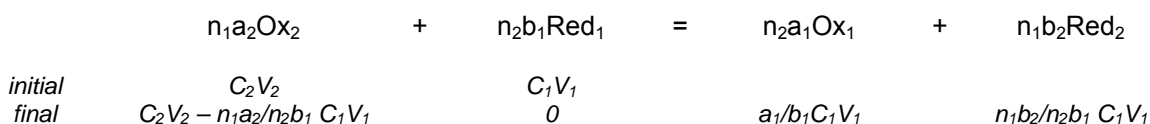


et



a₂. 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, traitée comme une réaction totale, fournit :



Dans ce cas la loi de Nernst se développe selon :

$$E = E^\circ_2 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{\left(C_2 V_2 - \frac{n_1 a_2}{n_2 b_1} C_1 V_1\right)^{a_2} (V + V_1)^{b_2 - a_2}}{\left(\frac{n_1 b_2}{n_2 b_1} C_1 V_1\right)^{b_2}}$$

et la tension ΔE mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence s'écrit :

$$\Delta E = (E^\circ_2 - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{\left(C_2 V_2 - \frac{n_1 a_2}{n_2 b_1} C_1 V_1 \right)^{a_2} (V + V_1)^{b_2 - a_2}}{\left(\frac{n_1 b_2}{n_2 b_1} C_1 V_1 \right)^{b_2}}$$

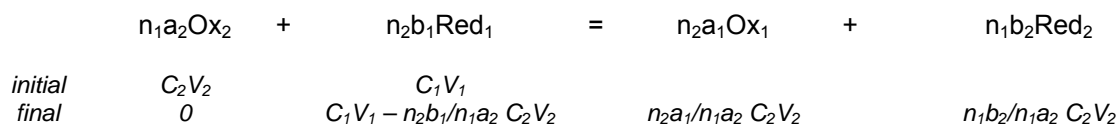
soit

$$\exp\left(\frac{n_2 F}{a_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{b_2}{a_2}} (V + V_1)^{\frac{a_2 - b_2}{a_2}} = \exp\left(\frac{n_2 F}{a_2 RT} (E^\circ_2 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_2 V_2 - \frac{n_1 a_2}{n_2 b_1} C_1 V_1}{\left(\frac{n_1 b_2}{n_2 b_1} C_1\right)^{\frac{b_2}{a_2}}} \quad (19)$$

L'équation (19) 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 : $V_1 = \frac{n_2 a_1 C_2 V_2}{n_1 a_2 C_1}$.

b₂. 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, traitée comme une réaction totale, s'écrit donc :



Dans ce cas la loi de Nernst se développe selon :

$$E = E^\circ_1 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{\left(\frac{n_2 a_1}{n_1 a_2} C_2 V_2 \right)^{a_1} (V + V_1)^{b_1 - a_1}}{\left(C_1 V_1 - \frac{n_2 b_1}{n_1 a_2} C_2 V_2 \right)^{b_1}}$$

et la tension ΔE mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence s'écrit :

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

soit

$$\exp\left(-\frac{n_1 F}{b_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{b_1 - a_1}{b_1}} = \exp\left(-\frac{n_1 F}{b_1 RT} (E^\circ_1 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_1 V_1 - \frac{n_2 b_1}{n_1 a_2} C_2 V_2}{\left(\frac{n_2 a_1}{n_1 a_2} C_2 V_2\right)^{\frac{a_1}{b_1}}} \quad (20)$$

L'équation (20) 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 (19) et (20) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 11 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (19) et (20).

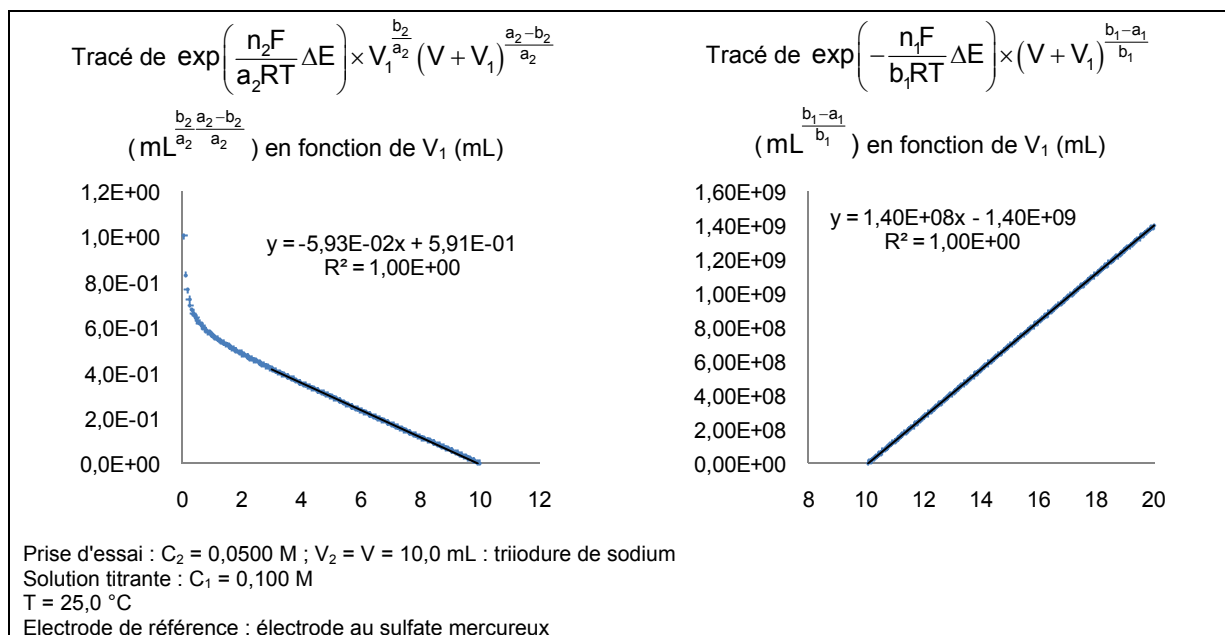
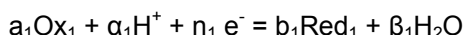
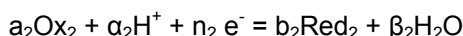


Figure 11 : Titrage d'une solution d'ions I_3^- par une solution d'ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

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

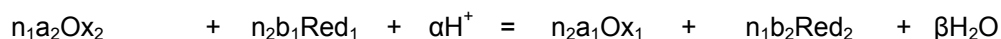


et



a₃. 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), traitée comme une réaction totale, fournit :



<i>initial</i>	$C_2 V_2$	$C_1 V_1$		
<i>final</i>	$C_2 V_2 - n_1 a_2 / n_2 b_1 C_1 V_1$	0	$a_1 / b_1 C_1 V_1$	$n_1 b_2 / n_2 b_1 C_1 V_1$

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 :

$$E = E^\circ_2 + \frac{RT}{n_2F} \ln \frac{\left(C_2 V_2 - \frac{n_1 a_2}{n_2 b_1} C_1 V_1 \right)^{a_2} \times 10^{-\alpha_2 \text{pH}} (V + V_1)^{b_2 - a_2}}{\left(\frac{n_1 b_2}{n_2 b_1} C_1 V_1 \right)^{b_2}}$$

et la tension ΔE mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence s'écrit :

$$\Delta E = (E^\circ_2 - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{n_2F} \ln \frac{\left(C_2 V_2 - \frac{n_1 a_2}{n_2 b_1} C_1 V_1 \right)^{a_2} \times 10^{-\alpha_2 \text{pH}} (V + V_1)^{b_2 - a_2}}{\left(\frac{n_1 b_2}{n_2 b_1} C_1 V_1 \right)^{b_2}}$$

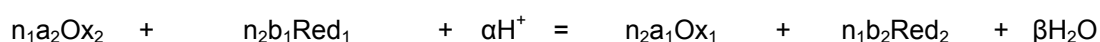
soit

$$\exp\left(\frac{n_2F}{a_2RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{b_2}{a_2}} (V + V_1)^{\frac{a_2 - b_2}{a_2}} = \exp\left(\frac{n_2F}{a_2RT} (E^\circ_2 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_2 V_2 - \frac{n_1 a_2}{n_2 b_1} C_1 V_1}{\left(\frac{n_1 b_2}{n_2 b_1} C_1\right)^{\frac{b_2}{a_2}}} \times 10^{\frac{\alpha_2 \text{pH}}{a_2}} \quad (21)$$

L'équation (21) montre alors que le tracé de la fonction $\exp\left(\frac{n_2F}{a_2RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{b_2}{a_2}} (V + V_1)^{\frac{a_2 - b_2}{a_2}}$ 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.

b₃. 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, traitée comme une réaction totale, s'écrit donc :



<i>initial</i>	$C_2 V_2$	$C_1 V_1$			
<i>final</i>	0	$C_1 V_1 - n_2 b_1 / n_1 a_2 C_2 V_2$	$n_2 a_1 / n_1 a_2 C_2 V_2$	$n_1 b_2 / n_1 a_2 C_2 V_2$	

Dans ce cas la loi de Nernst se développe selon :

$$E = E^\circ_1 + \frac{RT}{n_1F} \ln \frac{\left(\frac{n_2 a_1}{n_1 a_2} C_2 V_2 \right)^{a_1} 10^{-\alpha_1 \text{pH}} (V + V_1)^{b_1 - a_1}}{\left(C_1 V_1 - \frac{n_2 b_1}{n_1 a_2} C_2 V_2 \right)^{b_1}}$$

et la tension ΔE mesurée entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence s'écrit :

$$\Delta E = (E^\circ_1 - E_{\text{ref}}) + \frac{RT}{n_1F} \ln \frac{\left(\frac{n_2 a_1}{n_1 a_2} C_2 V_2 \right)^{a_1} 10^{-\alpha_1 \text{pH}} (V + V_1)^{b_1 - a_1}}{\left(C_1 V_1 - \frac{n_2 b_1}{n_1 a_2} C_2 V_2 \right)^{b_1}}$$

soit

$$\exp\left(-\frac{n_1 F}{b_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{b_1 - a_1}{b_1}} = \exp\left(-\frac{n_1 F}{b_1 RT} (E^{\circ}_1 - E_{\text{ref}})\right) \times \frac{C_1 V_1 - \frac{n_2 b_1}{n_1 a_2} C_2 V_2}{\left(\frac{n_2 a_1}{n_1 a_2} C_2 V_2\right)^{\frac{a_1}{b_1}} \times 10^{\frac{\alpha, \text{pH}}{b_1}}} \quad (22)$$

L'équation (22) 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 (21) et (22) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 12 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (21) et (22).

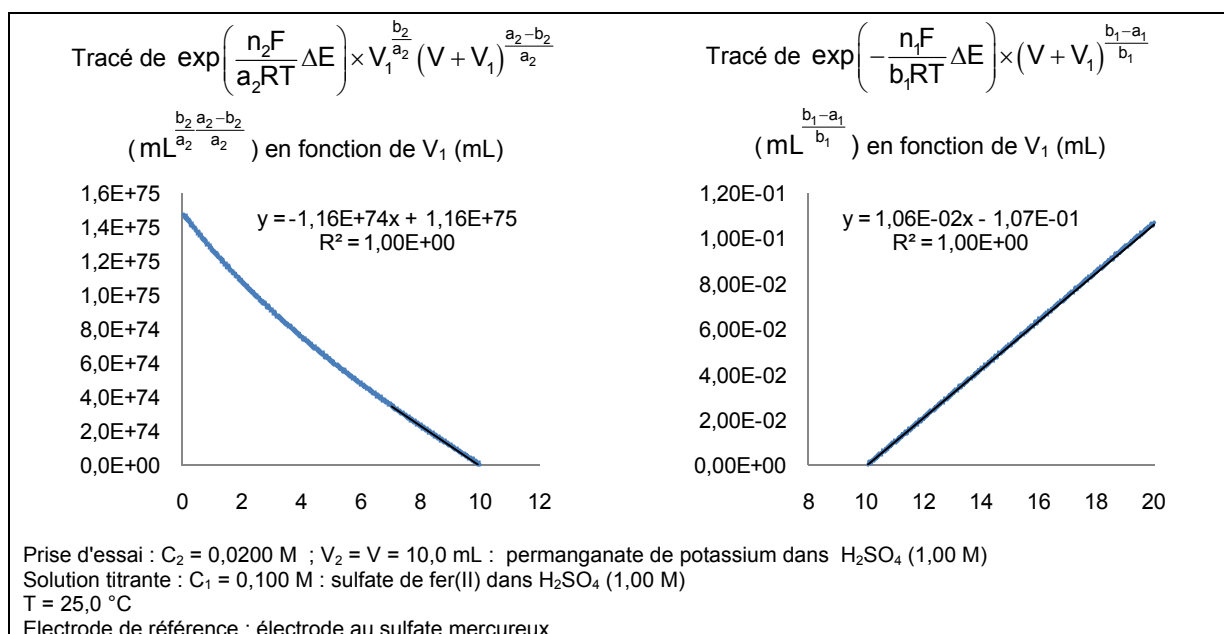


Figure 12 : Titrage d'une solution d'ions MnO_4^- par une solution d'ions Fe^{2+} .

3. Titrages argentimétriques.

3.1. 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 la chute de burette coulée. Notons V le volume de la solution titrée au départ du titrage.

a. 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, traitée comme une réaction totale, fournit :



Immergeons une électrode d'argent en solution. Nous sommes alors en présence du couple rédox $\text{AgX}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ (de potentiel standard E°). Alors le potentiel de cette électrode indicatrice est fixé par la loi de Nernst :

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

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

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

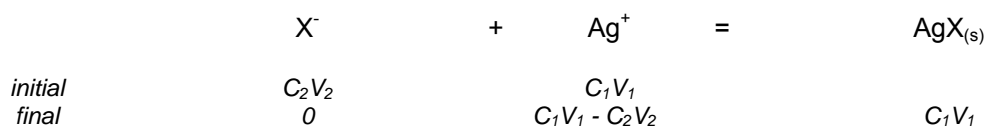
soit

$$\exp\left(-\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1) = \exp\left(-\frac{F}{RT} (E^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times (C_2 V_2 - C_1 V_1) \quad (23)$$

L'équation (23) 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 : $C_2 V_2 - C_1 V_1 = 0$ soit pour le volume équivalent : $V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$.

b. 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, traitée comme une réaction totale, fournit :



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

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

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

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

soit

$$\exp\left(\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1) = \exp\left(\frac{F}{RT} (E^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times (C_1 V_1 - C_2 V_2) \quad (24)$$

L'équation (24) 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 (23) et (24) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 13 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (23) et (24).

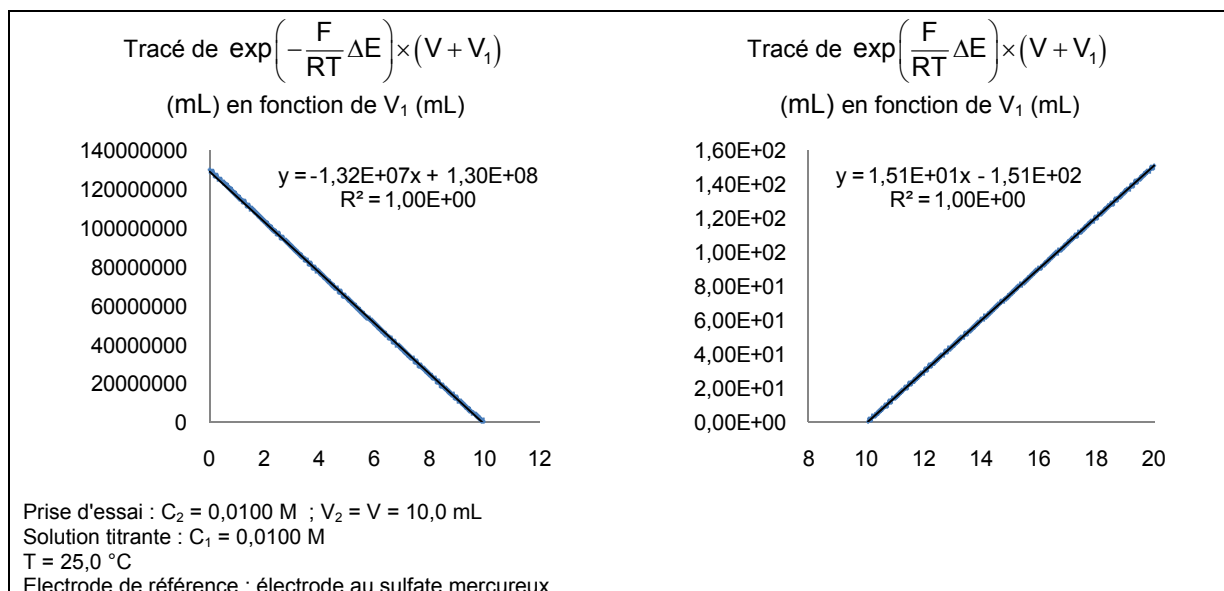


Figure 13 : Titrage d'une solution d'ions Br^- par une solution d'ions Ag^+ .

3.2. Titrage du cation argent par un halogénure.

Soit le titrage par précipitation du cation Ag^+ par un halogénure 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 la chute de burette coulée. Notons V le volume de la solution titrée au départ du titrage.

a. 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, traitée comme une réaction totale, fournit :



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

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

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

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

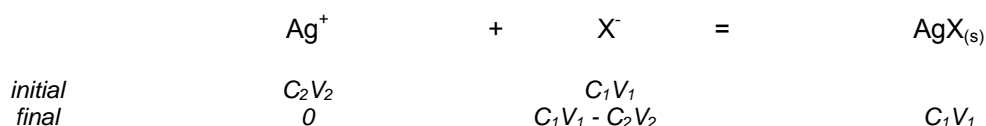
soit

$$\exp\left(\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1) = \exp\left(\frac{F}{RT} (E^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times (C_2 V_2 - C_1 V_1) \quad (25)$$

L'équation (25) 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.

b. 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, traitée comme une réaction totale, fournit :



Immergeons une électrode d'argent en solution. Nous sommes alors en présence du couple rédox $\text{AgX}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ (de potentiel standard E°). Alors le potentiel de cette électrode indicatrice est fixé par la loi de Nernst :

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

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

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

soit

$$\exp\left(-\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1) = \exp\left(-\frac{F}{RT} (E^\circ - E_{\text{ref}})\right) \times (C_1 V_1 - C_2 V_2) \quad (26)$$

L'équation (26) 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 (25) et (26) peuvent être proposées afin de traiter le suivi potentiométrique du titrage. La figure 14 présente un exemple de titrage simulé linéarisé à l'aide des relations (25) et (26).

4. Récapitulatif.

Les tableaux pages suivantes rappellent pour chaque type de suivi potentiométrique, les formes linéarisées de type Gran obtenues. À chaque type de titrage correspond deux linéarisations de type

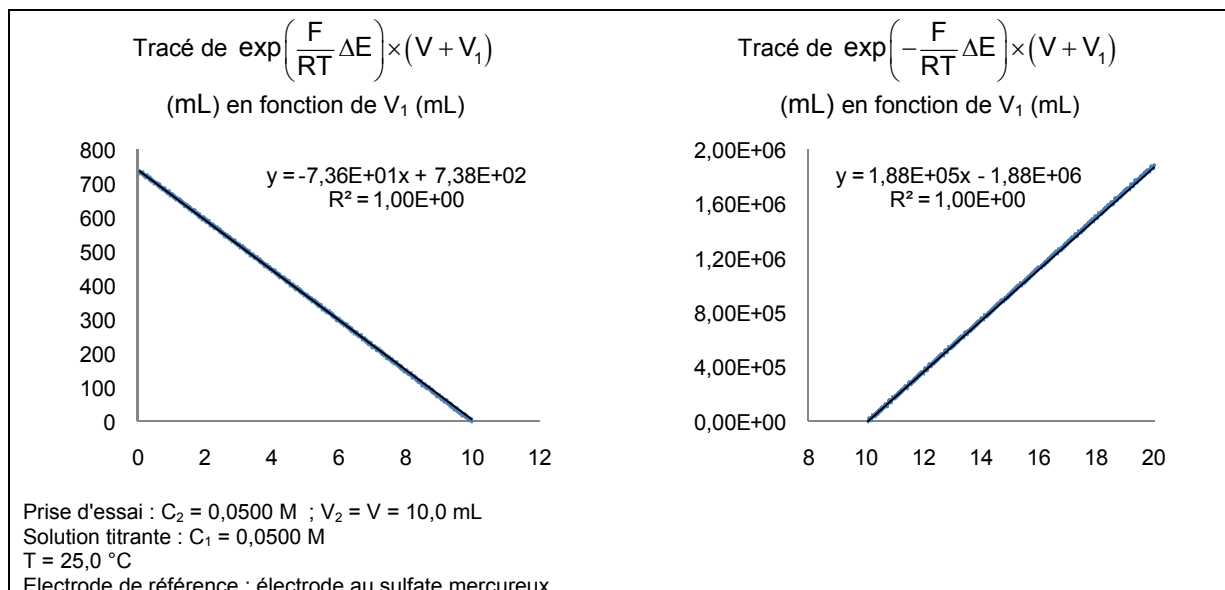


Figure 14 : Titrage d'une solution d'ions Ag^+ par une solution d'ions Cl^- .

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.

Méthodes de Gran

Titrages acidobasiques

Type de titrage	Equation bilan de la forme	Forme linéarisée avant l'équivalence	Forme linéarisée après l'équivalence	Remarques
Acide fort par base forte	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$	$(V + V_b) \times 10^{-\text{pH}}$	$(V + V_b) \times 10^{\text{pH}}$	<ul style="list-style-type: none"> • V : volume de la solution titrée au départ du titrage • V_b : volume de solution titrante coulé
Base forte par acide fort	$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = 2 \text{H}_2\text{O}$	$(V + V_a) \times 10^{\text{pH}}$	$(V + V_a) \times 10^{-\text{pH}}$	<ul style="list-style-type: none"> • V : volume de la solution titrée au départ du titrage • V_a : volume de solution titrante coulé
Acide faible par base forte	$\text{AH} + \text{OH}^- = \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$	$V_b \times 10^{-\text{pH}}$	$(V + V_b) \times 10^{\text{pH}}$	<ul style="list-style-type: none"> • V : volume de la solution titrée au départ du titrage • V_b : volume de solution titrante coulé
Base faible par acide fort	$\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$V_a \times 10^{\text{pH}}$	$(V + V_a) \times 10^{-\text{pH}}$	<ul style="list-style-type: none"> • V : volume de la solution titrée au départ du titrage • V_a : volume de solution titrante coulé
Acide faible par base faible	$\text{AH} + \text{B} = \text{A}^- + \text{BH}^+$	$V_b \times 10^{-\text{pH}}$	10^{pH}	<ul style="list-style-type: none"> • V_b : volume de solution titrante coulé
Base faible par acide faible	$\text{B} + \text{AH} = \text{BH}^+ + \text{A}^-$	$V_a \times 10^{\text{pH}}$	$10^{-\text{pH}}$	<ul style="list-style-type: none"> • V_a : volume de solution titrante coulé

Méthodes de Gran

Titrages rédox (indicateur troisième espèce)

Type de titrage	Equation bilan de la forme	Forme linéarisée avant l'équivalence	Forme linéarisée après l'équivalence	Remarques
Réducteur par oxydant	$\begin{aligned} \text{Ox}_1 + n_1 e^- &= \text{Red}_1 \\ \text{Ox}_2 + n_2 e^- &= \text{Red}_2 \end{aligned}$ <hr/> $n_1 \text{Red}_2 + n_2 \text{Ox}_1 = n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$ <hr/> $\begin{aligned} a_1 \text{Ox}_1 + n_1 e^- &= b_1 \text{Red}_1 \\ a_2 \text{Ox}_2 + n_2 e^- &= b_2 \text{Red}_2 \end{aligned}$ <hr/> $n_1 b_2 \text{Red}_2 + n_2 a_1 \text{Ox}_1 = n_2 b_1 \text{Red}_1 + n_1 a_2 \text{Ox}_2$ <hr/> $\begin{aligned} a_1 \text{Ox}_1 + \alpha_1 \text{H}^+ + n_1 e^- &= b_1 \text{Red}_1 + \beta_1 \text{H}_2\text{O} \\ a_2 \text{Ox}_2 + \alpha_2 \text{H}^+ + n_2 e^- &= b_2 \text{Red}_2 + \beta_2 \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$ <hr/> $n_1 b_2 \text{Red}_2 + n_2 a_1 \text{Ox}_1 + \alpha \text{H}^+ = n_2 b_1 \text{Red}_1 + n_1 a_2 \text{Ox}_2 + \beta \text{H}_2\text{O}$	$\exp\left(-\frac{n_2 F}{RT} \Delta E\right) \times V_1$ $\exp\left(-\frac{n_2 F}{b_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{a_2}{b_2}} (V + V_1)^{\frac{b_2 - a_2}{b_2}}$	$\exp\left(\frac{n_1 F}{RT} \Delta E\right)$ $\exp\left(\frac{n_1 F}{a_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{a_1 - b_1}{a_1}}$	<ul style="list-style-type: none"> • V : volume de la solution titrée au départ du titrage • V₁ : volume de solution titrante coulé • F : Faraday • R : constante des gaz parfaits • T : température • ΔE : tension mesurée
	Oxydant Par réducteur	$\begin{aligned} \text{Ox}_1 + n_1 e^- &= \text{Red}_1 \\ \text{Ox}_2 + n_2 e^- &= \text{Red}_2 \end{aligned}$ <hr/> $n_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1 = n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2$ <hr/> $\begin{aligned} a_1 \text{Ox}_1 + n_1 e^- &= b_1 \text{Red}_1 \\ a_2 \text{Ox}_2 + n_2 e^- &= b_2 \text{Red}_2 \end{aligned}$ <hr/> $n_1 a_2 \text{Ox}_2 + n_2 b_1 \text{Red}_1 = n_2 a_1 \text{Ox}_1 + n_1 b_2 \text{Red}_2$ <hr/> $\begin{aligned} a_1 \text{Ox}_1 + \alpha_1 \text{H}^+ + n_1 e^- &= b_1 \text{Red}_1 + \beta_1 \text{H}_2\text{O} \\ a_2 \text{Ox}_2 + \alpha_2 \text{H}^+ + n_2 e^- &= b_2 \text{Red}_2 + \beta_2 \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$ <hr/> $n_1 a_2 \text{Ox}_2 + n_2 b_1 \text{Red}_1 + \alpha \text{H}^+ = n_2 a_1 \text{Ox}_1 + n_1 b_2 \text{Red}_2 + \beta \text{H}_2\text{O}$	$\exp\left(\frac{n_2 F}{RT} \Delta E\right) \times V_1$ $\exp\left(\frac{n_2 F}{a_2 RT} \Delta E\right) \times V_1^{\frac{b_2}{a_2}} (V + V_1)^{\frac{a_2 - b_2}{a_2}}$	$\exp\left(-\frac{n_1 F}{RT} \Delta E\right)$ $\exp\left(-\frac{n_1 F}{b_1 RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)^{\frac{b_1 - a_1}{b_1}}$

Méthodes de Gran

Titrages argentimétriques

Type de titrage	Equation bilan de la forme	Forme linéarisée avant l'équivalence	Forme linéarisée après l'équivalence	Remarques
Halogénure par Ag ⁺	$X^- + Ag^+ = AgX_{(s)}$	$\exp\left(-\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)$	$\exp\left(\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)$	<ul style="list-style-type: none"> • V : volume de la solution titrée au départ du titrage • V₁ : volume de solution titrante coulé • F : Faraday • R : constante des gaz parfaits • T : température • ΔE : tension mesurée
Ag ⁺ par halogénure	$Ag^+ + X^- = AgX_{(s)}$	$\exp\left(\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)$	$\exp\left(-\frac{F}{RT} \Delta E\right) \times (V + V_1)$	