
Techniques d'Analyses Chimiques

Documents de cours

*B. Le Gorrec*¹

Septembre 2004

¹Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement des auteurs, de leurs ayants droit, ou ayants cause, esxt illi-cite (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 desti-nées 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	Généralités	7
1.1	Sémiotique de la réaction chimique	7
1.1.1	Symboles chimiques	7
1.1.2	Écriture d'une réaction	7
1.1.3	Symbolisme	7
1.2	État initial, intermédiaire et final d'une réaction	8
1.3	L'eau	10
1.4	Équilibres au contact de solutions	10
1.4.1	Équilibre gaz solution	10
1.4.2	Équilibre solide solution	10
1.4.3	Partage entre phases liquides non miscibles	10
1.4.4	Équilibre électrochimique	10
1.5	Équilibres en solution aqueuse	11
1.5.1	Équilibre acide-base, couple acide-base	11
1.5.2	Équilibre d'oxydo-réduction, nombre d'oxydation, couple redox	11
1.5.3	Équilibre de complexation	12
2	Introduction à la cinétique chimique	13
2.1	Réactions en phase homogène, cinétique homogène	13
2.2	Réaction se déroulant à l'interface de phases homogènes, cinétique hétérogène	13
2.3	Vitesse d'une réaction	13
2.3.1	Définition	13
2.3.2	Vitesse de réaction en phase homogène	15
2.3.3	Vitesse d'une réaction hétérogène	15
2.3.4	Mesures des vitesses de réactions	15
2.4	Processus élémentaire	15
2.4.1	Cinétique en phase gazeuse	15
2.4.2	Théorie du complexe activé	16
2.5	Bilan réactionnel, mécanisme	16
2.6	Étapes inversible et non inversibles	17
2.7	Étapes cinétiquement réversibles	18

2.8	Étapes cinétiquement irréversibles	19
2.9	Ordre de réaction	19
2.9.1	Définition	19
2.10	Recherche de mécanismes réactionnels	20
3	Thermodynamique de l'équilibre	21
3.1	Prévision thermodynamique des réactions	21
3.2	L'énergie potentielle chimique	21
3.3	États de référence thermodynamiques	21
3.4	Énergies potentielles chimiques	22
3.4.1	Notion d'activité	22
3.4.2	Cas des gaz	22
3.4.3	Cas des solutions aqueuses	23
3.5	Bilan énergétique d'une réaction chimique	23
3.6	Réaction électrochimique	24
3.6.1	Énergie mise en jeu	24
3.6.2	Tension absolue d'électrode	25
3.6.3	Tension relative d'électrode	26
3.6.4	La référence électrochimique	27
3.6.5	Cas d'un couple redox	27
3.7	Relation de Nernst	28
4	Équilibres gaz solution aqueuse	29
4.1	Généralités	29
4.2	Solubilité d'un gaz dans une solution aqueuse	29
4.2.1	Gaz ne réagissant pas avec la solution aqueuse	29
4.2.2	Gaz réagissant avec la solution aqueuse	29
4.3	Évolution de s avec P_i	30
4.4	Évolution de s avec T	30
4.5	Les gaz en solution aqueuse	30
5	Équilibres solide solution	31
5.1	Généralités, définitions	31
5.2	Solubilité d'un solide dans l'eau	31
5.2.1	Dissolution sous forme ionique	31
5.2.2	Réaction du soluté avec l'eau ou ses ions	33
5.2.3	Dissolution sous forme moléculaire et dissociation ionique	33
5.3	Effet d'ion commun	34
5.4	Précipitation d'insolubles	35
5.5	Applications de la solubilité	35

6	Calcul du pH de solutions aqueuses	37
6.1	Équilibres acide-base	37
6.2	Calcul des constantes d'équilibre	38
6.3	pK des acides, classification	39
6.4	Calcul du pH de solutions	40
6.5	Calcul du pH avec une incertitude fixée	40
6.5.1	Principe	40
6.5.2	Exemple de méthode de calcul numérique	41
6.5.3	Exemples de calcul de pH de solutions	42
6.6	Prédominance d'espèces en solution	45
6.7	Valeur approchée d'un pH	46
6.7.1	Principe	46
6.7.2	Solutions d'acide fort	47
6.7.3	Solutions d'acide faible	48
6.7.4	Solution d'acide fort et d'acide faible.	50
6.8	Limites du calcul approché d'un pH	54
7	Équilibres électrochimiques	57
7.1	Potentiel thermodynamique standard	57
7.2	Différents types d'équilibres électrochimiques	58
7.3	Formulations équivalentes de la relation de Nernst	59
7.4	Les électrodes de référence pratiques	59
7.5	Mesure d'une tension d'électrode	59
7.5.1	Conditions d'observation d'une tension d'équilibre	59
7.5.2	Mesure expérimentale d'une tension d'équilibre	60
7.6	Dispositifs de mesure des tensions d'équilibre	60
7.7	Influence du solvant ou des espèces dissoutes	60
7.8	Utilisation des mesures de tension d'équilibre	61
8	Équilibres d'oxydo-réduction	63
8.1	Généralités	63
8.2	Équilibrage d'une réaction d'oxydo-réduction	63
8.3	Constante d'un équilibre d'oxydo-réduction	64
8.3.1	À partir de l'équation de réaction bilan	64
8.3.2	À partir des équations électroniques	65
8.4	Les réactions redox spontanées	67
9	Équilibres de complexation	69
9.1	Définition d'un complexe	69
9.2	Formule chimique d'un complexe	69
9.3	Structure des complexes	69
9.4	Équilibres de complexation	70

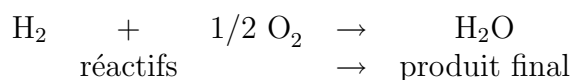
Généralités

1.1 Sémiotique de la réaction chimique

1.1.1 Symboles chimiques

Ag	symbole de l'élément chimique
H ₂ O	symbole de la molécule chimique
+	indique la réaction
←	réaction non inversible ou totale
↔	réaction inversible

1.1.2 Écriture d'une réaction

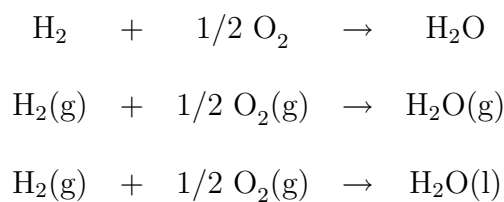


1.1.3 Symbolisme

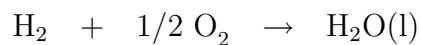
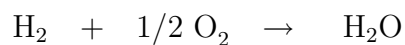
TAB. 1.1 – Lettres ou symboles préconisés par l'IUPAC pour la description des phases condensées liquides ou gazeuses.

g	gaz ou vapeur	vit	substance vitreuse
l	liquide	a, ads	espèce adsorbée
s	solide	cd	phase condensée
sln	solution	aq	solution aqueuse
cr	cristal	am	solide amorphe

Exemple : deux possibilités

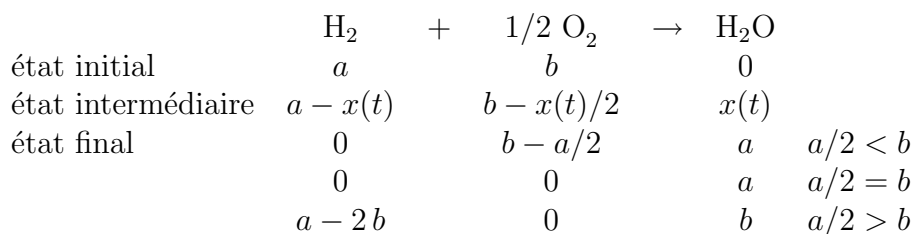


mais que l'on écrira plus simplement :

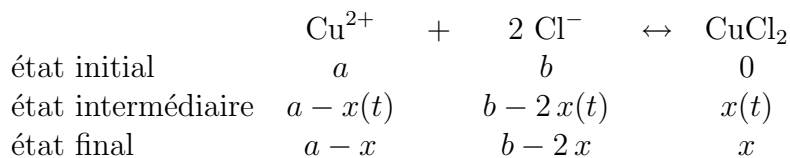


1.2 État initial, intermédiaire et final d'une réaction

Réaction non inversible \rightarrow : la réaction est totale et se poursuit jusqu'à épuisement d'un réactif (ou des réactif lorsque ils sont dans les proportions stoechiométriques).

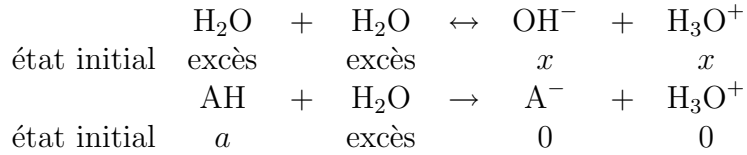


Réaction inversible \leftrightarrow : la réaction est se poursuit jusqu'à obtention d'un équilibre.

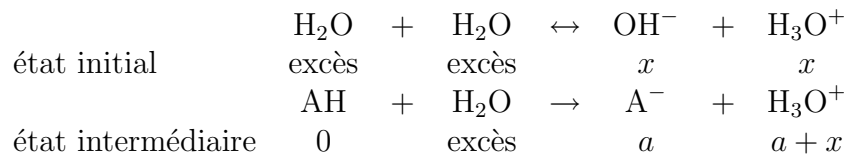


Cas d'un acide fort en solution aqueuse

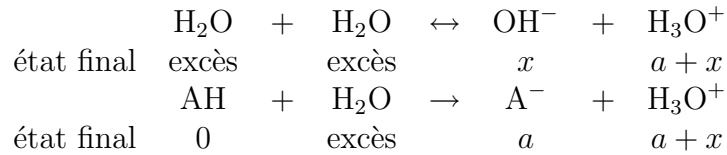
état initial



état intermédiaire fictif



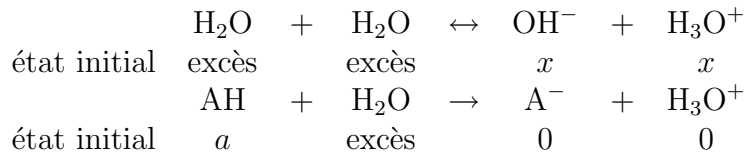
état final



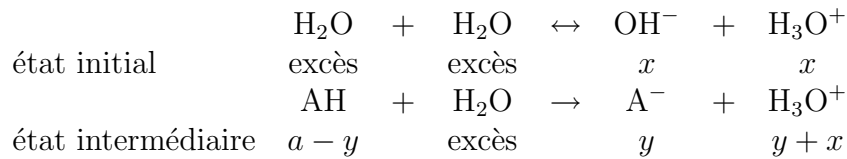
$$a = n_{\text{A}^-} ; n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{A}^-} + n_{\text{OH}^-}$$

Cas d'un acide faible en solution aqueuse

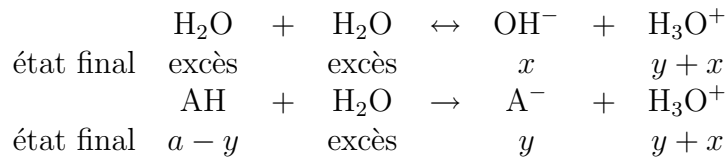
état initial



état intermédiaire fictif



état final



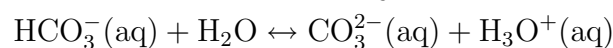
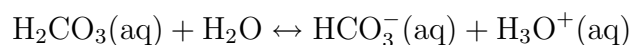
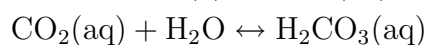
$$a = n_{\text{A}^-} ; n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{A}^-} + n_{\text{OH}^-}$$

1.3 L'eau

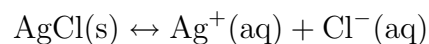
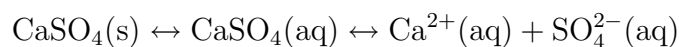
Équilibres mettant en jeu l'eau, ses ions ou des espèces en solution aqueuse

1.4 Équilibres au contact de solutions

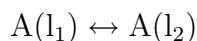
1.4.1 Équilibre gaz solution



1.4.2 Équilibre solide solution



1.4.3 Partage entre phases liquides non miscibles



1.4.4 Équilibre électrochimique

Système électrochimique

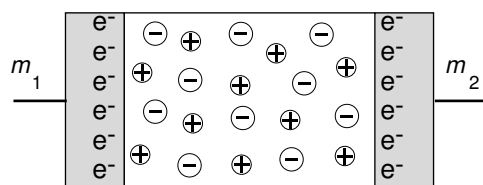


FIG. 1.1 – Association de deux conducteurs électroniques m_1 et m_2 et d'un conducteur ionique.

La réaction électrochimique, anode, cathode

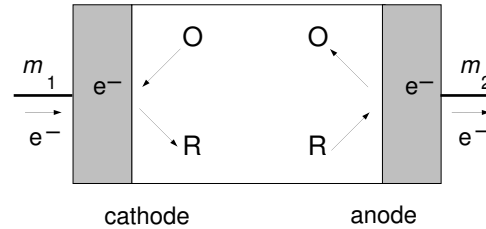
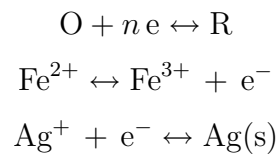


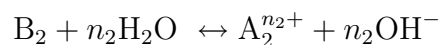
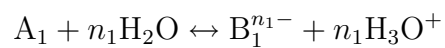
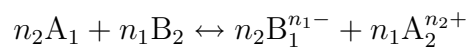
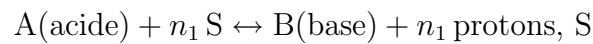
FIG. 1.2 – Passage du courant et réactions d'électrodes.



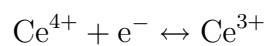
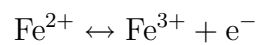
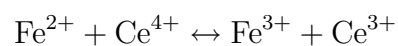
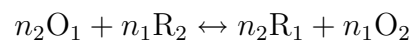
1.5 Équilibres en solution aqueuse

1.5.1 Équilibre acide-base, couple acide-base

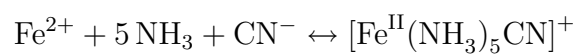
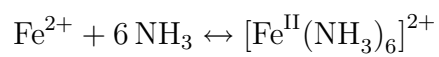
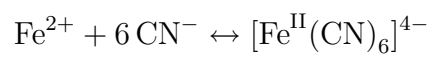
Exemple :

1.5.2 Équilibre d'oxydo-réduction,
nombre d'oxydation, couple redox

Exemple :



1.5.3 Équilibre de complexation



Introduction à la cinétique chimique

2.1 Réactions en phase homogène, cinétique homogène

La cinétique homogène étudie la vitesse des réactions qui se déroulent dans l'espace à trois dimensions (dans le volume) d'une phase homogène, liquide ou gazeuse, par exemple. La réaction, qui n'est pas localisée, se produit en tout point de la phase homogène.

2.2 Réaction se déroulant à l'interface de phases homogènes, cinétique hétérogène

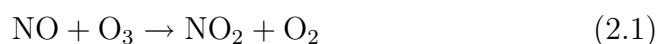
La cinétique hétérogène étudie la vitesse des réactions localisées à la surface de contact (interphase) de deux phases distinctes.

Exemples :

- précipitation d'un solide,
- dissolution d'un solide ou d'un gaz dans l'eau,
- transfert d'espèces entre deux phases liquides non miscible,
- réactions électrochimiques.

2.3 Vitesse d'une réaction

2.3.1 Définition



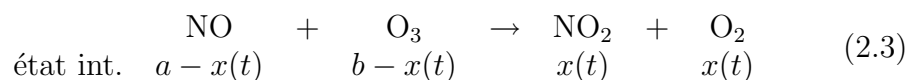
Une vitesse = variation temporelle d'une grandeur.

$$v(t) \propto \frac{dN}{dt} \quad (2.2)$$

La vitesse d'une réaction est comptée positivement dans le sens de déroulement spontané ou naturel de la réaction.

On définit la **vitesse d'une réaction chimique** comme la dérivée par rapport au temps de la concentration d'une espèce participant à la réaction divisée par son coefficient stoechiométrique et convertie en nombre positif.

Dans la réaction :

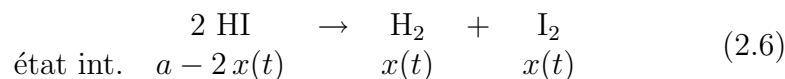


$$-dN_{\text{NO}}(t) = -dN_{\text{O}_3}(t) = dN_{\text{NO}_2}(t) = dN_{\text{O}_2}(t) \quad (2.4)$$

et la vitesse est définie par les relations :

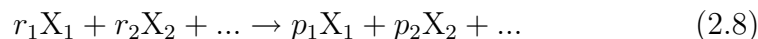
$$v(t) = -\frac{dN_{\text{NO}}(t)}{dt} = -\frac{dN_{\text{O}_3}(t)}{dt} = \frac{dN_{\text{NO}_2}(t)}{dt} = \frac{dN_{\text{O}_2}(t)}{dt} \quad (2.5)$$

Dans la réaction :



$$v(t) = -\frac{1}{2} \frac{dN_{\text{HI}}}{dt} = \frac{dN_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{dN_{\text{I}_2}}{dt} \quad (2.7)$$

Plus généralement pour une réaction entre n réactifs et produits :



qui s'écrit plus généralement :

$$\sum_{i=1}^n r_i X_i \rightarrow \sum_{i=1}^n p_i X_i \quad (2.9)$$

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

$$v(t) = \frac{1}{(p_i - r_i)} \frac{dN_{X_i}}{dt} \quad (2.10)$$

2.3.2 Vitesse de 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 $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ et ont pour expression :

$$v(t) = \frac{1}{V(p_i - r_i)} \frac{dN_{X_i}}{dt} = \frac{1}{(p_i - r_i)} \frac{dc_{X_i}}{dt} = \frac{d\xi(t)}{dt} \quad (2.11)$$

où c_{X_i} est la concentration d'une espèce consommée ou produite et ξ le degré d'avancement de la réaction.

2.3.3 Vitesse d'une réaction hétérogène

En cinétique hétérogène les réactions sont localisées à la surface de contact entre phases.

La vitesse d'une réaction est le flux d'une espèce à la surface où se déroule la réaction. Il s'exprime en $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$:

$$v(t) = \frac{1}{S(p_i - r_i)} \frac{dN_{X_i}}{dt} \quad (2.12)$$

2.3.4 Mesures des vitesses de réactions

Mesure de l'évolution temporelle de la concentration des réactifs et des produits au cours de la réaction (méthodes de dosage volumétriques, des méthodes conductimétriques ou des méthodes spectroscopiques...)

2.4 Processus élémentaire

2.4.1 Cinétique en phase gazeuse

Deux gaz A et B dans une enceinte réactionnelle de volume V et réagissent selon :



La réaction entre les molécules A et B est consécutive aux chocs entre ces particules.

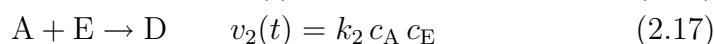
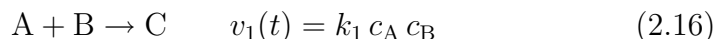
$$v(t) = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} \quad (2.14)$$

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

$$v(t) = k c_A(t) c_B(t) \quad (2.15)$$

Le paramètre cinétique k dépend de la température est cependant appelé “constante de vitesse” de la réaction.

Les vitesses des deux réactions élémentaires de même molécularité :



dépend uniquement des valeur des paramètres cinétiques k_1 et k_2 .

2.4.2 Théorie du complexe activé

Tous les chocs ne sont pas efficaces. La “théorie du complexe activé” conjecture que seuls les chocs qui se se produisent avec une énergie suffisante entre espèces “activées” donnent lieu à une réaction (rupture ou création de liaison). En plus on doit prendre en compte la géométrie des espèce réagissantes.

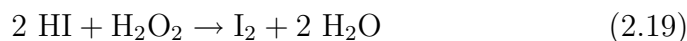
$$k = k^o \exp\left(\frac{W}{RT}\right) \quad (2.18)$$

où W est l'énergie d'activation de la réaction, T la température en K, et R la constante des gaz parfaits.

2.5 Bilan réactionnel, mécanisme

La probabilité de choc simultané entre particules décroît très vite avec leur nombre. La fréquence de chocs mettant en jeu trois particule est extrêmement faible et celle mettant en jeu plus de trois particule est pratiquement nulle.

La réaction de décomposition en solution aqueuse de l'eau oxygénée H_2O_2 par l'iodure d'hydrogène HI s'écrit :



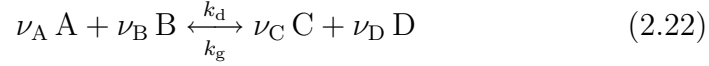
En fait il a été montré que :



La recherche des mécanisme réactionnels est l'activité principale du cinéticien.

2.6 Étapes inversible et non inversibles

Étape inversible \leftrightarrow



$$v(t) = v_d(t) - v_g(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) - k_g c_C^{\nu_C}(t) c_D^{\nu_D}(t) \quad (2.23)$$

Le stade final de la réaction ($t \rightarrow \infty$) est dans ce cas l'équilibre qui est atteint lorsque :

$$t \rightarrow \infty \quad v_d(\infty) = v_g(\infty) \quad \Rightarrow \quad v(t) \rightarrow 0 \quad (2.24)$$

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

$$t \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad v(t) \rightarrow 0 \quad (2.25)$$

L'équilibre est défini par $v(t) = 0$. Dans le cas de l'exemple ci dessus la constante d'équilibre à pour expression :

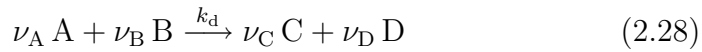
$$K = \frac{k_d}{k_g} = \frac{\{c_{C,\text{éq}}\}^{\nu_C} \{c_{D,\text{éq}}\}^{\nu_D}}{\{c_{A,\text{éq}}\}^{\nu_A} \{c_{B,\text{éq}}\}^{\nu_B}} \quad (2.26)$$

pour une réaction se déroulant dans une solution infiniment diluée. Lorsque la solution est plus concentrée :

$$K = \frac{k_d}{k_g} = \frac{a_{C,\text{éq}}^{\nu_C} a_{D,\text{éq}}^{\nu_D}}{a_{A,\text{éq}}^{\nu_A} a_{B,\text{éq}}^{\nu_B}} \quad (2.27)$$

où a_i est l'activité de l'espèce considérée.

Étape non inversible \rightarrow

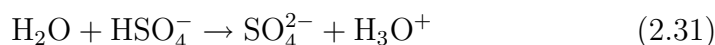
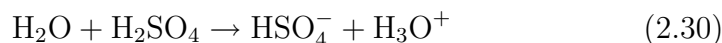


$$v(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) \quad (2.29)$$

Il n'y a pas d'équilibre lorsque $t \rightarrow \infty$.

Remarque : 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.

La dissociation de l'acide sulfurique s'écrit :



La constante d'équilibre de la première réaction qui a pour expression :

$$K_1 = \frac{a_{\text{HSO}_4^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.32)$$

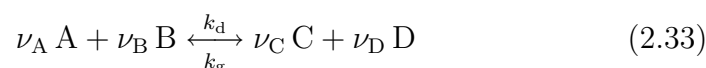
vaut $K_1 = 10^3$ et l'on considère en général comme quasi totale la dissociation de l'acide sulfurique sous forme de HSO_4^- et de H_3O^+ .

Par contre la constante d'équilibre de la seconde étape vaut $K_2 = 10^{-1,92}$ et la dissociation de HSO_4^- en SO_4^{2-} et H_3O^+ est considérée comme partielle.

2.7 Étapes cinétiquement réversibles

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 :



dont la vitesse de réaction s'écrit :

$$v(t) = v_d(t) - v_g(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) - k_g c_C^{\nu_C}(t) c_D^{\nu_D}(t) \quad (2.34)$$

est cinétiquement réversible lorsque $v(t) \ll v_d(t)$ et $v(t) \ll v_g(t)$ alors :

$$v_d(t) \approx v_g(t) \quad (2.35)$$

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

$$K \approx \frac{k_d}{k_g} = \frac{\{c_C(t)\}^{\nu_C} \{c_D(t)\}^{\nu_D}}{\{c_A(t)\}^{\nu_A} \{c_B(t)\}^{\nu_B}} \quad (2.36)$$

2.8 Étapes cinétiquement irréversibles

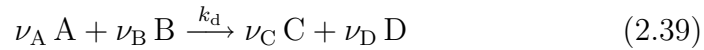
Une étape réactionnelle inversible est dite **cinétiquement irréversible** lorsque :

$$v_d(t) \gg v_g(t) \quad (2.37)$$

et l'on peut alors négliger le terme retour dans l'expression (2.34) de la vitesse de la réaction :

$$v(t) \approx v_d(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) \quad (2.38)$$

et écrire la réaction (2.33) comme une réaction non inversible.

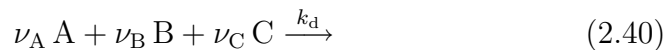


2.9 Ordre de réaction

2.9.1 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 $v(t) \propto c_i^{n_i}$ on appelle n_i l'ordre de réaction par rapport à l'espèce i et $n = \sum_i n_i$ l'ordre global de la réaction.

Dans le cas d'une réaction bilan :



$$v(t) \propto c_A^{n_A}(t) c_B^{n_B}(t) \dots \quad (2.41)$$

Les ordres partiels de réaction n_A, n_B, \dots ne sont pas prévisibles et leur valeur doit être déterminée qu'expérimentalement.

Toutes les réactions n'ont pas forcément un ordre de réaction, dans ce cas elles sont dit sans ordre.

La détermination recherche de l'ordre d'une réaction est souvent la première étape de l'étude de la cinétique d'une réaction.

2.10 Recherche de mécanismes réactionnels

Étude expérimentale ayant pour but :

- de déterminer l'ordre de la réaction,
- d'identifier les espèces intermédiaires.

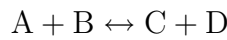
Le cinéticien conjecture ensuite un ou plusieurs mécanismes.

Leur étude théorique confrontée aux résultats expérimentaux permet de les retenir ou de les éliminer mais les mécanismes proposés ne sont pas toujours discernables et plusieurs mécanismes peuvent convenir pour expliquer un même bilan réactionnel.

Ceci explique que nombreux mécanismes soient encore discutés.

Thermodynamique de l'équilibre

3.1 Prévision thermodynamique des réactions



La fonction **enthalpie** G :

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

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

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

à T et P constants :

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

3.2 L'énergie potentielle chimique

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j} = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

3.3 États de référence thermodynamiques

L'état standard d'une espèce est l'état physique de la substance dans les conditions de pression P et de température T choisies comme références. C'est en général la forme la plus stable thermodynamiquement de la substance, à la température considérée et dans les conditions standard de pression, 1 bar soit 10^5 Pa, qui est choisie comme état de référence. Cependant de nombreux autres choix d'état standard sont utilisés.

3.4 Expressions des énergies potentielles chimiques

3.4.1 Notion d'activité

Solution idéale :

$$a_i = x_i = \frac{n_i}{n_T} \Rightarrow \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

Solution réelle :

$$a_i = \gamma_{x_i} x_i \Rightarrow \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{x_i} x_i)$$

$$x_i \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma_{x_i} \rightarrow 1$$

$$\mu_i^{\text{réelle}} - \mu_i^{\text{idéale}} = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{x_i} x_i) - \mu_i^0 - RT \ln(x_i) = RT \ln(\gamma_{x_i})$$

3.4.2 Cas des gaz

La variable utilisée pour l'étude du comportement d'un gaz est la pression.

$$x_i = P_i/P_T \Rightarrow PV = nRT$$

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(P_i/P_T)}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(P_i/P^0) = \mu_i^0 + RT \ln\{P_i\}$$

Dans un gaz réel ou un mélange gazeux, l'activité a_i (**fugacité**) d'une espèce gazeuse, s'exprime selon :

$$a_i = \gamma_{x_i} P_i/P^0 = \gamma_{x_i} \{P_i\}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{\gamma_{x_i} P_i}{P^0}\right) = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{x_i} \{P_i\})$$

3.4.3 Cas des solutions aqueuses

$$\mu_i = \mu_{c_i}^0 + RT \ln \left(\frac{\gamma_{c_i} c_i}{c^0} \right) = \mu_{c_i}^0 + RT \ln (\gamma_{c_i} \{c_i\})$$

$$\mu_i = \mu_{m_i}^0 + RT \ln \left(\frac{\gamma_{m_i} m_i}{m^0} \right) = \mu_{m_i}^0 + RT \ln (\gamma_{m_i} \{m_i\})$$

$$\mu_{c_i}^0 - \mu_{m_i}^0 + RT \ln \frac{\gamma_{c_i} \{c_i\}}{\gamma_{m_i} \{m_i\}} = 0 \quad (3.1)$$

$$c_i, m_i \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma_{c_i}, \gamma_{m_i} \rightarrow 1 \Rightarrow \frac{\{c_i\}}{\{m_i\}} = \rho$$

$$\mu_{c_i}^0 = \mu_{m_i}^0 - RT \ln \{\rho\} \Rightarrow \gamma_{c_i} = \gamma_{m_i} \frac{\{m_i\} \{\rho\}}{\{c_i\}}$$

Remarque : Dans l'eau $\{\rho\} = 0,997$ à 25°C et $\mu_{c_i}^0 \approx \mu_{m_i}^0$.

3.5 Bilan énergétique d'une réaction chimique

$$\sum_{i=1}^n r_i X_i \rightarrow \sum_{i=1}^n p_i X_i$$

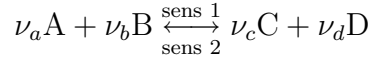
$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^n p_i \mu_{X_i} - \sum_{i=1}^n r_i \mu_{X_i}$$

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^n p_i \mu_{X_i}^0 - \sum_{i=1}^n r_i \mu_{X_i}^0 + RT \ln \prod_{i=1}^n \left(\frac{a_{X_i}^{p_i}}{a_{X_i}^{r_i}} \right)$$

$$\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^n p_i \mu_{X_i}^0 - \sum_{i=1}^n r_i \mu_{X_i}^0$$

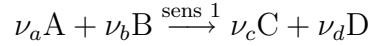
Par convention :

- $\Delta_r G < 0$ dans le cas d'une réaction spontanée,
- $\Delta_r G > 0$ dans le cas contraire,
- $\Delta_r G = 0$ lorsque réactifs et produits sont en équilibre.

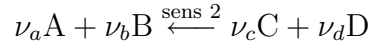


$$\Delta_r G = \nu_d \mu_D^0 + \nu_c \mu_C^0 - \nu_b \mu_B^0 - \nu_a \mu_A^0 + RT \ln \frac{a_D^{\nu_d} a_C^{\nu_c}}{a_A^{\nu_a} a_B^{\nu_b}}$$

Dans le cas où $\Delta_r G < 0$ sens 1 :



Dans le cas où $\Delta_r G > 0$ sens 2 :



Dans le cas où $\Delta_r G = 0$ équilibre :

$$\nu_d \mu_D^0 + \nu_c \mu_C^0 - \nu_b \mu_B^0 - \nu_a \mu_A^0 + RT \ln \frac{a_{D,\text{éq}}^{\nu_d} a_{C,\text{éq}}^{\nu_c}}{a_{A,\text{éq}}^{\nu_a} a_{B,\text{éq}}^{\nu_b}} = 0$$

$$\ln K = \ln \frac{a_{C,\text{éq}}^{\nu_c} a_{D,\text{éq}}^{\nu_d}}{a_{A,\text{éq}}^{\nu_a} a_{B,\text{éq}}^{\nu_b}} = \frac{\nu_b \mu_B^0 + \nu_a \mu_A^0 - \nu_d \mu_D^0 - \nu_c \mu_C^0}{RT} = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}$$

3.6 Réaction électrochimique

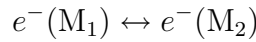
3.6.1 Énergie mise en jeu

Réaction électrochimique $\Delta_r \tilde{G}$.

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

$$F = N_A e = 6,022136 \cdot 10^{23} \times 1,602177 \cdot 10^{-19} = 96485,309 \text{ C mol}^{-1}$$

Deux conducteurs électroniques purs M_1 et M_2 ,



À l'équilibre :

$$\Delta_r \tilde{G} = \tilde{\mu}_{e,M_2} - \tilde{\mu}_{e,M_1} = 0$$

$$\tilde{\mu}_{e,M_1} = \tilde{\mu}_{e,M_2}$$

$$\mu_{e,M_1} - F \phi_{M_1} = \mu_{e,M_2} - F \phi_{M_2} \quad (3.2)$$

$$\phi_{M_2} - \phi_{M_1} = \frac{\mu_{e,M_2} - \mu_{e,M_1}}{F} \quad (3.3)$$

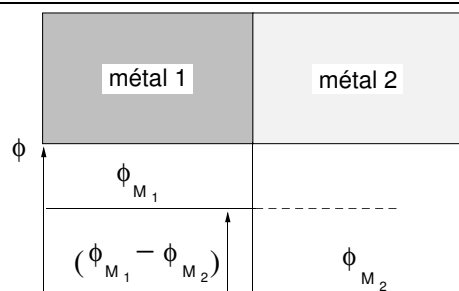


FIG. 3.1 – Ddp entre deux conducteurs électroniques.

3.6.2 Tension absolue d'électrode

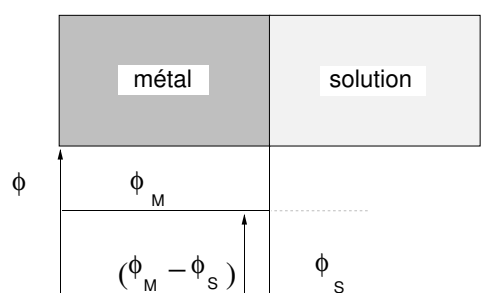
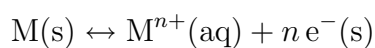


FIG. 3.2 – Ddp entre un conducteur électronique et un conducteur ionique.

$$\Delta_r \tilde{G} = \Delta \tilde{\mu} = n \tilde{\mu}_{e^-} + \tilde{\mu}_{M^{n+}} - \tilde{\mu}_M$$

$$\Delta_r \tilde{G} = n \mu_{e^-} - nF \phi_M + \mu_{M^{n+}} + nF \phi_S - \mu_M$$

À l'équilibre, $\Delta_r \tilde{G} = 0$, et il vient :

$$\phi_M - \phi_S = \frac{\mu_{M^{n+}} - \mu_M}{nF} + \frac{\mu_{e^-}}{F}$$

$\phi_M - \phi_S =$ tension absolue d'électrode.

3.6.3 Tension relative d'électrode

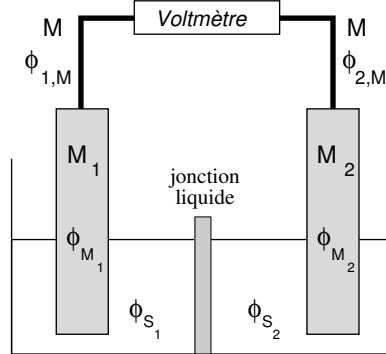


FIG. 3.3 – Chaîne électrochimique formée de l'association de deux métaux plongés dans des solutions de leurs ions respectifs en contact électrique par l'intermédiaire d'une jonction liquide.

$$E = \phi_{2,M} - \phi_{1,M}$$

$$E = (\phi_{2,M} - \phi_{M_2}) + (\phi_{M_2} - \phi_{S_2}) + (\phi_{S_2} - \phi_{S_1}) + (\phi_{S_1} - \phi_{M_1}) + (\phi_{M_1} - \phi_{1,M})$$

$$E = (\phi_{2,M} - \phi_{M_2}) + (\phi_{M_2} - \phi_{S_2}) + (\phi_{S_1} - \phi_{M_1}) + (\phi_{M_1} - \phi_{1,M})$$

$$E = (\phi_{M_2} - \phi_{S_2} - \frac{\mu_{e,M_2}}{F}) - (\phi_{M_1} - \phi_{S_1} - \frac{\mu_{e,M_1}}{F})$$

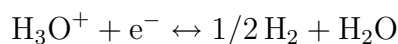
$$E = \varepsilon_{M_1^{n_1+}/M_1} - \varepsilon_{M_2^{n_2+}/M_2} = \frac{\mu_{M_1^{n_1+}} - \mu_{M_1}}{n_1 F} - \frac{\mu_{M_2^{n_2+}} - \mu_{M_2}}{n_2 F}$$

$$\varepsilon_r = \phi_M - \phi_S - \frac{\mu_{e^-}}{F} = \frac{\mu_{M^{n+}} - \mu_M}{nF}$$

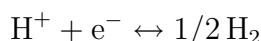
$$E/(V/\text{réf}) = \varepsilon_r - \varepsilon_{\text{réf}}$$

3.6.4 La référence électrochimique

La tension relative de référence électrochimique est une référence thermodynamique. Elle suppose l'équilibre :



écrit plus simplement :



réalisé à la surface d'une électrode de platine dans des conditions idéales :

- solution acide idéale à la concentration standard de 1 mol L⁻¹
- gaz dihydrogène considéré comme idéal à la pression standard de 1 bar ($a_{\text{H}^+}, a_{\text{H}_2} = 1$).

Dans ces conditions la tension relative d'électrode

$$\varepsilon_{\text{réf}} = \phi_{\text{M}} - \phi_{\text{S}} - \frac{\mu_{\text{e}^-}}{F} = \frac{\mu_{\text{H}_2}/2 - \mu_{\text{H}^+}}{F} = 0$$

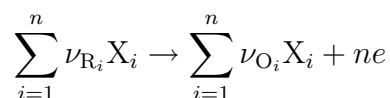
appelée électrode normale à hydrogène (acronyme ENH) ou électrode standard à hydrogène (acronyme ESH) est prise conventionnellement égale à zéro. Dans ces conditions :

$$\varepsilon_{\text{réf}} = \frac{\mu_{\text{H}_2}^0/2 - \mu_{\text{H}^+}^0}{F} + RT \ln \frac{\sqrt{a_{\text{H}_2}}}{a_{\text{H}^+}} = 0$$

ce qui implique que :

$$\boxed{\mu_{\text{H}^+}^0 = 0 ; \quad \mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 ; \quad \text{et} \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0}$$

3.6.5 Cas d'un couple redox



$$-nFE_{\text{éq, O/R}} = nF(\varepsilon_{\text{O/R, éq}} - \varepsilon_{\text{réf}}) = \sum_{i=1}^n \nu_{\text{O}_i} \mu_{\text{X}_i} - \sum_{i=1}^n \nu_{\text{R}_i} \mu_{\text{X}_i}$$

$$-nFE_{\text{éq, O/R}} = \frac{\sum_{i=1}^n \nu_{\text{O}_i} \mu_{\text{X}_i}^0 - \sum_{i=1}^n \nu_{\text{R}_i} \mu_{\text{X}_i}^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_{i=1}^n a_{\text{X}_i}^{\nu_{\text{O}_i}}}{\prod_{i=1}^n a_{\text{X}_i}^{\nu_{\text{R}_i}}}$$

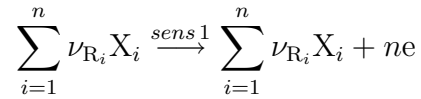
$$\Delta\tilde{\mu} = \Delta\mu + nFE_{\text{éq, O/R}} = 0$$

$$E_{\text{éq, O/R}} = \varepsilon_{\text{O/R,éq}} - \varepsilon_{\text{réf}} = \frac{\sum_i^n \nu_{\text{O}_i} \mu_{\text{X}_i}^0 - \sum_i^n \nu_{\text{R}_i} \mu_{\text{X}_i}^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_{\text{X}_i}^{\nu_{\text{O}_i}}}{\prod_i a_{\text{X}_i}^{\nu_{\text{R}_i}}}$$

$$E_{\text{éq, O/R}} = \frac{\sum_i^n \nu_{\text{O}_i} \mu_{\text{X}_i}^0 - \sum_i^n \nu_{\text{R}_i} \mu_{\text{X}_i}^0}{nF} + \frac{p}{n} \lg \frac{\prod_i a_{\text{X}_i}^{\nu_{\text{O}_i}}}{\prod_i a_{\text{X}_i}^{\nu_{\text{R}_i}}}$$

$$p = RT \ln(10)/F = 0,0591/n \text{ V à } 25^\circ\text{C}$$

La réaction se déroule dans le sens 1 lorsque $E > E_{\text{éq, O/R}}$:



et en sens inverse lorsque $E < E_{\text{éq, O/R}}$.

3.7 Relation de Nernst

Par convention :

$$E_{\text{O/R}}^0 = \frac{\sum_i^n \nu_{\text{O}_i} \mu_{\text{X}_i}^0 - \sum_i^n \nu_{\text{R}_i} \mu_{\text{X}_i}^0}{nF}$$

$$E_{\text{th, O/R}} = E_{\text{O/R}}^0 + \frac{p}{n} \lg \frac{\prod_i a_{\text{X}_i}^{\nu_{\text{O}_i}}}{\prod_i a_{\text{X}_i}^{\nu_{\text{R}_i}}}$$

$$a_i = \gamma_i P_i / P^0 = \gamma_i \{P_i\} \text{ ou } a_i = \gamma_i c_i / c^0 = \gamma_i \{c_i\}$$

Équilibres gaz | solution aqueuse

4.1 Généralités

4.2 Solubilité d'un gaz dans une solution aqueuse

4.2.1 Gaz ne réagissant pas avec la solution aqueuse



$$\Delta_r G = \mu_{\text{X(aq)}} - \mu_{\text{X(g)}} = \mu_{\text{X(aq)}}^0 - \mu_{\text{X(g)}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{X(aq)}}}{a_{\text{X(g)}}$$

$$\mu_{\text{X(aq)}}^0 - \mu_{\text{X(g)}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{X(aq)}}}{a_{\text{X(g)}}} = \mu_{\text{X(aq)}}^0 - \mu_{\text{X(g)}}^0 + RT \ln K = 0$$

$$K = \frac{a_{\text{X(aq)}}}{a_{\text{X(g)}}} = \exp \frac{\mu_{\text{X(g)}}^0 - \mu_{\text{X(aq)}}^0}{RT} = 10^{\frac{\mu_{\text{X(g)}}^0 - \mu_{\text{X(aq)}}^0}{RT \ln 10}}$$

$$a_{\text{X(aq)}} = c_{\text{X}}/c^0 = \{c_{\text{X}}\}$$

$$a_{\text{X(g)}} = P_{\text{X}}/P^0 = \{P_{\text{X}}\}$$

$$\{c_{\text{X}}\} = K \{P_{\text{X}}\} \text{ relation de Henry}$$

4.2.2 Gaz réagissant avec la solution aqueuse



$$s = c_{\text{Cl}_2} + c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Cl}_2} + c_{\text{HClO}} + c_{\text{ClO}^-}$$

4.3 Évolution de s avec P_i

$\{c_X\} = K\{P_X\}$ relation de Henry. Lorsque $\{P_X\} \nearrow$ alors $\{c_X\} \nearrow$

4.4 Évolution de s avec T

Relation de Henry. Relation mathématique empirique :

$$\ln x = A + \frac{10^2 B}{T} + C \ln(10^{-2} T) \quad (4.2)$$

Gaz	A	B	C	Température T/K
H ₂	-48,1611	55,2845	16,8893	273,15 à 353,15
Ar	-57,6661	74,7627	20,1398	273,15 à 348,15
O ₂	-66,7354	87,4755	24,4526	273,15 à 348,15
SO ₂	-25,2629	45,7552	5,6855	273,15 à 328,15

TAB. 4.1 – Coefficient de Bunsen α ou volume de dioxygène dissous par unité de volume pour quelques électrolytes usuels

Solution	$c/(\text{mol L}^{-1})$	$10^4\alpha$	Solution	$c/(\text{mol L}^{-1})$	$10^4\alpha$
HCl	2,005	211	H ₂ SO ₄	1,000	209
	3,050	198		1,500	189
	3,910	191		1,600	190
KCl	0,503	208	KOH	2,000	177
	1,002	178		0,938	169
	1,502	158	1,030	164	
	1,992	134	1,844	122	
	0,746	201	NaOH	1,000	164
1,013	191	1,139		155	
1,510	169	2,000		114	

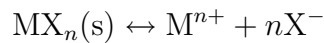
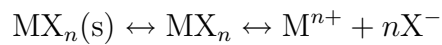
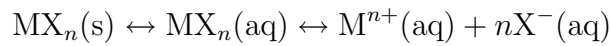
4.5 Les gaz en solution aqueuse

Le chimiste, lorsqu'il prépare des solutions, ne doit pas oublier que l'eau qu'il utilise est saturée par les gaz qui composent l'atmosphère.

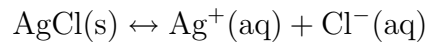
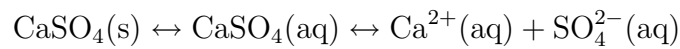
Équilibres solide | solution aqueuse

5.1 Généralités, définitions

Solide MX_n :



Exemples :



5.2 Solubilité d'un solide dans l'eau

5.2.1 Dissolution sous forme ionique

$$\Delta_r G = \mu_{\text{M}^{n+}}^0 + n\mu_{\text{X}^{-}}^0 - \mu_{\text{MX}_n}^0 + RT \ln \frac{(a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^{-}})^n}{a_{\text{MX}_n}}$$

À l'équilibre $\Delta_r G = 0$:

$$RT \ln K_s = RT \ln \frac{(a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^{-}})^n}{a_{\text{MX}_n}} = \mu_{\text{MX}_n}^0 - \mu_{\text{M}^{n+}}^0 - n\mu_{\text{X}^{-}}^0$$

$$K_s = \exp\left(\frac{\mu_{\text{MX}_n}^0 - \mu_{\text{M}^{n+}}^0 - n\mu_{\text{X}^{-}}^0}{RT}\right) = (a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^{-}})^n$$

$$\boxed{K_s = (a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^{-}})^n \quad \text{produit de solubilité}}$$

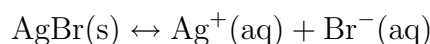
Solution diluée ($c_i < 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) :

$$K = \{c_{\text{M}^{n+}}\}\{c_{\text{X}^{-}}\}^n$$

	$\text{MX}_n \leftrightarrow \text{M}^{n+} + n\text{X}^-$
état initial	excès 0 0
état final	excès s ns

$$K = (a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^-})^n = \{s\}\{ns\}^n = \frac{\{ns\}^{n+1}}{n}$$

Exemple : solubilité d'AgBr dans de l'eau pure à 25°C.



$$\Delta_r G = \mu_{\text{Ag}^+}^0 + \mu_{\text{Br}^-}^0 - \mu_{\text{AgBr}}^0 + RT \ln \frac{(a_{\text{Ag}^+})(a_{\text{Br}^-})}{a_{\text{AgBr}}}$$

$$RT \ln K_s = RT \ln \frac{(a_{\text{Ag}^+})(a_{\text{Br}^-})}{a_{\text{AgBr}}} = \mu_{\text{AgBr}}^0 - \mu_{\text{Ag}^+}^0 - \mu_{\text{Br}^-}^0$$

$$K_s = \exp \frac{\mu_{\text{AgBr}}^0 - \mu_{\text{Ag}^+}^0 - \mu_{\text{Br}^-}^0}{RT}$$

À 25°C $K_s = 10^{-12,308} = 4,920 \cdot 10^{-13}$ et $\text{p}K_s(\text{AgBr}) = 12,308$.

$$K_s = \{c_{\text{Ag}^+}\}\{c_{\text{Br}^-}\} = \{s\}^2 = (s/c^0)^2$$

$$s = \sqrt{K_s}c^0 = 10^{-6,154} = 7,02 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Dans les solutions réelles :

$$K_s = \gamma_{\text{M}^{n+}}\{c_{\text{M}^{n+}}\}\gamma_{\text{X}^-}^n\{c_{\text{X}^-}\}^n = \gamma_{\pm}^{n+1}\{c_{\text{M}^{n+}}\}\{c_{\text{X}^-}\}^n$$

Exemple : solubilité d'AgCl dans KNO_3 0,01 M à 25°C.

$$K_s = \gamma_{\text{Ag}^+}\{c_{\text{Ag}^+}\}\gamma_{\text{Cl}^-}\{c_{\text{Cl}^-}\} = \gamma_{\pm}^2\{c_{\text{Ag}^+}\}\{c_{\text{Cl}^-}\} = \gamma_{\pm}^2\{s\}^2 = 10^{-9,752}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 = \frac{1}{2}(c_{\text{K}^+} + c_{\text{NO}_3^-}) = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5115 \frac{|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + 3,286 \cdot 10^9 d_i \sqrt{I}}$$

ou $d_i = 0,3 \text{ nm}$ et $\gamma_{\pm} = 0,898$.

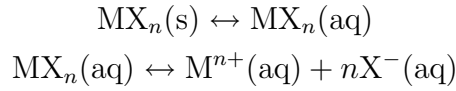
$$s = \sqrt{\frac{K_s}{\gamma_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Ag}^+}}} c^0 = \frac{\sqrt{K_s}}{\gamma_{\pm}} c^0 = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

10 % supérieure à la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau :

$$s = \sqrt{K_s} c^0 = \sqrt{10^{-9,752}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

5.2.2 Réaction du soluté avec l'eau ou ses ions

5.2.3 Dissolution sous forme moléculaire et dissociation ionique



Chaque réaction est traitée séparément.

$$\Delta_{r1}G = \mu_{\text{MX}_n(\text{aq})}^0 - \mu_{\text{MX}_n(\text{s})}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{MX}_n(\text{aq})}}{a_{\text{MX}_n(\text{s})}}$$

$$\Delta_{r2}G = \mu_{\text{M}^{n+}}^0 + n\mu_{\text{X}^-}^0 - \mu_{\text{MX}_n(\text{aq})}^0 + RT \ln \frac{(a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^-})^n}{a_{\text{MX}_n(\text{aq})}}$$

Lorsque $\Delta_{r1}G = 0$ et $\Delta_{r2}G = 0$ et il vient :

$$\ln K_1 = \ln \frac{a_{\text{MX}_n}}{a_{\text{MX}_n(\text{s})}} = \frac{\mu_{\text{MX}_n(\text{s})}^0 - \mu_{\text{MX}_n(\text{aq})}^0}{RT}$$

$$\ln K_2 = \ln \frac{(a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^-})^n}{a_{\text{MX}_n(\text{aq})}} = \frac{\mu_{\text{MX}_n(\text{aq})}^0 - \mu_{\text{M}^{n+}}^0 - n\mu_{\text{X}^-}^0}{RT}$$

$$K_1 = \frac{a_{\text{MX}_n(\text{aq})}}{a_{\text{MX}_n(\text{s})}} = \exp \frac{\mu_{\text{MX}_n(\text{s})}^0 - \mu_{\text{MX}_n(\text{aq})}^0}{RT}$$

$$K_2 = \frac{(a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^-})^n}{a_{\text{MX}_n(\text{aq})}} = \exp \frac{\mu_{\text{MX}_n(\text{aq})}^0 - \mu_{\text{M}^{n+}}^0 - n\mu_{\text{X}^-}^0}{RT}$$

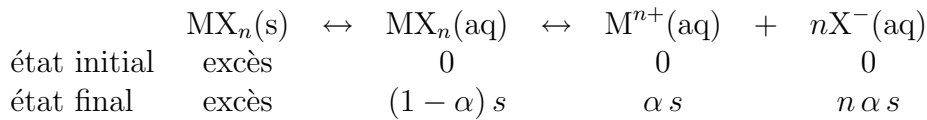
$$K_s = K_1 K_2 = \frac{a_{\text{MX}_n(\text{aq})}}{a_{\text{MX}_n(\text{s})}} \frac{(a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^-})^n}{a_{\text{MX}_n(\text{aq})}}$$

$$\boxed{K_s = K_1 K_2 = (a_{\text{M}^{n+}})(a_{\text{X}^-})^n \quad \text{produit de solubilité}}$$

Dans les solutions diluées :

$$K_1 = \{c_{\text{MX}_n}\} \quad K_2 = \frac{\{c_{\text{M}^{n+}}\} \{c_{\text{X}^-}\}^n}{\{c_{\text{MX}_n}\}}$$

$$K_s = K_1 K_2 = \{c_{\text{M}^{n+}}\} \{c_{\text{X}^-}\}^n$$

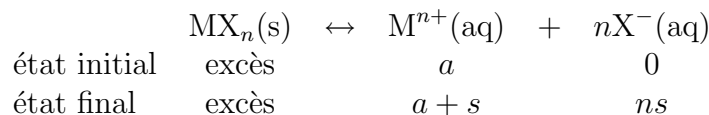


$$K_s = \{c_{\text{M}^{n+}}\} \{c_{\text{X}^-}\}^n = \{\alpha s\} \{n\alpha s\}^n = \frac{\{n\alpha s\}^{n+1}}{n}$$

$$\{s\} = \frac{(nK_s)^{1/(n+1)}}{n\alpha}$$

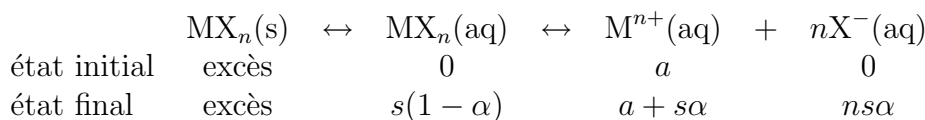
5.3 Effet d'ion commun

Dissolution sous forme ionique de $\text{MX}_n(\text{s})$ dans une solution qui contient initialement l'ion $\text{M}^{n+}(\text{aq})$:



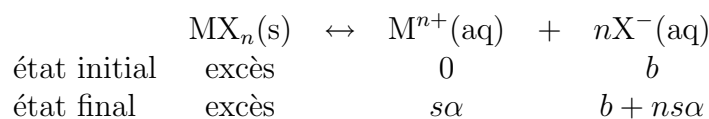
$$K_s = \gamma_{\pm}^{n+1} (a + s) (ns)^n$$

Dissolution sous forme moléculaire puis ionique de $\text{MX}_n(\text{s})$ dans une solution qui contient initialement l'ion $\text{M}^{n+}(\text{aq})$:



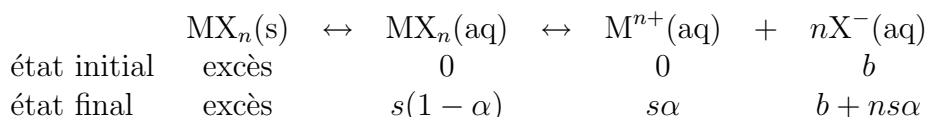
$$K_s = a_{\text{M}^{n+}} a_{\text{X}^-}^n = \gamma_{\text{M}^{n+}} \{c_{\text{M}^{n+}}\} \gamma_{\text{X}^-}^n \{c_{\text{X}^-}\}^n = \gamma_{\pm}^{n+1} (a + s\alpha) (ns\alpha)^n$$

Dissolution sous forme moléculaire puis ionique de $\text{MX}_n(\text{s})$ dans une solution qui contient initialement l'ion $\text{X}^-(\text{aq})$:



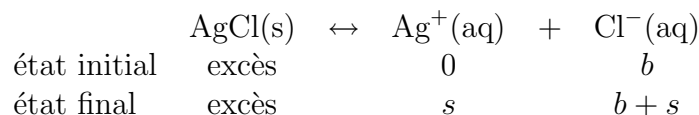
$$K_s = \gamma_{\pm}^{n+1} s (b + ns)^n$$

Dissolution sous forme moléculaire puis ionique de $\text{MX}_n(\text{s})$ dans une solution qui contient initialement l'ion $\text{X}^-(\text{aq})$:



$$K_s = \gamma_{\pm}^{n+1} (s\alpha) (b + ns\alpha)^n$$

Exemple : La solubilité du chlorure d'argent dans une solution de KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ à 25°C :

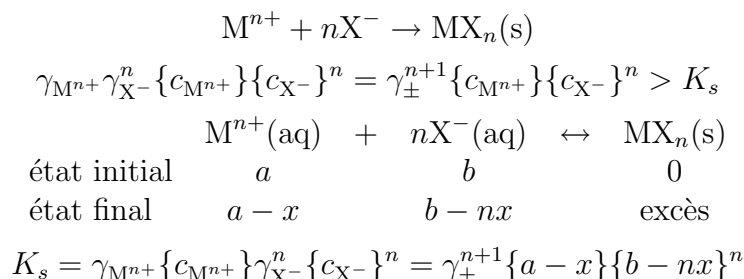


$I = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et $\gamma_{\pm} = 0,898$:

$$s^2 + 0,01s - 2,195 \cdot 10^{-10} = 0$$

$s = 2,195 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

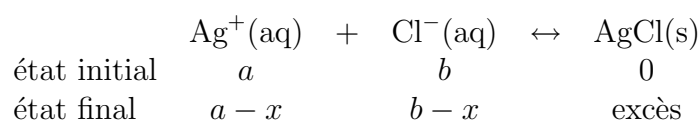
5.4 Précipitation d'insolubles



Exemple : $V = 100 \text{ cm}^3$ d' AgNO_3 $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et $3 V$ de KCl $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

$$a = 2 \cdot 10^{-3} / 4 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ (facteur de dilution de 4)}$$

$$b = 4 \cdot 10^{-3} (3/4) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ (facteur de dilution de 4/3)}$$



$$K_s = \gamma_{\text{Ag}^{+}}\{c_{\text{Ag}^{+}}\}\gamma_{\text{Cl}^{-}}\{c_{\text{Cl}^{-}}\} = \gamma_{\pm}^2 \{a - x\}\{b - x\}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{Cl}^{-}} + c_{\text{K}^{+}} + c_{\text{NO}_3^{-}}) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$I < 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$: expression simplifiée de Debye-Hückel :

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5115 |z_+ z_-| \sqrt{I} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,9375$$

$$x^2 - 3,5 \cdot 10^{-3} x + 1,5 \cdot 10^{-6} = 0$$

$x_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ et $x_2 = 3 \cdot 10^{-3}$. Or $x_i \leq 5 \cdot 10^{-4}$.

$K > 10^3$, réaction totale $a - x \approx 0 \Rightarrow a \approx x$ si $b > a$.

$$\{c_{\text{Ag}^{+}}\} = \{a - x\} = \frac{K_s}{\gamma_{\pm}^2 \{b - a\}} = 8,056 \cdot 10^{-8}$$

Les valeurs calculées vérifient bien la relation :

$$K_s = \gamma_{\pm}^2 \{c_{\text{Ag}^{+}}\}\{c_{\text{Cl}^{-}}\} = 1,770 \cdot 10^{-10}$$

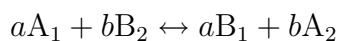
5.5 Applications de la solubilité

Séparation d'ions dans le domaine de l'extraction des métaux et épuration d'effluents contenant des substance toxiques.

Calcul du pH de solutions aqueuses

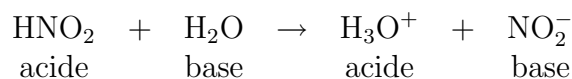
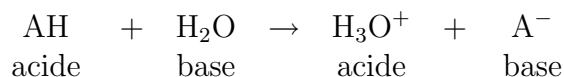
6.1 Équilibres acide-base

Stade final de la réaction d'un acide A_1 sur une base B_2 :

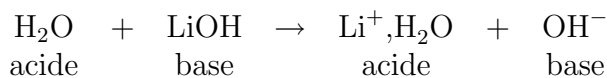
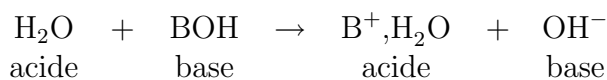


A_1/B_1 et A_2/B_2 sont des couples acide-base conjugués.

L'eau se comporte comme une base :



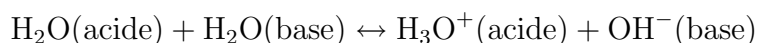
L'eau se comporte comme un acide :



que l'on écrit plus simplement :



L'eau est dite amphotère :



$$K_e = (a_{\text{H}_3\text{O}^+})(a_{\text{OH}^-})$$

K_e vaut 10^{-14} à 25°C .

6.2 Calcul des constantes d'équilibre



$$\Delta_r G = \mu_{\text{A}^-} + \mu_{\text{H}_3\text{O}^+} - \mu_{\text{AH}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta_r G = \mu_{\text{A}^-}^0 + \mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 - \mu_{\text{AH}}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + RT \ln \frac{(a_{\text{A}^-})(a_{\text{H}_3\text{O}^+})}{a_{\text{AH}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

à l'équilibre $\Delta_r G = 0$:

$$K = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{AH}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \exp \frac{\mu_{\text{AH}}^0 + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \mu_{\text{A}^-}^0 - \mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^0}{RT}$$

$$K = \frac{\gamma_{\text{A}^-} \{c_{\text{A}^-}\} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\gamma_{\text{AH}} \{c_{\text{AH}}\}} = \frac{\gamma_{\pm}^2 \{c_{\text{A}^-}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\gamma_{\text{AH}} \{c_{\text{AH}}\}}$$

Dans une solution diluée ($c_i < 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), $\gamma_{\text{A}^-}, \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx 1$:

$$K = \frac{\{c_{\text{A}^-}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\{c_{\text{AH}}\}}$$

Remarques :

- Dans les solutions diluées $\gamma_i \approx 1$ et $\{c_i\} = c_i/c^0$.
- **Par convention** les valeurs tabulées K_a ou K sont données pour une écriture spécifique.

Exemples :



$$K_1 = \frac{(a_{\text{NH}_4^+})(a_{\text{OH}^-})}{a_{\text{NH}_3}}$$

$K = 10^{-9,24}$ (pK = 9,24) du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ correspond à :



$$K = \frac{(a_{\text{NH}_3})(a_{\text{H}_3\text{O}^+})}{a_{\text{NH}_4^+}} = K_e/K_1 \text{ et } K_1 = 10^{-4,76}$$

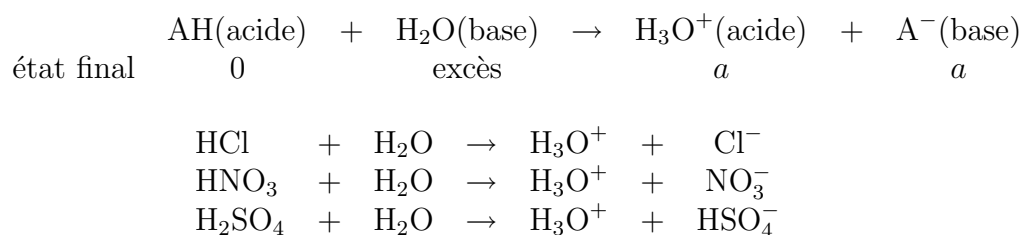
6.3 pK des acides, classification

$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ et pour les solutions diluées $\text{pH} = -\lg \{c_{\text{H}^+}\}$.

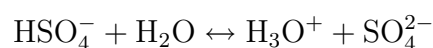
Par extension : $\text{pX} = -\lg a_{\text{X}}$ et $\text{pK} = -\lg K$

Les valeurs des pK permettent de classer les acides selon leur force.

Les acides forts ($\text{pK} < 0$) transforment totalement l'eau en ions H_3O^+ :



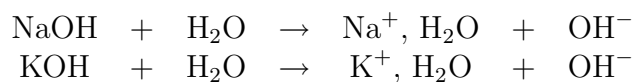
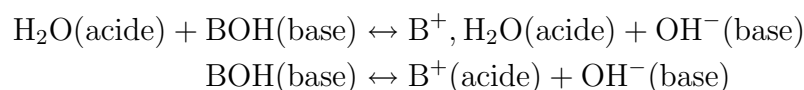
mais **attention!!!** l'acide HSO_4^- ($\text{pK} = 1,92$) est faible.



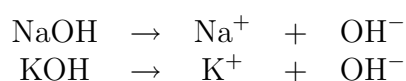
TAB. 6.1 – Acides forts en solution aqueuse.

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		

Les bases fortes transforment quantitativement l'eau en ions OH^- :



que l'on écrit plus simplement :



TAB. 6.2 – 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

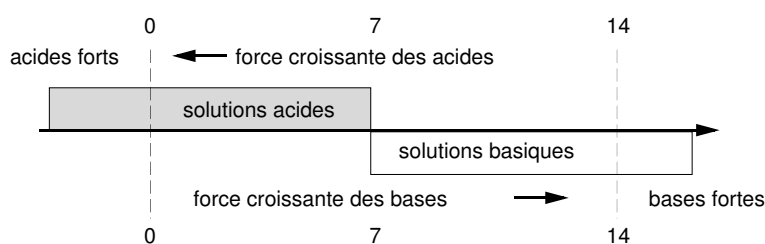


FIG. 6.1 – Acides forts et bases fortes.

6.4 Calcul du pH de solutions

6.5 Calcul du pH avec une incertitude fixée

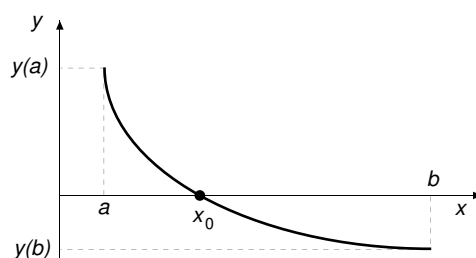
6.5.1 Principe

On dénombre le nombre n d'espèces dont la concentration est inconnue et l'on écrit les n relations qui lient ces concentrations :

- la conservation de la matière,
- l'électroneutralité de la solution,
- les relations d'équilibre.

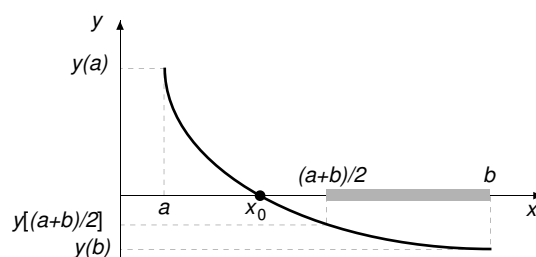
On en déduit l'expression du polynôme $f(c_{\text{H}_3\text{O}^+}) = 0$.

La concentration $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ recherchée est la racine du polynôme dans l'intervalle pH $[0, 14]$.

FIG. 6.2 – Racine d'un polynôme $y = f(x)$ dans l'intervalle $[a, b]$.

6.5.2 Exemple de méthode de calcul numérique

Méthode de dichotomie adaptée au calcul du pH.

FIG. 6.3 – Calcul par dichotomie de la valeur de la racine d'un polynôme $y(x)$ dans un intervalle $[a, b]$.

- évaluation de $f(10^{-\text{pH}_1})$ et de $f(10^{-\text{pH}_2})$.
- si $f(10^{-\text{pH}_1}) f(10^{-\text{pH}_2}) > 0$ (pas de racine simple dans l'intervalle)
- Répéter :
 - évaluer : $f(10^{-\frac{(\text{pH}_1 + \text{pH}_2)}{2}})$
 - si : $f(10^{-\text{pH}_1}) f(10^{-\frac{(\text{pH}_1 + \text{pH}_2)}{2}}) < 0$ $\text{pH}_2 = (\text{pH}_1 + \text{pH}_2)/2$,
 - sinon : $\text{pH}_1 = (\text{pH}_1 + \text{pH}_2)/2$,
- jusqu'à ce que $|\text{pH}_1 - \text{pH}_2| < \text{dpH}$.

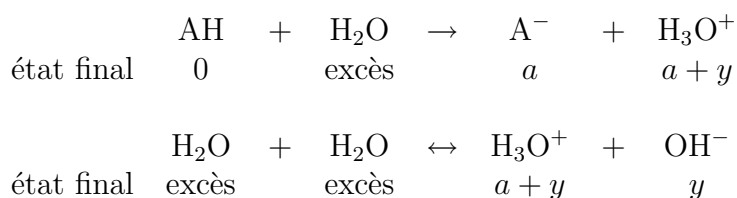
6.5.3 Exemples de calcul de pH de solutions

Solution d'acide fort

On mélange $V_{\text{H}_2\text{O}} + V_1 \text{ cm}^3$ d'un acide fort $c_{\text{AH, init}}$. On calcule la concentration de l'acide après mélange et avant dissociation :

$$a = \frac{c_{\text{AH, init}} V_1}{c^0 V_{\text{final}}} = \frac{c_{\text{AH, init}} V_1}{c^0 (V_1 + V_{\text{H}_2\text{O}})}$$

L'acide AH est totalement dissocié, l'eau partiellement dissociée :



$$\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = a + y; \quad \{c_{\text{OH}^-}\} = y; \quad \{c_{\text{A}^-}\} = a$$

Autre méthode, on écrit :

– la conservation de la matière pour l'élément A :

$$\{c_{\text{A}^-}\} = a$$

– l'électroneutralité de la solution :

$$\{c_{\text{A}^-}\} + \{c_{\text{OH}^-}\} = \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}$$

– relation d'équilibre

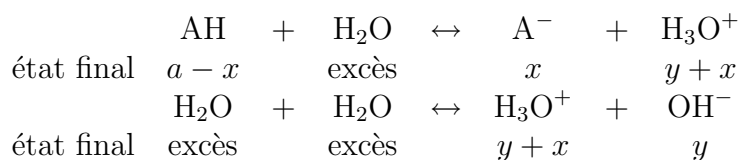
$$K_e = \{c_{\text{OH}^-}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = y (a + y)$$

On pose $\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = h = a + y$ et h est la solution de l'équation :

$$h(h - a) - K_e = 0$$

soit :

$$h^2 - ah - K_e = 0$$

Solution d'acide faible

Les concentrations inconnues sont c_{AH} , $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ et c_{A^-} .

– la conservation de la matière :

$$\{c_{\text{A}^-}\} + \{c_{\text{AH}}\} = a$$

– l'électroneutralité de la solution :

$$\{c_{\text{A}^-}\} + \{c_{\text{OH}^-}\} = \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}$$

– les expressions des constantes d'équilibre :

$$K_e = \{c_{\text{OH}^-}\}\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}$$

$$K = \frac{\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}\{c_{\text{A}^-}\}}{\{c_{\text{AH}}\}}$$

On pose $\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = h = x + y$:

$$\{c_{\text{A}^-}\} = (h^2 - K_e)/h$$

$$h^3 + Kh^2 - (K_e + aK)h - KK_e = 0$$

$$f(h) = h^3 + Kh^2 - (K_e + aK)h - KK_e$$

TAB. 6.3 – Principe de la recherche de la racine d'un polynôme par dichotomie.

pH	h	h^3	Kh^2	$-(K_e + aK)h$	$-KK_e$	signe de $f(h)$
0	1					
14	10^{-14}					
7	10^{-7}					

Exemple :

$V_{\text{H}_2\text{O}} = 90 \text{ cm}^3 + V_1 = 10 \text{ cm}^3$ d'acide AH 10^{-3} M ($K = 10^{-4,72}$).

$$f(h) = h^3 + Kh^2 - (K_e + aK)h - KK_e$$

$$f(h) = h^3 - 10^{-4,72} h^2 - [10^{-14} + 10^{-8,72}] h - 10^{-18,72} = 0$$

$$f(h) = h^3 - 10^{-4,72} h^2 - 10^{-8,72} h - 10^{-18,72} = 0$$

TAB. 6.4 – Recherche de la racine du polynôme par dichotomie.

pH	h	h^3	$+Kh^2$	$-(K_e + aK)h$	$-KK_e$	$f(h)$
0	1	1	$1,905 \cdot 10^{-5}$	$-1,905 \cdot 10^{-9}$	$-1,905 \cdot 10^{-19}$	+
14	10^{-14}	$1 \cdot 10^{-42}$	$1,905 \cdot 10^{-33}$	$-1,905 \cdot 10^{-23}$	$-1,905 \cdot 10^{-19}$	-
7	10^{-7}	$1 \cdot 10^{-21}$	$1,905 \cdot 10^{-19}$	$-1,905 \cdot 10^{-16}$	$-1,905 \cdot 10^{-19}$	-
4	10^{-4}	$1 \cdot 10^{-12}$	$1,905 \cdot 10^{-13}$	$-1,905 \cdot 10^{-13}$	$-1,905 \cdot 10^{-19}$	+
5	10^{-5}	$1 \cdot 10^{-15}$	$1,905 \cdot 10^{-15}$	$-1,905 \cdot 10^{-14}$	$-1,905 \cdot 10^{-19}$	-
4,5	$3,162 \cdot 10^{-5}$	$3,162 \cdot 10^{-14}$	$1,905 \cdot 10^{-14}$	$-6,026 \cdot 10^{-14}$	$-1,905 \cdot 10^{-19}$	-
4,3	$5,012 \cdot 10^{-5}$	$1,259 \cdot 10^{-13}$	$4,786 \cdot 10^{-14}$	$-9,550 \cdot 10^{-14}$	$-1,905 \cdot 10^{-19}$	+
4,4	$3,981 \cdot 10^{-5}$	$6,309 \cdot 10^{-14}$	$3,020 \cdot 10^{-14}$	$-7,586 \cdot 10^{-14}$	$-1,905 \cdot 10^{-19}$	+
4,45	$3,548 \cdot 10^{-5}$	$4,467 \cdot 10^{-14}$	$2,399 \cdot 10^{-14}$	$-6,760 \cdot 10^{-14}$	$-1,905 \cdot 10^{-19}$	+
4,48	$3,311 \cdot 10^{-5}$	$3,631 \cdot 10^{-14}$	$2,090 \cdot 10^{-14}$	$-6,300 \cdot 10^{-14}$	$-1,905 \cdot 10^{-19}$	-
4,46	$3,467 \cdot 10^{-5}$	$4,169 \cdot 10^{-14}$	$2,291 \cdot 10^{-14}$	$-6,670 \cdot 10^{-14}$	$-1,905 \cdot 10^{-19}$	-
4,455	$3,508 \cdot 10^{-5}$	$4,315 \cdot 10^{-14}$	$2,344 \cdot 10^{-14}$	$-6,683 \cdot 10^{-14}$	$-1,905 \cdot 10^{-19}$	-

Remarque : On aurait pu obtenir plus rapidement le résultat :

$$f(h) = h^2 + 10^{-4,72}h - 10^{-8,72} = 0$$

qui vaut $3,515 \cdot 10^{-5}$ soit un pH égal à 4,454.

Conclusion

Méthode rigoureuse, permettant d'obtenir le pH avec une incertitude dpH.

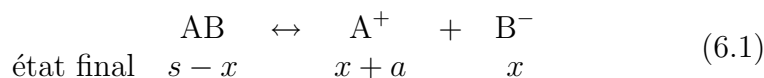
$$\text{pH} = -\lg\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = -\ln\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}/\ln 10$$

$$\text{dpH} = \frac{-d\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} \ln 10} \Rightarrow \frac{d\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}} = -\ln 10 \text{ dpH}$$

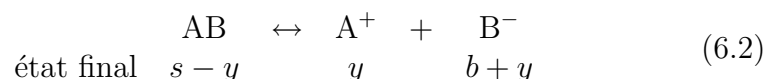
12 % pour une valeur de pH calculée avec une dpH= 0,05 unités pH.

6.6 Prédominance d'espèces en solution

Dissociation d'une espèce AB dans une solution qui contient une concentration initiale a en espèce A^+ :



ou b en espèce B^- :



La constante de cet équilibre s'écrit (hypothèse d'une solution diluée) :

$$K = \frac{\{c_{A^+}\}\{c_{B^-}\}}{\{c_{AB}\}} \quad (6.3)$$

$$pK = -\lg K = -\lg \left(\frac{\{c_{A^+}\}}{\{c_{AB}\}} \right) - \lg\{c_{B^-}\} \quad (6.4)$$

soit :

$$-\lg\{c_{B^-}\} = pK + \lg \left(\frac{\{c_{A^+}\}}{\{c_{AB}\}} \right) = pK + \lg \beta \quad (6.5)$$

où $\{c_{A^+}\} = \beta \{c_{AB}\}$.

Plusieurs cas peuvent être envisagés :

- lorsque $\{c_{A^+}\} = \{c_{AB}\}$, soit $\beta = 1$, alors $-\lg\{c_{B^-}\} = pK$,
- lorsque $\{c_{A^+}\} \gg \{c_{AB}\}$, soit $\beta \gg 1$, l'espèce A^+ est prédominante,
- lorsque $\{c_{A^+}\} \ll \{c_{AB}\}$, soit $\beta \ll 1$, l'espèce AB est prédominante.

En général on utilise des valeurs de β égales à 10^1 et 10^2 , et leurs inverses, ce qui conduit au diagramme de prédominance de la Fig. 6.4.

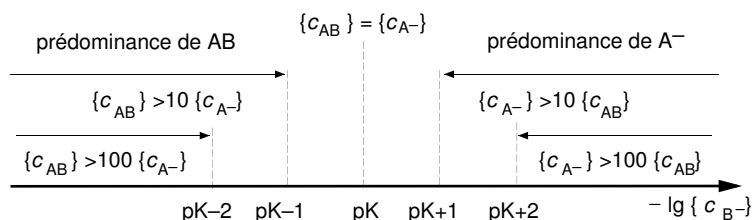
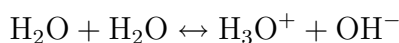


FIG. 6.4 – Diagramme de prédominance d'espèces.

Cas de la dissociation de l'eau :



on pose $\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = \beta\{c_{\text{OH}^-}\}$

$$K_e = \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}\{c_{\text{OH}^-}\} = \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}^2/\beta = 10^{-14} \Rightarrow \text{pH} = \frac{\text{p}K_e - \lg \beta}{2}$$

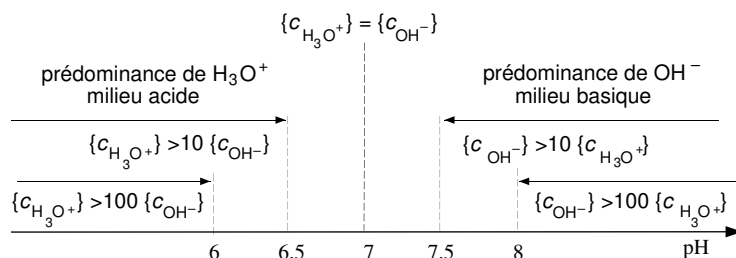


FIG. 6.5 – Prédominance des espèces H_3O^+ et OH^- dans l'eau à 25°C .

6.7 Valeur approchée d'un pH

6.7.1 Principe

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 solutions sont supposées diluées.

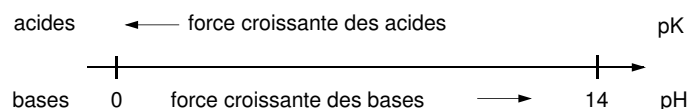


FIG. 6.6 – Force croissante des acides et des bases.

On exprime les constantes des équilibres en les considérant comme indépendants. Lorsque $K > 10^3$, la réaction est considérée comme quasi-totale.

La réaction principale (RP) est a priori celle qui correspond à la réaction de l'acide le plus fort sur la base la plus forte.

On calcule la contribution au pH de cette réaction principale et on compare la valeur obtenue aux contributions respectives des réactions (secondaires).

Dans le cas où une ou plusieurs réactions secondaires ne peuvent être négligées, on reprend le problème en utilisant plusieurs réactions principales et en considérant les équilibres correspondants comme dépendants.

6.7.2 Solutions d'acide fort

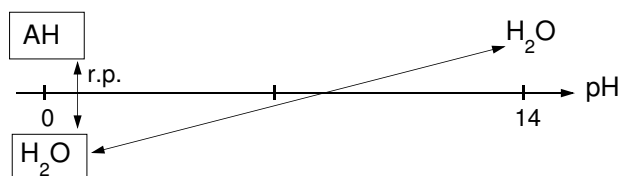
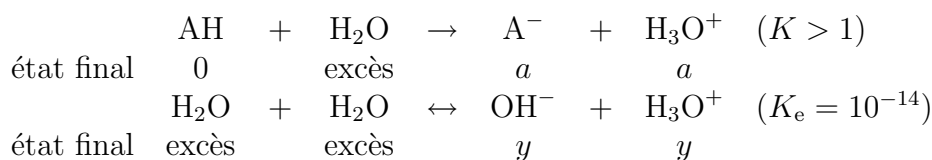


FIG. 6.7 – Acide fort en solution. Espèces en présence en solution avant réaction, réactions acide-base et réaction principale (r.p.). Les espèces participant à la ou aux réactions principales sont encadrées.



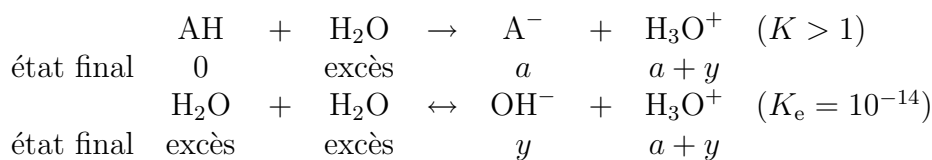
La contribution de la 1ère réaction vaut a , celle de la seconde vaut 10^{-7} .

Lorsque $a > 10^{-6}$ on utilise uniquement la première réaction :

$$\text{pH} = -\lg\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = -\lg(a)$$

Lorsque $a < 10^{-6}$ on utilise les deux réactions simultanées :

- la réaction de dissociation totale de l'acide AH,
- la contribution de la réaction acide-base de l'eau au pH.



$$K_e = \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}\{c_{\text{OH}^-}\} = y(a + y)$$

et $\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} = h = a + y$ est solution de l'équation :

$$h^2 - ah - K_e = 0$$

6.7.3 Solutions d'acide faible

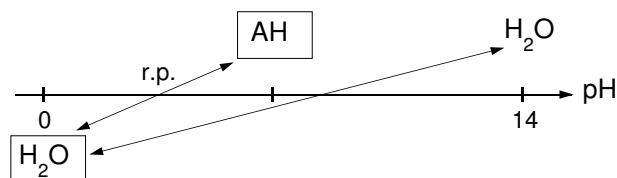
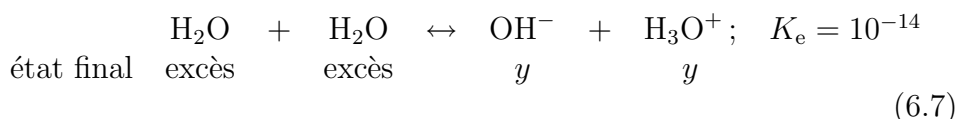
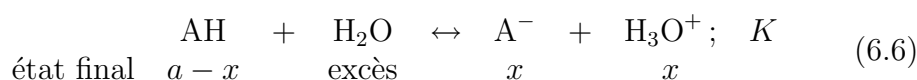


FIG. 6.8 – Acide faible en solution. Espèces en présence en solution avant réaction, réactions acide-base et réaction principale (r.p.).

Deux réactions sont possibles : faible :



Les contributions au pH de ces deux réactions sont considérées comme indépendantes l'une de l'autre dans les Éqs. (6.6) et (6.7).

La contribution au pH de la réaction (6.6) est déduite de :

$$K = \frac{\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}\{c_{\text{A}^-}\}}{\{c_{\text{AH}}\}} = \frac{x^2}{\{a - x\}} \quad (6.8)$$

On suppose d'abord pour simplifier que $a \gg x$, ce qui conduit à :

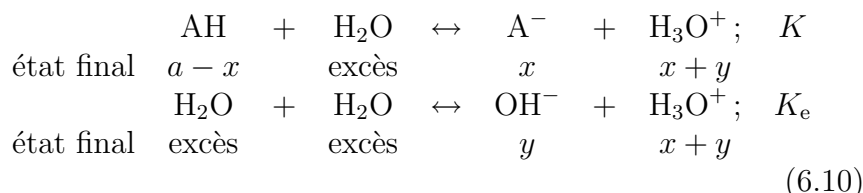
$$x = \sqrt{aK} \quad (6.9)$$

La valeur de x calculée selon (6.9) est ensuite comparée à a .

Lorsque $a \gg x$, l'approximation est justifiée et l'on compare alors x à $y = \sqrt{K_e} = 10^{-7}$. Plusieurs cas sont possibles :

- Lorsque $x \gg y$, l'approximation de la réaction principale (6.6) est valide et alors $\text{pH} = -\lg x = (\text{p}K - \lg a)/2$. Par exemple, le pH approché d'une solution qui contient de l'acide éthanoïque ($\text{p}K = 4,72$) à la concentration $a \text{ c}^\circ = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ vaut 2,86, alors que sa valeur calculée sans approximation est de 2,863.

- Lorsque $x \approx y$, les contributions des deux réactions au pH sont équivalentes. On réécrit donc les deux Éqs. (6.6) et (6.7) en tenant compte de leur dépendance :



où $K_e = 10^{-14}$. De l'expression des constantes des deux équilibres et de l'approximation $a \gg x$ on déduit $aK = x(x+y)$ et $K_e = y(x+y)$ soit $(x+y)^2 = aK + K_e$ et le pH vaut $\text{pH} = -\lg(x+y) = -\frac{1}{2}\lg(aK + K_e)$.

Par exemple, le pH approché d'une solution qui contient l'acide AH (pK = 9,25) à la concentration $a c^\circ = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ vaut 6,59 et le pH approché d'une solution qui contient l'acide AH (pK = 6,25) à la concentration $a c^\circ = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ vaut 6,12.

Par contre, lorsque x calculé selon (6.9) n'est pas très petit devant a , l'approximation $a \gg x$ n'est pas justifiée. On résout alors l'équation du second degré déduite de la constante d'équilibre (Éq. (6.8)) :

$$x^2 + Kx - aK = 0 \quad (6.11)$$

et l'on compare la valeur de la racine positive x obtenue à celle de y .

- Dans le cas où $x \gg y$, l'approximation de la réaction principale (6.6) est valide et $\text{pH} = -\lg x$. Par exemple, le pH approché d'une solution qui contient l'acide AH (pK = 4,72) à la concentration $a c^\circ = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ vaut 4,45 ce qui est, dans ce cas, sa valeur exacte.
- Dans le cas contraire, l'approximation de la réaction principale n'est pas valide et il faut utiliser la méthode générale de calcul du pH, avec une incertitude dpH donnée, exposée au paragraphe 6.5.

6.7.4 Solution d'acide fort et d'acide faible.

Les espèces en solution à l'état initial, et avant réaction, sont :

- la base faible H_2O ,
- l'acide fort AH à la concentration $c_{\text{AH,init}} = a c^0$,
- l'acide faible A_1H à la concentration $c_{\text{A}_1\text{H,init}} = c c^0$,
- et l'acide faible H_2O .

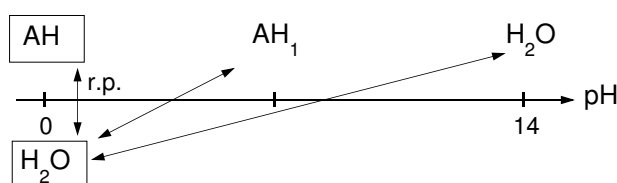
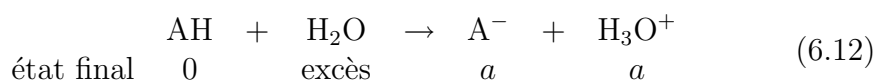


FIG. 6.9 – Acide fort et acide faible en solution. Espèces en présence en solution avant réaction, réactions acide-base et réaction principale (r.p.).

On écrit les différentes réactions acide-base en considérant comme indépendantes leurs contributions au pH (états fictifs) :



$$K_1 = y^2 / (c - y) \quad (6.14)$$



$$K_e = z^2 \quad (6.16)$$

On évalue alors les valeurs de a , y et z que l'on compare pour déterminer la ou les réactions prépondérantes en prenant les exemples suivants.

Exemples :

1. Calcul du pH approché d'une solution qui contient :

- un acide fort AH à la concentration $a c^o = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
- un acide faible A_1H ($pK_1 = 4,72$) à la concentration $c c^o = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

On trace le diagramme de prédominance des différentes espèces en solution (Fig. 6.10).

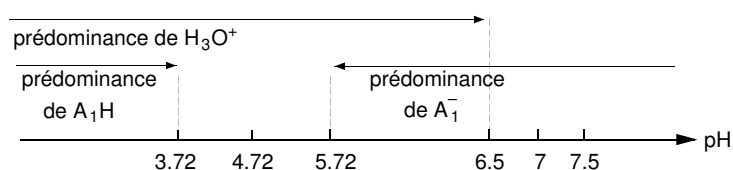
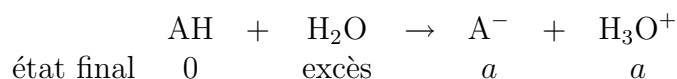


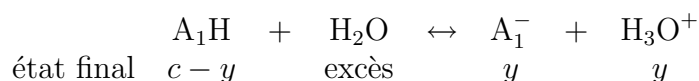
FIG. 6.10 – Diagramme de prédominance des espèces A_1H , A_1^- et H_3O^+ .

On considère les contributions au pH des réactions comme indépendantes.

Les données sont les suivantes $a = 10^{-2}$, $c = 10^{-4}$ et l'on obtient :

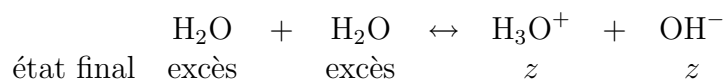


et la contribution au pH de cette réaction vaut $a = 10^{-2}$.



de l'expression $K_1 = y^2/(c - y)$ et des valeurs $k_1 = 10^{-4,72}$ et $c = 10^{-4}$ de on déduit l'équation :

$$y^2 + 10^{-4,72} y - 10^{-8,72} = 0 \quad \Rightarrow \quad y = 3,51 \times 10^{-5}$$

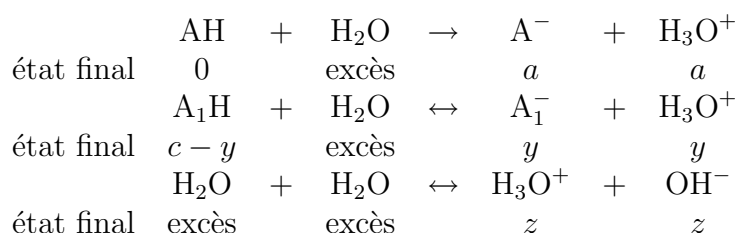


$$K_e = z^2 \quad \Rightarrow \quad z = 10^{-7}$$

On se trouve donc dans le cas où la réaction principale est la réaction (6.12) et le pH approché de cette solution vaut donc 2.

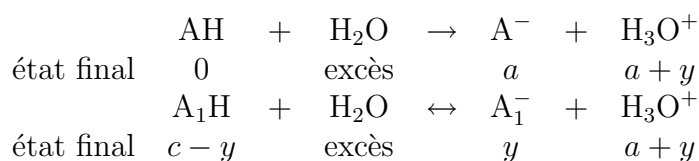
2. Calcul du pH approché d'une solution qui contient :
- un acide fort AH à la concentration $a c^o = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
 - un acide faible A_1H ($pK_1 = 4,72$) à la concentration $c c^o = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

On considère les contributions au pH des réactions comme indépendantes. Les données sont les suivantes $a = 10^{-4}$, $c = 10^{-4}$ et l'on obtient :



La contribution au pH de la première réaction vaut maintenant $a c^o = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ celle de la seconde, calculée comme précédemment, vaut $y c^o = 3,51 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ la contribution au pH de la dernière réaction vaut $z c^o = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. La contribution de la dernière réaction peut donc être négligée.

Les valeurs de pH correspondant aux deux premières contributions, reportées sur le diagramme de prédominance des différentes espèces de la Fig. 6.10 montrent que l'on ne se trouve pas dans la zone de prédominance de l'espèce A_1H ni dans celle de l'espèce A_1^- , et l'on doit donc prendre en compte deux réactions principales réécrites en tenant compte de leurs contributions respectives :



On reporte dans l'expression de la constante d'équilibre K_1 les concentrations adimensionnelles des différentes espèces :

$$K_1 = \frac{y(a+y)}{c-y} \quad (6.17)$$

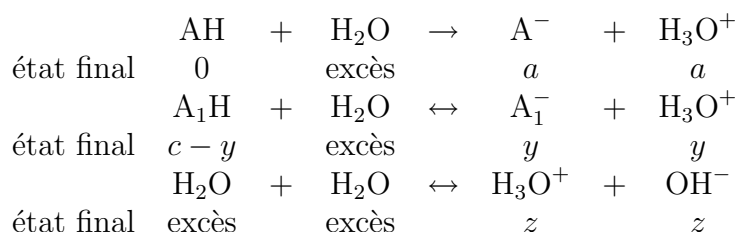
On pose $h = \{c_{H_3O^+}\} = a + y$. La valeur recherchée est la racine positive de l'équation du second degré :

$$h^2 - (a - K_1)h - (c + a)K_1 = 0 \quad (6.18)$$

qui vaut $h = 1,143 \times 10^{-4}$, soit $\text{pH} = -\lg h = 3,94$.

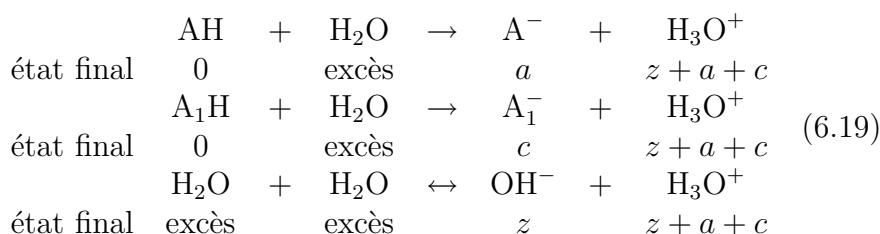
3. Calcul du pH approché d'une solution qui contient un acide fort AH à la concentration $a c^0 = 6,31 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ et un acide faible A_1H ($pK_1 = 4,72$) à la concentration $c c^0 = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Les contributions au pH des réactions sont considérées *a priori* comme indépendantes.



La contribution au pH de la première réaction vaut $a c^0 = 6,31 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Celle de la seconde réaction, calculée en utilisant l'équation du second degré, vaut $y c^0 = 9,54 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Enfin celle de la dernière réaction est égale à $z c^0 = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Aucune des contributions à la concentration du proton n'étant majoritaire, les réactions à prendre en compte dans ce cas sont les réactions (6.12) et (6.13) considérées comme totales et la réaction (6.15) :



La variable z est alors solution de l'équation du second degré :

$$K_e = z(z + a + c) \quad (6.20)$$

On pose $h = \{c_{H_3O^+}\} = z + a + c$ et la valeur de la concentration $\{c_{H_3O^+}\}$ recherchée est la racine positive de l'équation du second degré :

$$h^2 - (a + c)h - K_e = 0 \quad (6.21)$$

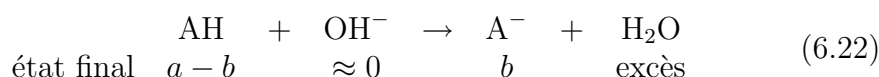
qui vaut $h = 1,637 \times 10^{-6}$ dans ces conditions, soit $\text{pH} = 5,79$.

6.8 Limites du calcul approché d'un pH

La méthode de calcul de la valeur approchée d'un pH à partir de la ou des réactions principales est relativement facile à mettre en œuvre. Dans les cas simples, par exemple la mise en solution d'acide, de base, de mélanges d'acides ou de bases, elle ne nécessite aucune connaissance chimique particulière. Pour des cas plus délicats, sa mise en œuvre nécessite tout de même une certaine réflexion chimique.

Par exemple, dans le cas d'un dosage acide-base, le calcul des concentrations adimensionnelles a de l'acide et b de base après mélange des solutions et avant réaction permet, en général, de savoir si le milieu reste acide ou devient basique une fois les réactions terminées.

Exemple : mélange d'un acide faible AH avec une base forte OH^- . Le milieu reste acide lorsque la concentration adimensionnelle a de l'acide AH est supérieure à celle b de la base BOH ($a > b$).

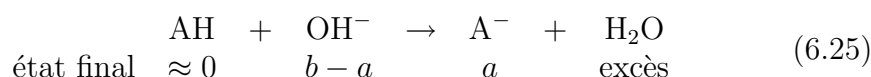


$$K_1 = \{c_{\text{A}^-}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} / \{c_{\text{AH}}\} = b \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} / (a - b) \quad (6.23)$$

La valeur approchée du pH se calcule selon :

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \lg[b/(a - b)] \quad (6.24)$$

Lorsque $b > a$, le milieu devient basique :



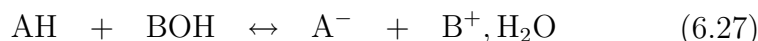
La valeur approchée du pH se calcule selon :

$$\text{pH} = 14 + \lg\{c_{\text{OH}^-}\} = 14 + \log(b - a) \quad (6.26)$$

On procède de la même manière, lors du mélange d'un acide fort AH avec une base faible BOH.

Enfin, lorsque la concentration adimensionnelle initiale a de l'acide AH est voisine de celle b de la base BOH, on ne peut plus simplifier le problème et il faut tenir compte de toutes les réactions : la réaction de l'acide AH ou de la base BOH avec l'eau et la réaction acide-base de l'eau. On utilise alors, pour calculer la valeur du pH, la méthode numérique exposée au § 6.5, p. 40.

Le cas du mélange d'un acide faible et d'une base faible est plus complexe. On évalue tout d'abord la constante K de l'équilibre :

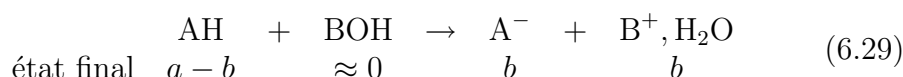


en utilisant les valeurs K_1 et K_2 des constantes d'acidité des couples AH/A^- et $\text{B}^+, \text{H}_2\text{O}/\text{BOH}$ selon :

$$K = \frac{\{c_{\text{A}^-}\} \{c_{\text{B}^+, \text{H}_2\text{O}}\}}{\{c_{\text{AH}}\} \{c_{\text{BOH}}\}} = \frac{K_1}{K_2} \quad (6.28)$$

Dans le cas où $K < 10^3$ la réaction (6.27) ne peut être considérée comme totale et l'on doit utiliser la méthode numérique exposée au § 6.5, p. 40.

Par contre, lorsque $K > 10^3$, la réaction (6.27) peut être considérée comme totale. Dans le cas où $a > b$, on peut écrire :



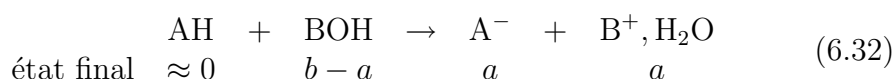
et la valeur approchée du pH peut être calculée en utilisant l'expression de K_1 :

$$K_1 = \frac{\{c_{\text{A}^-}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\{c_{\text{AH}}\}} = \frac{b}{a - b} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} \quad (6.30)$$

selon :

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \lg \left(\frac{b}{a - b} \right) \quad (6.31)$$

Dans le cas opposé où $a < b$, on peut écrire :



et la valeur approchée du pH peut être calculée en utilisant l'expression de K_2 :

$$K_2 = \frac{\{c_{\text{BOH}}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\{c_{\text{B}^+, \text{H}_2\text{O}}\}} = \frac{b - a}{a} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} \quad (6.33)$$

selon :

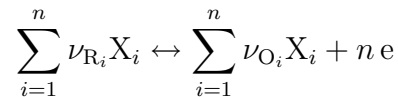
$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \lg \left(\frac{b - a}{a} \right) \quad (6.34)$$

Enfin, lorsque la concentration adimensionnelle initiale a de l'acide AH est voisine de celle b de la base BOH , on ne peut plus simplifier le problème et il faut tenir compte de toutes les réactions : la réaction de l'acide AH avec la base BOH et la réaction acide-base de l'eau. On utilise alors, pour calculer la valeur du pH, la méthode numérique exposée au § 6.5, p. 40.

Équilibres électrochimiques

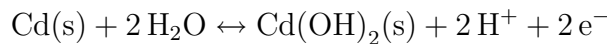
7.1 Potentiel thermodynamique standard d'un couple redox

L'électrode : association d'un conducteur à conduction électronique | conducteur à conduction ionique ou mixte. La réaction électrochimique se déroule à l'interface électrode | solution :



Le choix de l'électrode normale à dihydrogène (ENH) comme référence électrochimique impose celui d'une solution idéale pour l'espèce H_3O^+ ($\gamma_{\text{H}^+} = 1$) de concentration $c_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

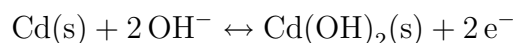
Pour éviter toute erreur utilise l'espèce H^+ et non l'espèce OH^- pour équilibrer les réactions électrochimiques :



$$\begin{aligned} E_{\text{th, Cd(OH)}_2/\text{Cd}} &= E_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}}^0 + \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cd(OH)}_2}}{a_{\text{Cd}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \\ &= E_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}}^0 + \frac{p}{2} \lg a_{\text{H}^+}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}}^0 / (\text{V/ENH}) &= \frac{2 \mu_{\text{H}^+}^0 + \mu_{\text{Cd(OH)}_2}^0 - \mu_{\text{Cd}}^0 - 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0}{2F} \\ &= \frac{\mu_{\text{Cd(OH)}_2}^0 - 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0}{2F} \end{aligned}$$

On aurait pu aussi équilibrer cette réaction avec les ions OH^- :



$$E_{\text{th, Cd(OH)}_2/\text{Cd}} = E_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Cd(OH)}_2}}{a_{\text{Cd}} a_{\text{OH}^-}^2}$$

Le potentiel standard $E_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}}^0$ rapportée à l'ENH :

$$\begin{aligned} E_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}}^0(\text{V/ENH}) &= \frac{\mu_{\text{Cd(OH)}_2}^0 - 2\mu_{\text{OH}^-}^0}{2F} - p \lg K_e \\ &= \frac{\mu_{\text{Cd(OH)}_2}^0 - 2\mu_{\text{OH}^-}^0}{2F} - 14p \end{aligned}$$

7.2 Différents types d'équilibres électrochimiques

Électrode redox : équilibre redox à la surface d'un conducteur électronique inattaquable (exemple $\text{Pt} \mid \text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$).

Électrode métallique de première espèce : de type Cu^{2+}/Cu ou $\text{Ag(NH)}_3^+/\text{Ag}$.

Électrode métallique de deuxième espèce : de type $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$.

Électrodes de référence : la plus classique ECS.

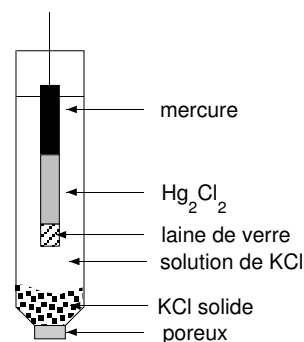


FIG. 7.1 – Schéma de principe d'une électrode au calomel.

D'autres électrodes de référence : sulfate mercurieux $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ ou l'électrode à oxyde mercurique $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}^-$.

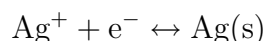
Électrode à gaz : l'une au moins des espèces électroactives appartient à une phase gazeuse.

7.3 Formulations équivalentes de la relation de Nernst

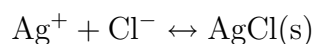
$$E_{I=0} = E_{\text{éq. O/R}} = E_{\text{th. O/R}} = E_{\text{O/R}}^0 + \frac{p}{n} \lg \frac{\prod_i a_{X_i}^{\nu_{O_i}}}{\prod_i a_{X_i}^{\nu_{R_i}}}$$

Équilibre électrochimique entre espèces d'un couple redox, réalisé à l'interface électrode | couplé à un (ou plusieurs) équilibre(s) chimique(s) : équilibre de solubilité, de complexation de l'une (ou des deux) espèces du couple redox.

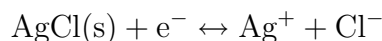
Exemple l'équilibre redox :



est couplé à l'équilibre de solubilité :



On peut écrire, de manière équivalente :

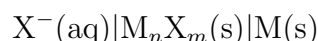


$E_{\text{th. Ag}^+/\text{Ag}}$ peut être calculé indifféremment selon :

$$E_{\text{th. Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + p \lg a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - p \lg a_{\text{Cl}^-}$$

7.4 Les électrodes de référence pratiques

Électrodes de référence dites secondaires de type :



7.5 Mesure d'une tension d'équilibre

7.5.1 Conditions d'observation d'une tension d'équilibre

- Toutes les espèces doivent être présentes.
- Les espèces O et R du couple ne doivent pas réagir électrochimiquement avec d'autres espèces. Si une réaction se déroule effectivement, l'électrode à l'abandon n'est pas dans un état d'équilibre et sa tension sous courant nul est une tension mixte.

Remarque : Les deux conditions précédentes sont nécessaires mais pas toujours suffisantes en pratique pour observer une tension d'électrode à l'équilibre. Exemple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

- Transfert électronique rapide à la surface de l'électrode, constante de vitesse élevée.

7.5.2 Mesure expérimentale d'une tension d'équilibre

Existence d'une tension d'équilibre :

- reproductible,
- invariante dans le temps,
- insensible aux conditions d'agitation, sauf espèce gazeuse,
- fonction logarithmique des activités des espèces (Nernst).

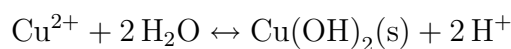
7.6 Dispositifs de mesure des tensions d'équilibre

7.7 Influence du solvant ou des espèces dissoutes

L'eau ou ses ions peuvent réagir chimiquement avec une espèce participant à un couple redox.



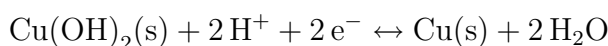
$$E_{\text{th, Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{p}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$



$$K = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cu(OH)}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 a_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{th, Cu(OH)}_2/\text{Cu}} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{p}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{K} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - p \lg \sqrt{K} - p \text{pH} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + p \text{pK}/2 - p \text{pH} \end{aligned}$$

En utilisant le couple redox $\text{Cu(OH)}_2/\text{Cu}$:

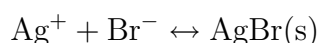
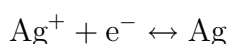


$$E_{\text{th, Cu(OH)}_2/\text{Cu}} = E_{\text{Cu(OH)}_2/\text{Cu}}^0 + \frac{p}{2} \lg a_{\text{H}^+}^2 = E_{\text{Cu(OH)}_2/\text{Cu}}^0 - p \text{pH}$$

$E_{\text{Cu(OH)}_2/\text{Cu}}^0$ se calcule à partir de $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ et de K selon :

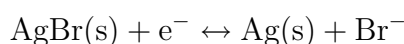
$$E_{\text{Cu(OH)}_2/\text{Cu}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - p \lg \sqrt{K} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + p \text{pK}/2$$

Un ion peut réagir chimiquement avec une espèce participant à un couple redox.



$$E_{\text{th, AgBr/Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + p \lg \frac{K_s}{a_{\text{Br}^-}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + p \lg K_s - p \lg a_{\text{Br}^-}$$

En utilisant le couple redox AgBr/Ag :



$$E_{\text{th, AgBr/Ag}} = E_{\text{AgBr/Ag}}^0 - p \lg a_{\text{Br}^-}$$

Le potentiel standard $E_{\text{AgBr/Ag}}^0$ du couple AgBr/Ag se calcule à partir du potentiel standard du couple Ag^+/Ag et du produit de solubilité d'AgBr selon :

$$E_{\text{AgBr/Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + p \lg K_s$$

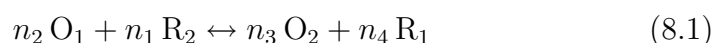
7.8 Utilisation des mesures de tension d'équilibre

- détermination des coefficients d'activité d'espèces ioniques en solution
- des potentiels standard de couples redox,
- des constantes de solubilité ou de complexation,
- des variations d'enthalpie libre $\Delta_r G$, d'enthalpie $\Delta_r H$ ou de d'entropie $\Delta_r S$ d'une réaction.
- réalisation des électrodes de référence secondaires, de capteurs potentiométriques ou des capteurs de pression gazeuse à haute température.
- suivi de réactions acides bases ou d'oxydo-réduction en solution (dosages potentiométriques ou coulométriques).

Équilibres d'oxydo-réduction

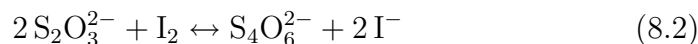
8.1 Généralités

Stade final de la réaction d'un oxydant sur un réducteur selon :



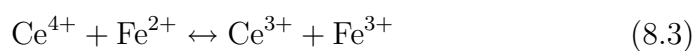
O_1 , R_1 , O_2 et R_2 forment des couples redox O_1/R_1 et O_2/R_2 conjugués.

Exemple :

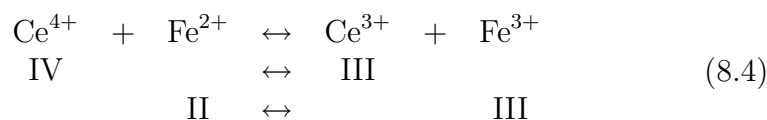


couples $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ et I_2/I^- .

Le nombre d'oxydation ou degré d'oxydation d'un oxydant diminue celui d'un réducteur augmente :

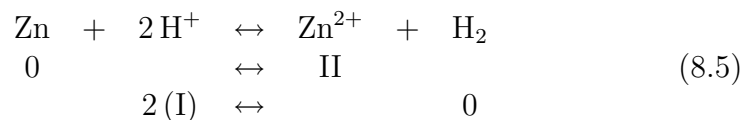


les couples redox en présence sont Ce^{4+}/Ce^{3+} et Fe^{3+}/Fe^{2+} :



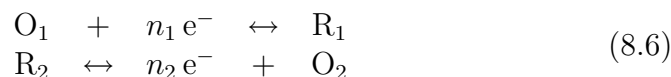
La variation du nombre d'oxydation de l'oxydant est égal à celui du réducteur, compte tenu des coefficients stœchiométriques.

Exemple :

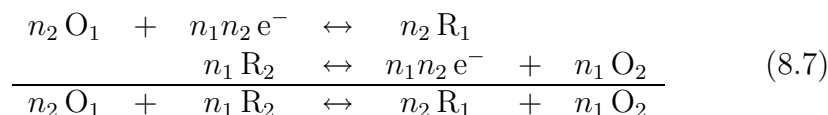


8.2 Équilibrage d'une réaction d'oxydo-réduction

À partir des équations électroniques

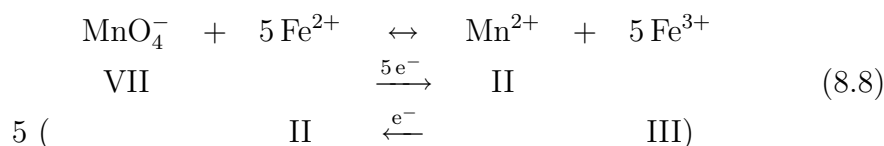
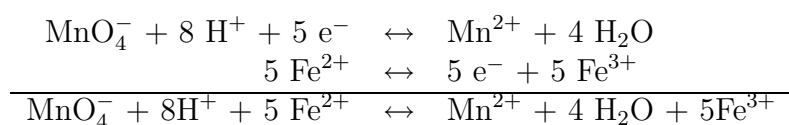


Le nombre de moles d'électrons cédé par le réducteur est égal à celui gagné par l'oxydant.

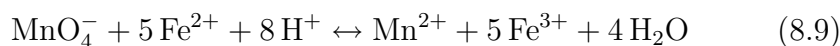


PPCM du nombre de moles d'électrons commun aux deux équations électroniques, $n_1 n_2$ lorsque n_1 et n_2 sont premiers entre eux.

À partir des nombres d'oxydation

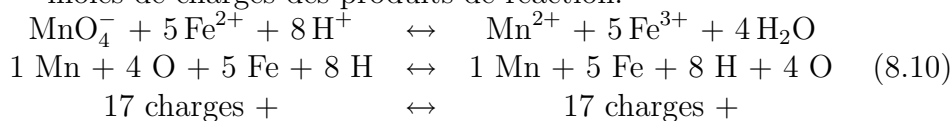


On termine l'équilibrage de la réaction en utilisant les espèces du milieu réactionnel (dans ce cas H_2O , H^+ , ou OH^-).



Une fois l'équilibrage terminé :

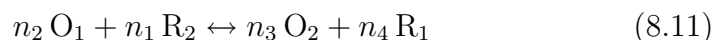
- le nombre de moles d'atomes des réactifs est égal au nombre de moles d'atomes des produits de la réaction,
- le nombre de moles de charges des réactifs est égal au nombre de moles de charges des produits de réaction.



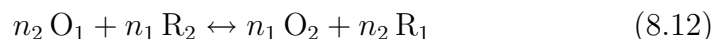
8.3 Calcul de la constante d'équilibre

8.3.1 À partir de l'équation de réaction bilan

Cas de la réaction :



écrite plus simplement :



La variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ s'écrit :

$$\Delta_r G = n_1 \mu_{O_2} + n_2 \mu_{R_1} - n_2 \mu_{O_1} - n_1 \mu_{R_2} = n_1 (\mu_{O_2} - \mu_{R_2}) + n_2 (\mu_{R_1} - \mu_{O_1}) \quad (8.13)$$

$$\Delta_r G = n_1 (\mu_{O_2}^0 - \mu_{R_2}^0) + n_2 (\mu_{R_1}^0 - \mu_{O_1}^0) + RT \ln \frac{a_{O_2}^{n_1} a_{R_1}^{n_2}}{a_{R_2}^{n_1} a_{O_1}^{n_2}} \quad (8.14)$$

La réaction se poursuit jusqu'à obtention de l'équilibre caractérisé par la constante d'équilibre K :

$$K = \frac{a_{O_2}^{n_1} a_{R_1}^{n_2}}{a_{R_2}^{n_1} a_{O_1}^{n_2}} = \exp \frac{n_2 (\mu_{O_1}^0 - \mu_{R_1}^0) + n_1 (\mu_{R_2}^0 - \mu_{O_2}^0)}{RT} \quad (8.15)$$

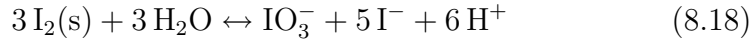
Dans le cas où la solution est diluée ($c_i < 10^{-4}$ mol L⁻¹) alors $\gamma_i \approx 1$:

$$K = \frac{\{c_{O_2}\}^{n_1} \{c_{R_1}\}^{n_2}}{\{c_{R_2}\}^{n_1} \{c_{O_1}\}^{n_2}} = \exp \frac{n_2 (\mu_{O_1}^0 - \mu_{R_1}^0) + n_1 (\mu_{R_2}^0 - \mu_{O_2}^0)}{RT} \quad (8.16)$$

ou plus généralement :

$$K = \frac{\{c_{O_2}\}^{n_3} \{c_{R_1}\}^{n_4}}{\{c_{R_2}\}^{n_1} \{c_{O_1}\}^{n_2}} = \exp \frac{n_1 \mu_{R_2}^0 - n_2 \mu_{O_1}^0 - n_4 \mu_{R_1}^0 - n_3 \mu_{O_2}^0}{RT} \quad (8.17)$$

lorsque les coefficients stœchiométriques de la réaction sont différents :

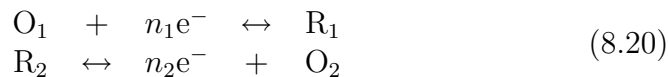


$\mu_{\text{H}^+}^0 = 0$ kJ mol⁻¹ ; $\mu_{\text{I}^-}^0 = -51,6$ kJ mol⁻¹ ; $\mu_{\text{IO}_3^-}^0 = -128$ kJ mol⁻¹ ;
 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -273,2$ kJ mol⁻¹ ; $\mu_{\text{I}_2}^0 = 0$ kJ mol⁻¹ et K vaut :

$$K = \exp \frac{3 \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 3 \mu_{\text{I}_2}^0 - 5 \mu_{\text{I}^-}^0 - 6 \mu_{\text{H}^+}^0 - \mu_{\text{IO}_3^-}^0}{RT} = 3,75 \cdot 10^{-49} \text{ à } 25^\circ\text{C}. \quad (8.19)$$

8.3.2 À partir des équations électroniques

Le calcul de la constante d'équilibre peut être effectué en utilisant les équations électroniques :



Les relations de Nernst correspondantes s'écrivent :

$$E_{\text{th, O}_1/\text{R}_1} = E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^0 + \frac{p}{n_1} \lg \frac{a_{\text{O}_1}}{a_{\text{R}_1}} \quad (8.21)$$

$$E_{\text{th, O}_2/\text{R}_2} = E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^0 + \frac{p}{n_2} \lg \frac{a_{\text{O}_2}}{a_{\text{R}_2}} \quad (8.22)$$

où les valeurs de $E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^0$ et de $E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^0$ se calculent selon :

$$E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^0 = \frac{\mu_{\text{O}_1}^0 - \mu_{\text{R}_1}^0}{n_1 F} \quad (8.23)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^0 = \frac{\mu_{\text{O}_2}^0 - \mu_{\text{R}_2}^0}{n_2 F} \quad (8.24)$$

En multipliant les expressions (8.21) et (8.22) par $n_1 n_2$ et en les égalant il vient :

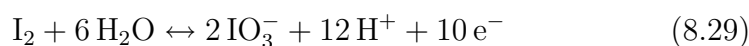
$$p \lg \frac{a_{\text{O}_2}^{n_1} a_{\text{R}_1}^{n_2}}{a_{\text{R}_2}^{n_1} a_{\text{O}_1}^{n_2}} = p \lg K = n_1 n_2 (E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^0 - E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^0) \quad (8.25)$$

$$K = \frac{a_{\text{O}_2}^{n_1} a_{\text{R}_1}^{n_2}}{a_{\text{R}_2}^{n_1} a_{\text{O}_1}^{n_2}} = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^0 - E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^0)}{p}} \quad (8.26)$$

La constante :

$$K = \frac{a_{\text{IO}_3^-} a_{\text{I}^-}^5 a_{\text{H}^+}^6}{a_{\text{I}_2}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^3} \quad (8.27)$$

de l'équilibre bilan (8.18) s'obtient à partir des équations électroniques :



Les potentiels thermodynamiques de ces couples valent :

$$E_{\text{th, I}_2/\text{I}^-} = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 + \frac{p}{2} \lg \frac{a_{\text{I}^-}^2}{a_{\text{I}_2}} \quad (8.30)$$

$$E_{\text{th, IO}_3^-/\text{I}_2} = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 + \frac{p}{10} \lg \frac{a_{\text{IO}_3^-}^2 a_{\text{H}^+}^{12}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^6 a_{\text{I}_2}} \quad (8.31)$$

où :

$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = \frac{2 \mu_{\text{I}^-}^0 - \mu_{\text{I}_2}^0}{2 F} = 0,620 \text{ ENH} \quad (8.32)$$

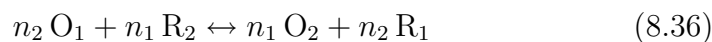
$$E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 = \frac{12 \mu_{\text{H}^+}^0 + 2 \mu_{\text{IO}_3^-}^0 - 6 \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \mu_{\text{I}_2}^0}{10 F} = 1,193 \text{ ENH} \quad (8.33)$$

En multipliant par 5 les expressions (8.30) et (8.31) et en les égalant :

$$5 (E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 - E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0) = p \lg \frac{a_{\text{IO}_3^-}^6 a_{\text{H}^+}^5 a_{\text{I}^-}^5}{a_{\text{I}_2}^3} = p \lg K \quad (8.34)$$

$$K = 10^{\frac{5 (E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 - E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0)}{p}} = 3,75 \cdot 10^{-49} \text{ à } 25^\circ\text{C}. \quad (8.35)$$

8.4 Les réactions redox spontanées



est thermodynamiquement spontanée lorsque $\Delta_r G < 0$. De la relation :

$$\Delta_r G = n_1(\mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{R}_2}) + n_2(\mu_{\text{R}_1} - \mu_{\text{O}_1}) \quad (8.37)$$

$$= n_1 n_2 F (E_{\text{th, O}_2/\text{R}_2} - E_{\text{th, O}_1/\text{R}_1}) < 0 \quad (8.38)$$

on déduit que cette réaction est spontanée lorsque :

$$E_{\text{th, O}_2/\text{R}_2} < E_{\text{th, O}_1/\text{R}_1} \quad (8.39)$$

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, appelée **règle du gamma** (Fig. 8.1), indique la réaction spontanée entre les espèces de deux couples redox de potentiels thermodynamiques différents. (Fig. 8.1).

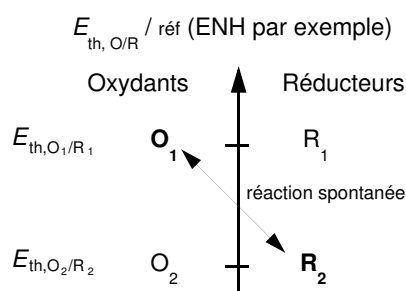


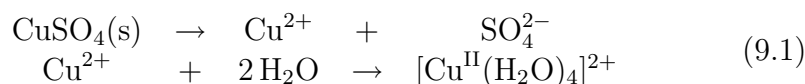
FIG. 8.1 – Réaction spontanée de l'oxydant du couple redox de potentiel le plus élevé sur le réducteur du couple redox de potentiel le plus faible.

Équilibres de complexation

9.1 Définition d'un complexe

Composés qui se forment par une liaison de coordinance. Type de liaison apparenté à une liaison de covalence. 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.

Exemple de la dissolution du sulfate de cuivre dans l'eau :



9.2 Formule chimique d'un complexe

Exemple :

ion central	ligand	ion complexe
Cu^{2+}	NH_3	$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$
Ag^+	NH_3	$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)]^+$
Ag^+	NH_3	$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]^+$
Al^{3+}	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$	$[\text{Al}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH}^-)]^{2+}$

9.3 Structure des complexes

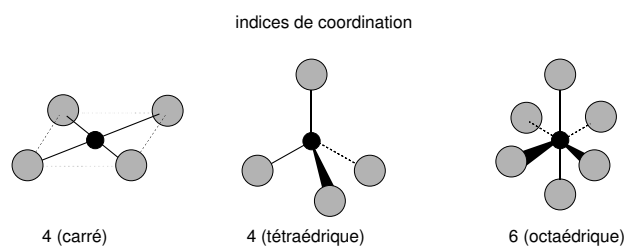


FIG. 9.1 – Structure de quelques complexes.

La structure géométrique des complexes dépend des ligands. Molécules linéaires, planes, tétraédriques ou octaédriques dans les cas de ligands simples et pour des indices de coordination de 2, 4, 6

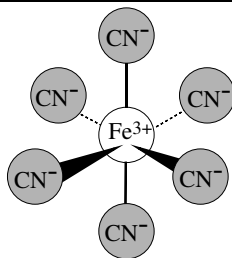
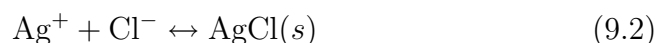


FIG. 9.2 – Structure de l'ion hexacyanoferrate (III).

L'ion central est comme piégé ou dissimulé dans une cage.

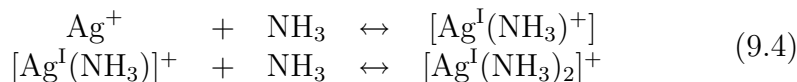
Ag^+ qui précipite selon :



lorsque :

$$K_s = (a_{\text{Ag}^+})(a_{\text{Cl}^-}) \quad (9.3)$$

ne précipite plus dans une solution ammoniacale de chlorure en raison de la formation de complexe de l'ion Ag^+ selon :



Récupération de l'argent précipité sous forme de chlorure.

9.4 Équilibres de complexation

Considérons le cas de la réaction d'un ligand L avec un ion métallique écrit M pour simplifier :



$\Delta_r G$ a pour expression :

$$\Delta_r G = \mu_{\text{ML}_n} - \mu_{\text{M}} - n \mu_{\text{L}} = \mu_{\text{ML}_n}^0 - \mu_{\text{M}}^0 - n \mu_{\text{L}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^n} \quad (9.6)$$

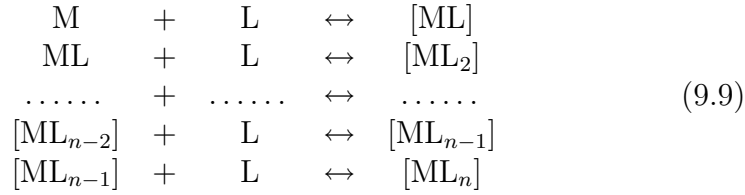
À l'équilibre :

$$0 = \mu_{\text{ML}_n}^0 - \mu_{\text{M}}^0 - n \mu_{\text{L}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^n} = \mu_{\text{ML}_n}^0 - \mu_{\text{M}}^0 - n \mu_{\text{L}}^0 + RT \ln K \quad (9.7)$$

La constante K_n de complexation a pour expression :

$$\boxed{K_n = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^n} = \exp \frac{\mu_{\text{M}}^0 + n \mu_{\text{L}}^0 - \mu_{\text{ML}_n}^0}{RT}} \quad (9.8)$$

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



le paramètre d'équilibre K_j a pour expression :

$$\boxed{K_j = \frac{a_{\text{ML}_j}}{a_{\text{ML}_{j-1}} a_{\text{L}}} = \exp \frac{\mu_{\text{ML}_{j-1}}^0 + \mu_{\text{L}}^0 - \mu_{\text{ML}_j}^0}{RT}} \quad (9.10)$$

et la constante globale de complexation s'écrit :

$$\boxed{K_n = \prod_{j=1}^n K_j} \quad (9.11)$$

La constante d'équilibre de complexation de K_j de rang j a pour expression :

$$K_j = \frac{\gamma_{\text{ML}_j} \{c_{\text{ML}_j}\}}{\gamma_{\text{ML}_{j-1}} \{c_{\text{ML}_{j-1}}\} \gamma_{\text{L}} \{c_{\text{L}}\}} \quad (9.12)$$

Les coefficients d'activité sont parfois intégrés dans la constante d'équilibre :

$$K_j' = \frac{\{c_{\text{ML}_j}\}}{\{c_{\text{ML}_{j-1}}\} \{c_{\text{L}}\}} \quad (9.13)$$

En solution diluées ($c_i < 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) :

$$K_j \approx \frac{\{c_{\text{ML}_j}\}}{\{c_{\text{ML}_{j-1}}\} \{c_{\text{L}}\}} \quad (9.14)$$

TAB. 9.1 – Valeurs de pseudo-constantes de stabilité de complexes de l'ion Ag^+ , pour différentes valeurs de la force ionique I .

ion central	ligand	$I/(\text{mol L}^{-1})$	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
Ag^+	Cl^-	0,2	2,9	4,7	5	5,9
Ag^+	Br^-	0,1	4,15	7,1	7,95	9
Ag^+	I^-	1,6	13,85	13,7		
Ag^+	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0	8,82	13,5		
Ag^+	OH^-	0	2,3	3,6	4,8	
Ag^+	NH_3	0,1	3,4	7,4		