
Équilibres chimiques et électrochimiques en solution aqueuse

*L'essentiel du cours **

B. Le Gorrec Janvier 2005

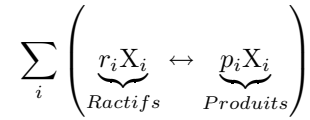
*Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement des auteurs, de leurs ayant droit, ou ayant cause, est illicite (loi du 15 Mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal. La loi du 11 Mars autorise uniquement, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part et, d'autre part, les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

Table des matières

1	Sémantique, sémiotique	3
2	État initial, final d'une réaction chimique	3
3	Éléments de cinétique	4
3.1	Vitesse d'une réaction en phase homogène	4
3.2	Expression de la vitesse d'une réaction en cinétique hétérogène	4
4	Cinétique en phase homogène	4
4.1	Influence de l'environnement sur la vitesse d'une réaction	4
4.2	Techniques de mesures des vitesses de réactions	5
4.3	Processus réactionnel élémentaire	5
4.4	Bilan réactionnel, mécanisme réactionnel	5
4.5	Étapes réactionnelles inversible et non inversibles	6
4.6	Étapes cinétiquement réversibles ou irréversibles	7
4.7	Ordre de réaction	7
4.8	Discrimination de mécanismes réactionnels	8
5	Énergie potentielle chimique	9
6	Énergie potentielle électrochimique	10
6.1	Tension absolue et relative d'électrode	11
6.2	Référence électrochimique	11
6.3	Relation de Nernst	12
7	Équilibres solide solution aqueuse	13
7.1	Solubilité	13
7.2	Produit de solubilité	13
7.3	Précipitation d'insolubles	13
8	pH de solutions aqueuses	13
8.1	Définitions	13
8.2	pK des acides, classification	14
8.3	Calcul du pH d'une solution	14
9	Équilibres électrochimiques	15
9.1	L'électrode	15
9.2	Classification des électrodes	15
9.3	Électrodes de référence pratiques	16
10	Réactions d'oxydo-réduction spontanées	16
11	Équilibres de complexation	18
11.1	Formule chimique d'un complexe	18
11.2	Constante d'équilibre de complexation	18

1 Sémantique, sémiotique

Une réaction chimique est une réaction qui se déroule entre différentes espèces au sein d'une phase homogène ou à la surface de contact de phases homogènes :



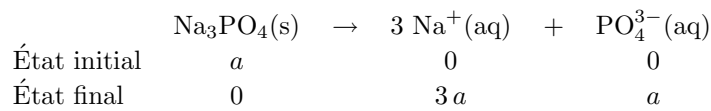
Lettres ou symboles préconisés par l'IUPAC utilisés pour l'écriture des réactions chimiques.

→	réaction non inversible	↔	réaction inversible
+	action	↔ ou =	équilibre
g	gaz ou vapeur	vit	substance vitreuse
l	liquide	a, ads	espèce adsorbée
s	solide	cd	phase condensée
sln	solution	aq	solution aqueuse
cr	crystal	am	solide amorphe

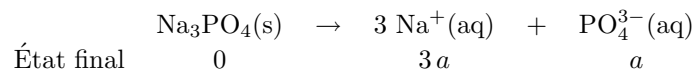
Le symbolisme utilisée lors de l'écriture des réactions chimiques ne doit souffrir d'aucune ambiguïté.

2 État initial, final d'une réaction chimique

Réaction non inversible

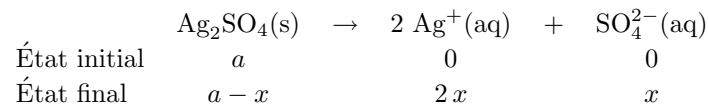


où a est un nombre de moles (phases distinctes).

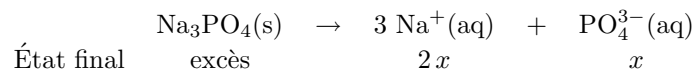


où a peut être un nombre de moles, une concentration ou une concentration adimensionnelle selon la définition que l'on en donne (grandeurs proportionnelles d'une phase homogène).

Réaction inversible



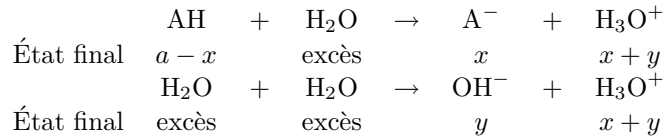
où a et x sont des nombres de moles (phases distinctes).



où x peut être un nombre de moles, une concentration ou une concentration adimensionnelle selon la définition que l'on en donne (grandeurs proportionnelles d'une phase homogène).

Enchaînement réactionnel

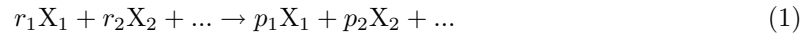
Réactions se déroulant dans une solution aqueuse :



où a, x et y peuvent être des nombres de moles, des concentrations ou des concentrations adimensionnelles selon la définition que l'on en donne (grandeurs proportionnelles d'une phase homogène).

3 Éléments de cinétique

On définit alors **la vitesse de la réaction** comme la dérivée par rapport au temps d'un nombre de moles d'une espèce de la réaction divisée par son coefficient stoechiométrique et convertie en nombre positif. Dans le cas d'une réaction entre n réactifs et produits :



qui s'écrit plus généralement :



la vitesse de la réaction $v(t)$ qui s'exprime en mol s⁻¹ a pour expression :

$$v(t) = \frac{1}{(p_i - r_i)} \frac{dN_{X_i}}{dt} \quad (3)$$

3.1 Vitesse d'une réaction en phase homogène

Dans une phase homogène de volume V on rapporte généralement les vitesses des réactions au volume réactionnel. Elles s'expriment en mol cm⁻³ s⁻¹ et ont pour expression :

$$v(t) = \frac{1}{V(p_i - r_i)} \frac{dN_{X_i}}{dt} = \frac{1}{(p_i - r_i)} \frac{dc_{X_i}}{dt} \quad (4)$$

où c_{X_i} est la concentration d'une espèce consommée ou produite.

3.2 Expression de la vitesse d'une réaction en cinétique hétérogène

En cinétique hétérogène les réactions sont localisées à la surface de contact entre phases. La vitesse d'une réaction hétérogène est proportionnelle la surface de contact entre les deux phases. Elle se définit comme une densité de vitesse de réaction, c'est à dire le flux d'une espèce à la surface où se déroule la réaction. Ce flux, représenté par le même symbole $v(t)$ que la vitesse de réaction, est aussi appelé a tort "vitesse de réaction". Il s'exprime en mol cm⁻² s⁻¹ et a pour expression :

$$v(t) = \frac{1}{S(p_i - r_i)} \frac{dN_{X_i}}{dt} \quad (5)$$

Il est recommandé en cinétique hétérogène, lorsque l'on établit des relations entre vitesses de réactions, de vérifier leur validité par une analyse dimensionnelle.

4 Cinétique en phase homogène

4.1 Influence de l'environnement sur la vitesse d'une réaction

Les solutions très diluées sont considérées comme des solutions idéales. Dans ces solutions la vitesse d'une étape élémentaire est proportionnelle aux concentrations des espèces qui interviennent

dans l'étape réactionnelle et ne dépend pas de la composition de la solution. Cette relation n'est plus vérifiée dans des solutions plus concentrées où la vitesse de la réaction est fonction de l'activité de l'espèce réactionnelle produit du coefficient d'activité γ_i par la fraction molaire x_i de l'espèce :

$$a_i = \gamma_i x_i = \gamma_i \frac{N_i}{N_T} \quad (6)$$

4.2 Techniques de mesures des vitesses de réactions

La mesure expérimentale de la vitesse d'une réaction s'effectue principalement à partir de la mesure de l'évolution temporelle de la concentration des réactifs et des produits au cours de la réaction. Les techniques de mesure des vitesses des réactions sont principalement celles de mesure de concentrations. On peut ainsi utiliser des méthodes de dosage volumétriques, des méthodes conductimétriques ou des méthodes spectroscopiques ou toute autre méthode permettant de suivre les concentrations des réactifs et des produits au cours de la réaction.

4.3 Processus réactionnel élémentaire

On considère deux gaz A et B idéaux présents aux concentrations c_A et c_B dans une enceinte réactionnelle de volume V et réagissant selon l'étape élémentaire :



La théorie cinétique en phase gazeuse admet l'hypothèse simple que la réaction entre les molécules A et B est consécutive aux chocs entre ces particules. A température, pression et volume constants la fréquence des collisions entre particules est directement proportionnelle au nombre de moles des espèces présentes dans l'enceinte réactionnelle. La vitesse de la réaction élémentaire définie par :

$$v(t) = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} \quad (8)$$

est proportionnelle au nombre des espèces A et B c'est à dire à leur concentration :

$$v(t) = k c_A(t) c_B(t) \quad (9)$$

Le paramètre cinétique k qui dépend de la température à laquelle se fait la réaction selon :

$$k = k^0 \exp\left(\frac{W}{RT}\right) \quad (10)$$

où W est l'énergie d'activation de la réaction, T la température en K, et R la constante des gaz parfaits, est cependant appelé "constante de vitesse" de la réaction. Il est caractéristique d'une réaction donnée.

4.4 Bilan réactionnel, mécanisme réactionnel

Le calcul de la fréquence des chocs entre particules montre qu'elle décroît très vite avec le nombre de particules mises en jeu au cours d'un choc. La fréquence des chocs mettant en jeu trois particules est extrêmement faible et celle mettant en jeu plus de trois particules est pratiquement nulle. Ces calculs permettent d'affirmer que les réactions qui mettent en jeu plus de trois réactifs sont des bilans réactionnels qui ne correspondent pas aux réactions réelles. Dans ce cas la transformation des réactifs en produits se fait selon un chemin réactionnel qui est constitué d'une succession d'étapes élémentaires. L'ensemble de ces étapes cinétiques élémentaires constitue le mécanisme réactionnel.

La recherche des mécanismes réactionnels est l'activité principale du cinéticien. Dans cette quête il utilise de nombreux moyens, tels par exemple la spectroscopie, pour mettre en évidence les intermédiaires de réactions permettant de conjecturer les différentes étapes d'un mécanisme réactionnel qui expliquent les vitesses mesurées expérimentalement. Ceci explique que de nombreux mécanismes de réaction soient encore mal connus ou discutés.

4.5 Étapes réactionnelles inversible et non inversibles

Une étape réactionnelle peut se dérouler dans le sens direct et le sens inverse. Dans ce cas elle est dite inversible et on utilise dans l'écriture de la réaction le symbole \leftrightarrow . Par exemple pour la réaction élémentaire (une seule étape) :



k_d est le paramètre cinétique de la réaction partielle se déroulant dans le sens direct (vers la droite), k_g le paramètre cinétique de la réaction partielle se déroulant dans le sens inverse (vers la gauche). La vitesse globale $v(t)$ de cette réaction s'écrit :

$$v(t) = v_d(t) - v_g(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) - k_g c_C^{\nu_C}(t) c_D^{\nu_D}(t) \quad (12)$$

où $c_A(t)$, $c_B(t)$, $c_C(t)$, $c_D(t)$ sont respectivement les concentrations volumiques ou superficielles des réactifs et des produits au temps t , $v_d(t)$ la vitesse de la réaction partielle se déroulant dans le sens direct (vers la droite), $v_g(t)$ la vitesse de la réaction partielle se déroulant dans le sens inverse (vers la gauche).

Le stade final de la réaction ($t \rightarrow \infty$) est dans ce cas l'équilibre qui est atteint lorsque la vitesse de la réaction partielle se déroulant dans le sens direct est égal à celle qui a lieu en sens inverse :

$$v_d(t) = v_g(t) \quad (13)$$

Ceci se produit lorsque $t \rightarrow \infty$ et la vitesse globale $v(t)$ de la réaction tend alors vers zéro :

$$t \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad v(t) \rightarrow 0 \quad (14)$$

Ce qui conduit à une relation entre les concentrations d'équilibre des différentes espèces. L'équilibre⁽¹⁾ est défini par $v(t) = 0$.

Lorsque la réaction ne se déroule que dans un seul sens on dit que la réaction est non inversible. On utilise dans l'écriture de la réaction le symbole \rightarrow .



et le paramètre cinétique de la réaction se déroulant dans le sens inverse est nul $k_g = 0$. La vitesse de réaction s'écrit :

$$v(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) \quad (16)$$

où $c_A(t)$, $c_B(t)$, sont respectivement les concentrations volumiques ou superficielles des réactifs. Le stade final de la réaction est dans ce cas la disparition totale des réactifs et il n'y a pas d'équilibre lorsque $t \rightarrow \infty$.

Remarque : Dans le cas d'une réaction inversible, le stade final de la réaction est un équilibre. Dans certains cas la concentration des réactifs à l'équilibre est très faible et l'on peut alors admettre la réaction comme quasi totale, bien qu'inversible.

¹L'équilibre est atteint lorsque $t \rightarrow \infty$. Lorsque les vitesses de réaction aller et retour sont grandes on peut se trouver en un temps très court dans un état où les concentration des réactifs et des produits sont très voisines de leur concentrations d'équilibre, et en pratique on considère en général que l'équilibre est atteint. Pour un mécanisme comprenant plusieurs étapes cinétiques, l'équilibre est atteint pour $t \rightarrow \infty$ lorsque les vitesses des différentes étapes sont nulles soit $v_i = 0$.

4.6 Étapes cinétiquement réversibles ou irréversibles

Une étape réactionnelle inversible est dite **cinétiquement réversible** lorsque les vitesses des réactions partielles qui se déroulent dans le sens direct et dans le sens inverse sont très grandes devant la vitesse de la réaction globale. Par exemple la réaction élémentaire suivante (une seule étape) :



peut être considérée comme cinétiquement réversible lorsque la vitesse de réaction qui s'écrit :

$$v(t) = v_d(t) - v_g(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) - k_g c_C^{\nu_C}(t) c_D^{\nu_D}(t) \quad (18)$$

est telle que $v(t) \ll v_d(t)$ et $v(t) \ll v_g(t)$ alors :

$$v_d(t) \approx v_g(t) \quad (19)$$

On obtient dans ce cas un état de quasi équilibre dynamique qui est décrit par la relation thermodynamique :

$$K \approx \frac{k_d}{k_g} = \frac{\{c_C(t)\}^{\nu_C} \{c_D(t)\}^{\nu_D}}{\{c_A(t)\}^{\nu_A} \{c_B(t)\}^{\nu_B}} \quad (20)$$

Une étape réactionnelle inversible est dite **cinétiquement irréversible** lorsque la vitesse de la réaction qui se déroulent dans le sens direct est très grande devant la vitesse de la réaction qui se déroule dans le sens inverse :

$$v_d(t) \gg v_g(t) \quad (21)$$

Par exemple la réaction élémentaire (17) qui est supposée irréversible dans le sens droite gauche s'écrit :



et l'on peut alors négliger le terme retour dans l'expression (18) de la vitesse de la réaction :

$$v(t) \approx v_d(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) \quad (23)$$

4.7 Ordre de réaction

Définition

Lorsque la vitesse $v(t)$ d'une réaction non inversible ou cinétiquement irréversible est proportionnelle au monôme de la concentration c_i d'un réactif c'est à dire que $v(t) \propto c_i^n$, on appelle n l'ordre partiel de réaction par rapport à l'espèce i et l'ordre total de la réaction est la somme des ordres partiels.

Cas des réaction élémentaires

Dans le cas de la réaction élémentaire non inversible :



la vitesse de la réaction a pour expression :

$$v(t) = k_d c_A(t) c_B(t) \quad (25)$$

et l'ordre de la réaction est égal à la molécularité de la réaction (somme des coefficients stoechiométriques des réactifs). Les ordres partiels sont les coefficients stoechiométriques des réactifs. Dans cet exemple l'ordre de la réaction est 2, l'ordre partiel par rapport à l'espèce A est de 1 ainsi que l'ordre partiel par rapport à l'espèce B.

Dans le cas plus général d'une réaction élémentaire non inversible ou cinétiquement irréversible qui s'écrit :



la vitesse a pour expression :

$$v(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) c_D^{\nu_D}(t) \quad (27)$$

L'ordre global d'une réaction élémentaire est la somme des coefficients stoechiométriques de la réaction élémentaire qui sont chacun les ordres partiels de la réaction par rapport à chaque des réactifs.

Les ordres partiels d'une réaction bilan peuvent être entiers ou fractionnaires. Ils peuvent être nuls ce qui signifie que la concentration du réactif correspondant n'intervient pas dans l'écriture de la vitesse de la réaction.

Cas d'une réaction bilan

Dans le cas d'une réaction bilan, la vitesse de réaction peut parfois être proportionnelle au monômes de une ou plusieurs concentrations. Dans ce cas ces réaction ont un ordre puisque leur vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v(t) \propto c_A^{n_A}(t) c_B^{n_B}(t) \dots \quad (28)$$

les ordres partiels de réaction n_A, n_B, \dots ne sont pas prévisibles et leur valeur doit être déterminée expérimentalement. Il peuvent parfois être égaux aux coefficients stoechiométriques de réactifs, et l'ordre global d'une réaction peut être égal à sa molécularité. Mais ceci est insuffisant pour conclure que la réaction étudiée est une étape élémentaire surtout lorsque l'ordre global de la réaction est supérieur à trois.

Toutes les réactions n'ont pas forcément un ordre de réaction, dans ce cas elles sont dit sans ordre. La recherche de l'ordre d'une réaction est souvent la première étape de l'étude de la cinétique d'une réaction et plusieurs méthodes expérimentales peuvent être utilisées pour sa détermination.

4.8 Discrimination de mécanismes réactionnels

La détermination de l'ordre d'une réaction est très utile dans la recherche de mécanismes réactionnels. Cependant il n'y a pas de méthode permettant de proposer un mécanisme à partir de la seule connaissance des ordres partiels réactionnels. En général la proposition d'un ou de plusieurs mécanismes réactionnels expliquant le déroulement d'une réaction s'effectue au terme d'une étude expérimentale qui comprend en général :

- la mesure de l'évolution temporelle des concentrations des réactifs et des produits au cours de la réaction. Cette détermination fait appel aux techniques de mesure des concentrations (volumétrie, spectroscopie etc...)
- l'identification des espèces intermédiaires, quand cela est possible (technique spectroscopiques, marquage des molécules etc...)

Au terme de cette étude expérimentale le cinéticien conjecture un ou plusieurs mécanismes. L'étude théorique de ces mécanismes confrontée aux résultats expérimentaux permet de retenir un ou plusieurs mécanismes susceptibles d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus. Les mécanismes réactionnels proposés ne sont pas toujours discernables dans les conditions expérimentales utilisées et plusieurs mécanismes peuvent convenir pour expliquer un même bilan réactionnel. De nombreux mécanismes sont encore discutés.

5 Énergie potentielle chimique

La fonction **enthalpie libre** G est une fonction énergétique qui s'exprime en joule, qui dépend du nombre de moles n de la température T et de la pression.

$$G_i = f(n_i, T, P)$$

La variation d'enthalpie libre à l'instant t d'une réaction se calcule selon :

$$\Delta_r G = \sum_i^n dG_i$$

où :

$$dG_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T,P} dn_i + \left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_{n_i,P} dT + \left(\frac{\partial G_i}{\partial P} \right)_{n_i,T} dP$$

lorsque la réaction est effectuée à T et P constants :

$$dG_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T,P} dn_i = \mu_i dn_i = \nu_i \mu_i d\xi_i$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique avec lequel l'espèce i intervient dans la réaction considérée. La grandeur μ_i est appelée **énergie potentielle chimique**. Elle s'exprime en J mol^{-1} et a pour expression :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

où a_i est l'**activité** de l'espèce i .

	idéal(e)	réel(e)	état standard
gaz	$a_i = \{P_i\}$	$a_i = \gamma_i \{P_i\}$	$P^\circ = 1 \text{ bar}$
solution aqueuse molarité $c_i / (\text{mol L}^{-1})$	$a_i = \{c_i\}$	$a_i = \gamma_{c,i} \{c_i\}$ $\{c_i\} \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma_{c,i} \rightarrow 1$	$c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$
molarité $m_i / (\text{mol kg}^{-1})$	$a_i = \{m_i\}$	$a_i = \gamma_{m,i} \{m_i\}$ $\{m_i\} \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma_{m,i} \rightarrow 1$	$m^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1}$
solution solide fraction molaire $x_i = n_i / n_T$	$a_i = x_i$	$a_i = \gamma_{x,i} x_i$ $\{x_i\} \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma_{x,i} \rightarrow 1$	Solide pur seul dans sa phase

$$\mu_i^\circ = 0 \text{ dans les cas suivants :}$$

- corps simple, solide, monoatomique, pur, seul dans sa phase.

Exceptions :

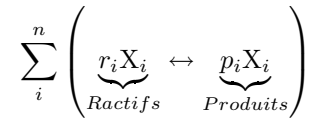
- le diiode $\text{I}_2(\text{s})$ pour lequel on a choisi $\mu_{\text{I}_2(\text{s})}^\circ = 0$,
- le mercure liquide pour lequel on a choisi $\mu_{\text{Hg}}^\circ = 0$,

- gaz mono ou diatomiques seuls dans leur phase à la pression standard.

$a_i = 1$ dans les cas suivants :

- composés solides ou des liquides purs seuls dans leur phase, (fraction molaire égale à l'unité),
- par extension, le solvant d'une solution diluée est assimilé à un corps pur et son activité est prise égale à l'unité et par exemple, pour une solution aqueuse diluée, $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$.

Le calcul de la variation d'enthalpie libre $G(n, T, P)$ d'une réaction chimique, qui met en jeu n espèces, écrite dans le sens supposé de son déroulement :



permet de savoir si la réaction se déroule spontanément dans le sens où elle est écrite compte tenu des conditions expérimentales choisies (nombre de moles initiaux (ou concentrations) des différents composés) La variation d'enthalpie libre de réaction qui se note $\Delta_r G$ est définie par :

$$\Delta_r G = \sum_i^n (\nu_{p,i} \mu_{p,i} - \nu_{r,i} \mu_{r,i})$$

Par convention $\Delta_r G < 0$ lorsque la réaction se déroule spontanément dans le sens réactifs \rightarrow produits de réaction à partir des conditions initiales ou pour des conditions données d'avancement de la réaction. $\Delta_r G > 0$ dans le cas contraire. Lorsque $\Delta_r G = 0$ les réactifs et produits de réaction sont en équilibre.

Dans le cas de l'équilibre :

$$\sum_i \left(\underbrace{r_i X_i}_{\text{Reactifs}} \leftrightarrow \underbrace{p_i X_i}_{\text{Produits}} \right) \quad K$$

la valeur de la constante d'équilibre est déduite de la relation $\Delta_r G = 0$ dans laquelle on exprime les potentiels chimiques en fonction des activités des différents composés ainsi que les conditions d'équilibre ce qui conduit à l'expression :

$$K = \exp \left(\frac{\sum_i^n (\nu_{r,i} \mu_{r,i}^o - \nu_{p,i} \mu_{p,i}^o)}{RT} \right) = \frac{\prod_i^n a_{X_i}^{p_i}}{\prod_i^n a_{X_i}^{r_i}}$$

6 Énergie potentielle électrochimique

La fonction **énergie potentielle électrochimique** $\tilde{\mu}_i$, ou **potentiel électrochimique**, somme algébrique d'une énergie potentielle chimique et d'une énergie potentielle électrique, sert à définir l'énergie d'une espèce de charge z_i appartenant à une phase de potentiel électrique ϕ :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

où le **Faraday** F , produit du nombre d'Avogadro N_A et de la charge e de l'électron vaut :

$$F = N_A e = 6,022142 \times 10^{23} \times 1,602176 \times 10^{-19} = 96\,485,34 \text{ C mol}^{-1}$$

Elle s'exprime en J mol^{-1} .

6.1 Tension absolue et relative d'électrode

La différence de potentiel d'équilibre $\epsilon = \phi_M - \phi_S$ entre un métal et une solution contenant l'ion M^+ ou entre un conducteur électronique inattaquable et une solution qui contient les espèces O et R d'un couple redox qui s'exprime en fonction des énergies potentielles chimiques des différentes espèces et de l'énergie potentielle de l'électron du métal ou du conducteur électronique porte le nom de **tension absolue d'électrode**. Elle n'est pas mesurable.

La quantité $\epsilon_r = \phi_M - \phi_S - \mu_e/F$ qui porte le nom de **tension relative d'électrode**.

La différence de potentiel d'équilibre aux bornes d'une chaîne électrochimique formée de l'association de deux métaux M_1 et M_2 plongés dans des solutions S_1 et S_2 de leurs ions respectifs ou de deux conducteurs électroniques inattaquables plongés dans des solutions qui contiennent l'une les espèces O_1 et R_1 d'un couple redox O_1/R_1 , l'autre les espèces O_2 et R_2 d'un couple redox O_2/R_2 est mesurable. Elle s'exprime comme la différence de deux tensions relatives d'électrode.

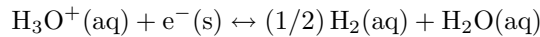
$$E/V = \phi_{M_2} - \phi_{M_1} = \epsilon_{r,2} - \epsilon_{r,1}$$

Une tension relative d'électrode peut être mesurée en utilisant une tension de référence.

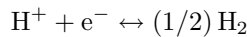
$$E/V/\text{réf} = \epsilon - \epsilon_{\text{réf}}$$

6.2 Référence électrochimique

Les électrochimistes utilisent un état standard thermodynamique de référence qui est la tension d'une électrode de platine plongée dans une solution d'acide chlorhydrique molaire supposée idéale dans laquelle barbote du dihydrogène gaz supposé parfait à la pression de 1 bar, et à la surface de laquelle l'équilibre :



écrit plus simplement :



est supposé réalisé. En exprimant les énergies potentielles chimiques des différentes espèces il vient :

$$\epsilon_{\text{ENH}} = \frac{\mu_{\text{H}^+}^\circ - \mu_{\text{H}_2}^\circ/2}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{a_{\text{H}_2}}} \right) = 0$$

Cette électrode appelée **électrode normale ou standard à dihydrogène** (ENH ou ESH) correspond à des conditions idéales : solution acide idéale à la concentration standard de 1 mol L⁻¹ et gaz dihydrogène considéré comme idéal (pression standard de 1 bar (a_{H^+} , $a_{\text{H}_2} = 1$)). Ce choix de référence entraîne :

$$\boxed{\mu_{\text{H}^+}^\circ = 0}$$

et par conséquent :

$$\boxed{\mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}$$

Le potentiel de l'ENH est choisi conventionnellement comme origine des potentiels thermodynamiques à toute valeur de la température :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$$

Une tension relative d'électrode mesurée par rapport à cette référence s'exprime en V/ENH.

Les conditions de définition de l'ENH (activité et coefficient d'activité de H^+ égaux à un, fugacité et coefficient de fugacité de H_2 égaux à un) ne peuvent pas être satisfaites simultanément dans des conditions expérimentales réelles et l'ENH n'est pas réalisable en pratique. Il est possible par contre d'utiliser expérimentalement comme référence l'électrode réversible à dihydrogène (ERH) dans des conditions de pH données.

6.3 Relation de Nernst

Dans le cas d'un couple redox la différence algébrique des énergies potentielles chimiques standard des espèces divisée par nF , notée $E_{O/R}^o$, est appelée potentiel thermodynamique standard du couple redox :

$$E_{O/R}^o = \frac{\sum_i \nu_{O_i} \mu_i^o - \sum_i \nu_{R_i} \mu_i^o}{nF}$$

Avec ces conventions, la relation de Nernst qui permet le calcul du potentiel thermodynamique $E_{th,O/R}$ d'un couple redox s'écrit :

$$E_{th,O/R} = E_{O/R}^o + \frac{p}{n} \lg \left(\frac{\prod_i a_i^{\nu_{O_i}}}{\prod_i a_i^{\nu_{R_i}}} \right)$$

où $E_{O/R}^o$ correspond à des conditions idéales : solution idéale, pour laquelle les valeurs des coefficients d'activité sont égales à 1, qui contient les espèces O et R à la concentration d'une mole par litre, gaz idéal à la pression de 1 bar et corps solides purs ($a = 1$). Ces conditions ne sont pas toutes physiquement réalisables et les valeurs de $E_{O/R}^o$ sont, soit calculées à partir des énergies potentielles chimiques standard, soit déterminées par extrapolation de valeurs expérimentales lorsque le potentiel thermodynamique d'un couple redox est mesurable comme tension d'équilibre d'électrode selon $E_{th,O/R} = E_{\acute{e}q}$.

Dans la relation de Nernst, l'activité a_i **d'une espèce gazeuse** s'exprime par :

$$a_{x,i} = \gamma_{x,i} P_i / P^o = \gamma_{x,i} \{P_i\}$$

où $P^o = 1$ bar est la pression standard et $\{P_i\}$ la pression adimensionnelle du gaz.

L'activité a_i **d'un composé solide**, qui appartient à une solution solide idéale, s'exprime par :

$$a_{x,i} = x_i$$

où x_i est la fraction molaire du solide.

L'activité **d'un composé solide** pur seul dans sa phase est égale à l'unité (fraction molaire égale à l'unité). Par extension, l'activité du solvant d'une solution diluée est prise égale à l'unité (fraction molaire voisine de l'unité). Lorsque la solution solide n'est pas idéale ou que le solide n'est pas seul dans sa phase, son activité a_i s'exprime par :

$$a_{x,i} = \gamma_{x,i} x_i$$

Dans ces deux cas on utilise l'énergie potentielle $\mu_{x,i}^o$ standard dans l'expression du potentiel thermodynamique standard. On utilise alors l'énergie potentielle $\mu_{c,i}^o$ standard dans l'expression du potentiel thermodynamique standard.

L'activité a_i **d'une espèce dissoute** s'exprime le plus souvent par :

$$a_{c,i} = \gamma_{c,i} c_i / c^o = \gamma_{c,i} \{c_i\}$$

où c^o est la molarité standard de l'espèce (1 mol L⁻¹) et $\{c_i\}$ sa concentration adimensionnelle. Elle peut aussi s'exprimer selon :

$$a_{m,i} = \gamma_{m,i} m_i / m^o = \gamma_{m,i} \{m_i\}$$

où m^o est la molalité standard (1 mol kg⁻¹ de solvant) et l'on utilise alors l'énergie potentielle $\mu_{m,i}^o$ standard correspondante dans l'expression du potentiel thermodynamique standard.

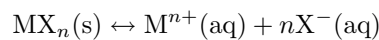
7 Équilibres solide| solution aqueuse

7.1 Solubilité

Un composé dissous dans une solution s'appelle **soluté**. La saturation de la solution est obtenue lorsque, le solide étant en excès, l'équilibre de dissolution est atteint. Cette limite de solubilité appelée **solubilité**, notée s , dépend de la structure du solide. Elle varie avec la température et s'exprime le plus souvent en terme de concentration (mol L^{-1}) ou en % (g de solide dissous pour 100 g de solvant).

7.2 Produit de solubilité

Dissolution sous forme ionique : le solide MX_n , par exemple, se dissout dans l'eau sous forme ionique :

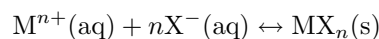


Dans ce cas, la constante d'équilibre se note K_s :

$$K_s = (a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^{-}})^n$$

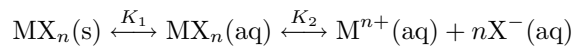
et porte le nom de **produit de solubilité**

Attention!!! la constante de l'équilibre :



vaut : $K = 1/K_s$

Dissolution sous forme moléculaire puis ionique : le solide MX_n , par exemple, se dissout dans l'eau sous forme moléculaire puis se dissocie sous forme ionique :



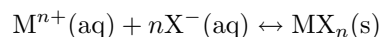
Dans ce cas le produit de solubilité a aussi comme expression :

$$K_s = K_1 K_2 = (a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^{-}})^n$$

7.3 Précipitation d'insolubles

Deux espèces ioniques, M^{n+} et X^{-} par exemple, susceptibles de former un produit solide $\text{MX}_n(\text{s})$ peuvent cohabiter en solution sous forme ionique ou sous forme d'association moléculaire tant que les valeurs de leurs activités, $a_{\text{X}^{-}}$ et $a_{\text{M}^{n+}}$, restent inférieures à celles qui correspondent au produit de solubilité du composé solide qu'elles sont susceptibles de former par réaction, soit $(a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^{-}})^n < K_s$.

Lorsque $(a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^{-}})^n > K_s$ il y a précipitation d'un solide jusqu'à ce que l'équilibre :



soit atteint.

8 pH de solutions aqueuses

8.1 Définitions

Le pH d'une solution est défini selon :

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^{+}}$$

ce qui, pour les solutions diluées, mène à :

$$\text{pH} \approx -\lg \{c_{\text{H}^+}\}$$

Par extension de ce symbolisme, on peut écrire :

$$\text{pX} = -\lg a_X$$

et par exemple $\text{pCl} = -\lg a_{\text{Cl}^-}$. De même :

$$\boxed{\text{pK} = -\lg K}$$

8.2 pK des acides, classification

Les valeurs des pK permettent de classer les acides selon leur pouvoir acide. Tout acide AH ayant un pK inférieur à zéro est considéré comme fort et la valeur $\text{pK} = 0$ est la limite en dessous de laquelle on considère qu'un acide fort, de concentration a , transforme quantitativement l'eau en ions H_3O^+ . Dans le cas d'un acide fort l'espèce A^- , base conjuguée de l'acide AH, est dite "indifférente".

TAB. 1 – Acides forts en solution aqueuse.

Formule	Nom	Formule	Nom
HCl	Acide chlorhydrique	HClO ₃	Acide chlorique
HI	Acide iodhydrique	HClO ₄	Acide perchlorique
HBr	Acide bromhydrique	H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
HNO ₃	Acide nitrique		

De la même manière, toute base BOH dont la valeur du pK est supérieure à 14 est dite forte. Elle transforme quantitativement l'eau en ions OH^- et l'acide conjugué B^+ correspondant est dit indifférent.

TAB. 2 – Bases fortes en solution aqueuse.

Formule	Nom	Formule	Nom
LiOH	Hydroxyde de lithium	CsOH	Hydroxyde de césium
NaOH	Hydroxyde de sodium	Ca(OH) ₂	Hydroxyde de calcium
KOH	Hydroxyde de potassium	Sr(OH) ₂	Hydroxyde de strontium
RbOH	Hydroxyde de rubidium	Ba(OH) ₂	Hydroxyde de barium

8.3 Calcul du pH d'une solution

On dispose de part et d'autre d'un axe gradué de 0 à 14 les acides (au dessus de l'axe) et les bases (en dessous) présentes en solution avant réaction. Les acides sont disposés de la gauche vers la droite par ordre décroissant de leur force, les bases par ordre croissant de leur force. Ce schéma permet de dresser la liste exhaustive des différentes réactions possibles (réaction du ou des acides présent(s) sur la ou les bases présente(s)).

Calcul du pH d'une solution avec une incertitude dpH

On détermine le nombre k d'espèces dont les concentrations sont inconnues et l'on écrit les k relations qui lient ces concentrations. On utilise pour cela les relations :

- de conservation de la matière,
- d'électroneutralité de la solution qui s'exprime par la relation : $\sum_i^k c_i z_i = 0$ où k représente le nombre d'espèces, c_i la concentration de l'espèce i et z_i sa charge.
- d'équilibre.

Une fois le système d'équations établi, on en déduit par éliminations successives des variables l'expression du polynôme caractéristique $f(\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}) = 0$, souvent de degré supérieur ou égal à trois, dont on détermine la racine dans un intervalle de pH donné.

Calcul de la valeur approché du pH d'une solution

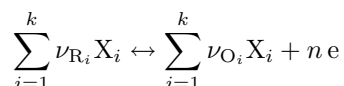
L'équilibre principal est à priori celui qui correspond à la réaction de l'acide le plus fort sur la base la plus forte. On calcule la contribution au pH de cet équilibre principale et on valide le résultat obtenu en comparant la valeur obtenue aux contributions respectives au pH des équilibres négligés (secondaires).

Dans le cas favorable, les équilibres secondaires peuvent être négligés. Si une ou plusieurs réactions secondaires ne peuvent être négligées, on reprend le problème en utilisant deux ou plusieurs équilibres principaux.

9 Équilibres électrochimiques

9.1 L'électrode

Le plus souvent, une électrode est formée de l'association d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique. Dans certaines conditions, la surface du conducteur électronique peut être le siège d'un équilibre de transfert électronique entre une espèce R et une espèce O (réaction redox) à l'interface électrode | solution. Cet équilibre s'écrit sous une forme générale, dans le sens de l'oxydation par exemple, selon :



où les X_i représentent les espèces qui interviennent dans l'écriture de l'équilibre réalisé à l'interface, ν_{R_i} est le coefficient stœchiométrique de l'espèce réductrice ou d'une espèce réagissant avec la précédente, ν_{O_i} le coefficient stœchiométrique de l'espèce oxydante ou d'une espèce réagissant avec cette dernière et n le nombre d'électrons transférés.

9.2 Classification des électrodes

Électrode redox : tous les équilibres électrochimiques sont des équilibres redox dans la mesure où ils mettent en jeu un couple redox. Cependant le terme électrode redox est plus particulièrement utilisé lorsque l'équilibre redox est réalisé à la surface d'un conducteur électronique inattaquable.

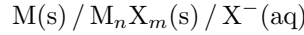
Électrode métallique de première espèce : le métal attaquant est en équilibre avec l'ion métallique correspondant ou un complexe de cet ion, Cu^{2+}/Cu ou $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)]^+/\text{Ag}$, par exemple.

Électrode métallique de deuxième espèce : le métal attaquant est en équilibre avec un composé peu soluble (sel ou oxyde de ce métal), lui même en équilibre avec l'anion correspondant, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$, par exemple. Les électrodes de référence dites secondaires ou pratiques appartiennent à ce type.

Électrode à gaz : l'une au moins des espèces électroactives appartient à une phase gazeuse. C'est le cas de l'électrode au dihydrogène, de l'électrode au dioxygène et de l'électrode au dichlore.

9.3 Électrodes de référence pratiques

Ce sont en général des chaînes électrochimiques, de tension d'équilibre parfaitement stable, du type :



où M est un métal, $M_n X_m(s)$ un composé solide insoluble du cation métallique et $X^-(aq)$ une solution contenant l'anion correspondant. Elles se différencient principalement par la nature de l'élément de référence et la nature de la jonction électrolytique qui établit le contact électrique entre l'électrode et le milieu de mesure.

TAB. 3 – Électrodes de référence courantes.

	$\theta/^\circ\text{C}$	mV/ENH à 25°C	Solution de remplissage	Utilisation
Hg ₂ Cl ₂ /Hg	0 - 70	244	KCl saturée	Courante
Hg ₂ SO ₄ /Hg	0 - 70	658	K ₂ SO ₄ saturée	Réaction avec Cl ⁻
HgO/Hg	0 - 70	140	NaOH 0,1 à 1 M	Milieux très alcalins
AgCl/Ag	0 - 80	197	KCl saturée	Courante
Thermag	0 - 130	207	KCl 3 M	Courante

Électrodes à jonction électrolytique simple

Les jonctions par fritté de verre ou de céramique ont une faible impédance. Leur inconvénient est de permettre une diffusion importante des électrolytes et l'apparition d'une tension de jonction qui peut atteindre quelques millivolts. Cette tension de jonction étant stable et reproductible, ces électrodes sont d'un usage général. Elles peuvent être utilisées directement lorsque l'électrolyte dans lequel elles sont plongées et celui de remplissage de l'électrode sont compatibles.

Électrodes à double jonction électrolytique

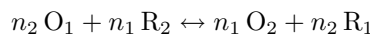
Lorsqu'il y a risque d'interférence chimique (réaction chimique ou pollution de l'électrolyte), on peut munir l'électrode de référence d'une allonge remplie d'un électrolyte indifférent. L'introduction d'une seconde jonction électrolytique a pour inconvénient d'augmenter la valeur des tensions de jonction, aussi préfère-t-on utiliser dans ce cas d'autres dispositifs de jonction réduisant la surface de contact entre électrolytes comme les électrodes à faible écoulement, à jonction gélifiée, à dépression ou à capillaire.

Électrodes à capillaire

Dans ces électrodes, la jonction entre électrolytes s'effectue à travers une fibre de quartz creuse enrobée de verre qui forme un microcapillaire à très faible écoulement, ce qui évite toute contamination de l'électrolyte dans lequel est plongé l'électrode de référence. L'inconvénient de ces électrodes est d'avoir une très forte impédance électrique ($|Z| \gg q\text{ M}\Omega$), ce qui les rend difficilement utilisables pour la mise en œuvre de techniques de mesure particulières comme l'étude des impédances des réactions électrochimiques.

10 Réactions d'oxydo-réduction spontanées

La réaction :



est thermodynamiquement spontanée lorsque sa variation d'enthalpie libre est négative. Il s'en suit que la réaction d'oxydo-réduction est spontanée lorsque :

$$E_{\text{th},O_2/R_2} < E_{\text{th},O_1/R_1}$$

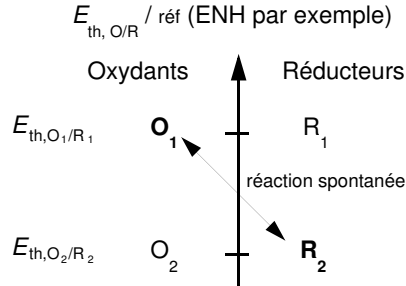


FIG. 1 – Réaction spontanée de l'oxydant du couple de potentiel thermodynamique le plus élevé sur le réducteur du couple de potentiel thermodynamique le plus faible. En pratique la présence de O_1 et R_2 suffit pour que la réaction soit possible.

De cette relation, on déduit la règle suivante : lorsque l'on met en présence les espèces de deux couples redox de potentiels thermodynamiques $E_{\text{th},O_1/R_1}$ et $E_{\text{th},O_2/R_2}$ différents, la réaction qui se déroule spontanément est celle de l'oxydant du couple de potentiel le plus élevé sur le réducteur du couple redox de potentiel le plus faible. Cette règle, indique la réaction spontanée entre les espèces de deux couples redox de potentiels thermodynamiques différents.

La tension d'abandon $E_{I=0}$ d'une électrode inattaquable plongée dans une solution désoxygénée qui contient les espèces O_1 et ou R_1 du couple redox O_1/R_1 aux concentrations c_{O_1} et ou c_{R_1} et les espèces O_2 et ou R_2 du couple redox O_2/R_2 aux concentrations c_{O_2} ou c_{R_1} , dans le cas où $E_{O_1/R_1} < E_{O_2/R_2}$ peut être :

- une tension d'équilibre lorsque sont seules présentes les espèces O_2 , R_2 et O_1 ou R_2 , O_1 et R_1 :

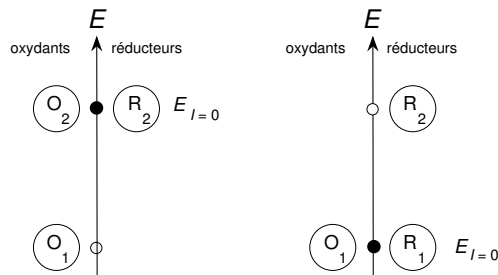


FIG. 2 – Tension d'abandon $E_{I=0}$ d'une électrode inattaquable plongée dans une solution qui contient les espèces O_2 , R_2 et O_1 , ou R_2 , O_1 et R_1 dans le cas où $E_{O_1/R_1} < E_{O_2/R_2}$. La tension d'abandon prise par l'électrode est une tension d'équilibre.

- ou une tension mixte lorsque sont présentes en solution les espèces O_2 et R_1 et éventuellement O_1 et/ou R_2 :

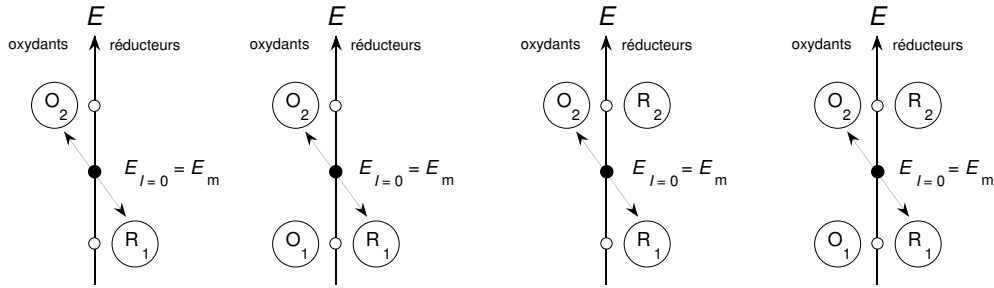


FIG. 3 – Tension d'abandon $E_{I=0}$ d'une électrode inattaquable plongée dans une solution désoxygénée qui contient les seules espèces O_2 et R_1 ou les espèces O_2 et R_1 et R_2 ou / et O_1 dans le cas où $E_{O_1/R_1} < E_{O_2/R_2}$. La tension d'abandon prise par l'électrode est une tension mixte E_m comprise entre les potentiels thermodynamiques E_{O_2/R_2} et E_{O_1/R_1} .

11 Équilibres de complexation

Les complexes sont des composés qui se forment par une liaison de coordinance. Ce type de liaison s'apparente à une liaison de covalence dans laquelle deux atomes se lient en mettant en commun deux électrons de leur couche externe. Dans la liaison de coordinance un des deux atomes (le donneur) fournit deux électrons de sa couche externe à l'autre (l'accepteur) qui reçoit le doublet dans une case vide de sa couche externe. Les ions complexes sont très nombreux, ils ont un rôle très important en chimie et en biologie, modifiant de nombreux équilibres entre espèces.

Remarque : Il ne faut pas confondre les molécules d'eau (ligand) qui complexent les ions avec celles qui les solvatent et que l'on ne fait pas intervenir dans l'écriture des réactions chimiques.

11.1 Formule chimique d'un complexe

La formule d'un ion complexe s'écrit à l'intérieur de crochets en portant en exposant, en chiffre arabe, la charge électrique globale de l'ion complexe, somme algébrique de la charge de l'ion métallique et de celles des ligands. Dans le cas d'un ion complexe métallique, le nombre d'oxydation de l'élément métallique est précisé en exposant et en chiffre romain à l'intérieur de la formule chimique de l'ion complexe $[Cu^{II}(NH_3)_2]^{2+}$ par exemple

11.2 Constante d'équilibre de complexation

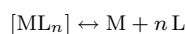
L'équilibre de complexation :



est caractérisé par un paramètre d'équilibre K_n qui lie le rapport des activités des espèces en équilibre. La constante K_n de complexation ⁽²⁾, appelée aussi **constante globale de stabilité** du complexe, a pour expression :

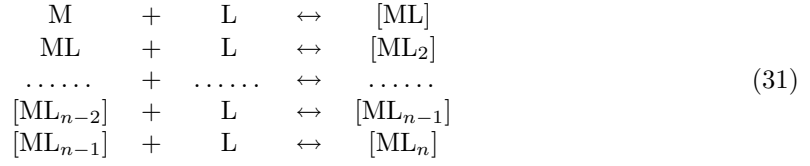
$$K_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n} = \exp\left(\frac{\mu_M^o + n \mu_L^o - \mu_{ML_n}^o}{RT}\right) \quad (30)$$

²L'inverse de cette constante K_n^{-1} correspondant à la réaction de dissociation du complexe selon :



est appelée constante globale de dissociation du complexe.

Dans le cas de complexations successives d'un ion métallique selon :



l'équilibre de complexation de rang j est caractérisé par une constante d'équilibre K'_j qui lie le rapport des activités des espèces en équilibre :

$$\boxed{K'_j = \frac{a_{\text{ML}_j}}{a_{\text{ML}_{j-1}} a_{\text{L}}} = \exp\left(\frac{\mu_{\text{ML}_{j-1}}^\circ + \mu_{\text{L}}^\circ - \mu_{\text{ML}_j}^\circ}{RT}\right)} \tag{32}$$

et la constante globale de complexation (30) s'écrit :

$$\boxed{K_n = \prod_{j=1}^n K'_j} \tag{33}$$

En remplaçant les activités des espèces par leurs expressions la constante d'équilibre de complexation de rang j a pour expression :

$$K'_j = \frac{\gamma_{\text{ML}_j} \{c_{\text{ML}_j}\}}{\gamma_{\text{ML}_{j-1}} \{c_{\text{ML}_{j-1}}\} \gamma_{\text{L}} \{c_{\text{L}}\}} \tag{34}$$

où $\{c_{\text{ML}_j}\}$, $\{c_{\text{ML}_{j-1}}\}$ et $\{c_{\text{L}}\}$ sont les concentrations adimensionnelles et γ_{ML_j} , $\gamma_{\text{ML}_{j-1}}$ et γ_{L} les coefficients d'activité des complexes $[\text{ML}_j]$, $[\text{ML}_{j-1}]$ et du ligand. Ces coefficients qui dépendent de la force ionique de la solution sont parfois intégrés dans la constante d'équilibre ce qui conduit à des pseudo-constantes d'équilibre de stabilité des complexes :

$$K''_j = \frac{\{c_{\text{ML}_j}\}}{\{c_{\text{ML}_{j-1}}\} \{c_{\text{L}}\}} \tag{35}$$

ou des pseudo-constantes globales de complexation :

$$K''_n = \prod_{j=1}^n K''_j = \frac{\{c_{\text{ML}_n}\}}{\{c_{\text{M}}\} \{c_{\text{L}}\}^n} \tag{36}$$

dont les valeurs sont fournies dans la littérature pour une ou plusieurs valeurs de la force ionique de la solution.