

Table des matières

1 Réactions en solution aqueuse	1
1.1 Généralités	1
1.2 Conventions d'écriture des réactions	1
1.3 État initial et état final d'une réaction	4
1.4 L'eau	7
1.5 Réactions au contact de solutions	7
1.5.1 Réactions en phase hétérogène	7
1.5.2 Vitesse d'une réaction hétérogène	8
1.5.3 Dissolution d'un gaz	8
1.5.4 Dissolution d'un solide dans un solvant	9
1.5.5 Partage entre phases liquides non miscibles	10
1.5.6 Réactions électrochimiques	10
1.6 Réactions en solution aqueuse	13
1.6.1 Réactions en phase homogène	13
1.6.2 Vitesse d'une réaction homogène	13
1.6.3 Réactions acide-base, couple acide-base	13
1.6.4 Réactions d'oxydoréduction, nombre d'oxydation, couple redox	15
1.6.5 Réactions de complexation	17
2 Thermodynamique de l'équilibre	19
2.1 Étude thermodynamique des réactions	19
2.2 Potentiel chimique	20
2.3 Enthalpie libre d'une réaction chimique	20
2.4 Évolution d'une réaction chimique	21
2.5 Constante d'équilibre	23
2.6 Quotient de réaction	24
2.7 États de référence thermodynamiques, états standard	26
2.8 Potentiels chimiques	27
2.8.1 Notion d'activité	27
2.8.2 Cas des gaz	29
2.8.3 Cas des solutions aqueuses	30

2.8.4	Expression des constantes d'équilibres	32
2.9	Enthalpie libre d'une réaction électrochimique	33
2.9.1	Énergie mise en jeu dans une réaction électrochimique	33
2.9.2	ddp entre deux métaux	34
2.9.3	Tension absolue d'électrode	35
2.9.4	Tension relative d'électrode	36
2.9.5	Référence électrochimique	38
2.9.6	Cas d'un couple redox	40
2.10	Relation de Nernst	41
3	Coefficients d'activité	45
3.1	Généralités	45
3.2	Théorie de Debye-Hückel	46
3.2.1	Généralités	46
3.2.2	Définition du coefficient moyen d'activité	47
3.2.3	Expression du coefficient moyen d'activité	48
3.2.4	Interprétation du paramètre d	49
3.2.5	Force ionique des électrolytes totalement dissociés	49
3.2.6	Autres expressions des coefficients moyens d'activité	51
3.3	Solutés partiellement dissociés	52
3.4	Électrolytes simples concentrés	52
3.5	Extensions de la théorie de Debye-Hückel	52
3.6	Cas des solutés non dissociés	55
3.7	Exploitation de résultats	55
3.8	Cas des solutions composées	55
3.9	Relations entre fraction molaire, molalité et molarité	56
3.9.1	Définitions	56
3.9.2	Relation entre molarité et molalité	57
3.9.3	Relation entre fraction molaire et molalité	58
3.10	Conclusion	59
4	Équilibres gaz solution aqueuse	61
4.1	Généralités	61
4.2	Solubilité d'un gaz dans une solution aqueuse	61
4.2.1	Gaz ne réagissant pas avec la solution aqueuse	61
4.2.2	Gaz réagissant avec la solution aqueuse	63
4.3	Évolution de la solubilité d'un gaz avec sa pression partielle	64
4.4	Évolution de la solubilité d'un gaz avec la température	64
4.5	Évolution de la solubilité d'un gaz	65
4.6	Solutions aqueuses au contact de l'air	66

5	Équilibres solide solution aqueuse	69
5.1	Généralités, définitions	69
5.2	Solubilité d'un solide dans l'eau	70
5.2.1	Dissolution sous forme ionique	70
5.2.2	Réaction du soluté avec l'eau ou ses ions	73
5.2.3	Dissolution sous forme moléculaire et dissociation ionique	74
5.3	Effet d'ion commun	75
5.4	Précipitation d'insolubles	77
5.5	Applications de la solubilité	80
6	Calcul du pH de solutions aqueuses	81
6.1	Équilibres acide-base	81
6.2	Calcul des constantes d'équilibre	82
6.3	pK des acides, classification	84
6.4	Prédominance d'espèces en solution	87
6.4.1	Rappels	87
6.4.2	Domaine de prédominance d'une espèce	89
6.5	Calcul du pH de solutions	91
6.6	Calcul du pH avec une incertitude fixée	91
6.6.1	Principe	91
6.6.2	Exemple de méthode de calcul numérique de la racine d'une équation	93
6.6.3	Exemples de calcul de pH de solutions	95
6.7	Valeur approchée d'un pH	101
6.7.1	Principe	101
6.7.2	Solution d'acide fort	102
6.7.3	Solution d'acide faible	103
6.7.4	Solution d'acide fort et d'acide faible.	105
6.8	Limites du calcul approché d'un pH	108
6.9	Conclusion	111
7	Équilibres électrochimiques	113
7.1	Équilibre électrochimique	113
7.2	Différents types d'équilibres électrochimiques	115
7.3	Formulations équivalentes d'un potentiel thermodynamique	116
7.4	Électrodes de référence pratiques	117
7.5	Mesure d'une tension d'électrode	118
7.5.1	Conditions d'observation d'une tension d'équilibre	118
7.5.2	Mesure expérimentale d'une tension d'équilibre . .	119
7.6	Dispositifs de mesure des tensions d'équilibre	119
7.7	Influence du solvant ou des espèces dissoutes	119
7.8	Utilisation des mesures de tension d'équilibre	121

8	Équilibres d'oxydoréduction	123
8.1	Généralités	123
8.2	Ajustement stoechiométrique d'une équation de réaction d'oxydoréduction	124
8.3	Calcul de la constante d'un équilibre d'oxydoréduction	125
8.3.1	À partir de l'équation de réaction bilan	125
8.3.2	À partir des équations électroniques	127
8.4	Réactions d'oxydoréduction spontanées	129
8.4.1	Cas de deux couples redox	129
8.4.2	Cas de trois couples redox	131
9	Équilibres de complexation	135
9.1	Définition d'un complexe	135
9.2	Formule chimique d'un complexe	135
9.3	Structure des complexes	137
9.4	Réactivité des complexes	138
9.5	Équilibres de complexation	140
10	Diagrammes d'équilibres	143
10.1	Introduction	143
10.2	Diagrammes pH-pC	144
10.3	Diagrammes $\lg\{c\}$ -pH	144
10.4	Diagrammes $\lg\{s\}$ -pH	147
10.4.1	Dissolution du dioxyde de carbone	147
10.4.2	Solubilité des hydroxydes	149
10.5	Diagrammes potentiel-pH ou E-pH	152
10.5.1	Conventions thermodynamiques	152
10.5.2	Conventions de tracé	153
10.6	Tracé de diagrammes E-pH	155
10.6.1	Diagramme E-pH de l'argent	155
10.6.2	Diagramme E-pH du zinc	157
10.6.3	Diagramme E-pH du cadmium	159
10.6.4	Diagramme E-pH du cuivre	161
10.7	Diagrammes E-pX	161
10.8	Conclusion	164
11	Utilisation des diagrammes E-pH	167
11.1	Prévisions des réactions d'électrode	167
11.1.1	Mesure de la tension d'abandon d'une électrode	167
11.1.2	Tension d'équilibre d'une électrode	168
11.1.3	Tension mixte d'une électrode	169
11.1.4	Tension d'électrode sous courant	173
11.2	Exemples de tension d'abandon d'électrodes	174

11.2.1	Tension d'abandon d'une électrode d'argent au contact d'une solution aqueuse d'ion Ag^+	174
11.2.2	Tension d'abandon d'une électrode de cuivre	176
11.3	Application à la corrosion d'un métal	178
11.3.1	Définitions	178
11.3.2	Corrosion du zinc	179
11.4	Corrosion, passivité, immunité	181
11.5	Techniques de protection contre la corrosion	183
11.6	Chaînes électrochimiques	185
11.6.1	Définitions	185
11.6.2	Fonctionnement des chaînes électrochimiques	185
11.7	Exemples de tensions d'électrodes sous courant	186
11.8	Fonctionnement d'un générateur	189
11.8.1	La pile Volta	189
11.8.2	Étude du fonctionnement de la pile Volta	190
11.8.3	Interprétation du fonctionnement de la pile Volta	191
11.9	Choix de conditions de dosages	194
11.10	Conclusion	195
12	Capteurs électrochimiques	197
12.1	Principe	197
12.2	Électrodes de référence	197
12.2.1	Généralités	197
12.2.2	Électrodes de référence en milieu aqueux	198
12.2.3	Électrodes à jonction électrolytique simple	200
12.2.4	Électrodes à double jonction électrolytique	200
12.2.5	Électrodes à capillaire	200
12.3	Électrodes de référence pratiques	200
12.3.1	Électrode au calomel	200
12.3.2	Électrode mercure-sulfate mercurieux	201
12.3.3	Électrodes métal-oxyde	202
12.3.4	Électrode d'argent / chlorure d'argent	202
12.3.5	Conclusion	203
12.4	Électrodes indicatrices redox	203
12.5	Électrodes sélectives	204
12.5.1	Généralités	204
12.5.2	Métal conducteur ionique solide	204
12.5.3	Électrode de référence, solution étalon et membrane solide ou liquide	205
12.5.4	Principe d'utilisation	207
12.6	Sélectivité des électrodes	207
12.7	Exemples d'électrodes sélectives	208
12.7.1	Électrode de verre	208
12.7.2	Différents types d'électrode de verre	209

12.7.3	Électrodes à membrane cristalline	211
12.7.4	Électrodes sélectives à membrane liquide	212
12.7.5	Électrodes à gaz	213
12.8	Conclusion	214
13	Généralités sur les dosages volumétriques	217
13.1	Principe d'un dosage	217
13.2	Techniques de dosage	218
13.3	Principe	219
13.4	Produits et solutions étalons	220
13.4.1	Généralités	220
13.4.2	Précautions d'utilisation	221
13.4.3	Produits chimiques étalons	222
13.4.4	Solutions étalons simples ou composées	223
13.4.5	L'eau	225
13.4.6	Conservation des solutions étalons	225
13.5	Incertitude d'un dosage	226
13.5.1	Exemple de calcul d'incertitude	226
13.6	Dosage volumétrique	227
13.6.1	Dosage direct	227
13.6.2	Dosage d'un excès de réactif ou dosage indirect	229
13.7	Évolutions des concentrations au cours du dosage	230
13.8	Méthodes de mesure du volume équivalent	232
14	Dosages conductimétriques	235
14.1	Introduction	235
14.2	Définitions	235
14.2.1	Nombre de transport, conductivité ionique	235
14.2.2	Conductivité équivalente ionique limite	236
14.2.3	Conductivité d'une solution	236
14.2.4	Mesure de la conductivité d'une solution	237
14.2.5	Conductimètres, cellules de conductivité	238
14.2.6	Dispositif expérimental	239
14.3	Mesure du volume équivalent	240
14.3.1	Principe	240
14.3.2	Correction de dilution	242
14.3.3	Incertitude de mesure du volume équivalent	244
14.4	Limites des dosages conductimétriques	245
15	Dosages potentiométriques	247
15.1	Introduction	247
15.2	Choix des électrodes	247
15.3	Principe de la potentiométrie	248
15.4	Détermination du volume équivalent	249

15.4.1	Principe	249
15.4.2	Correction de dilution	250
15.4.3	Incertitude de mesure du volume équivalent	251
15.5	Automatisation des dosages	251
15.6	Limites des dosages potentiométriques	252
16	Choix d'une méthode de dosage volumétrique	253
16.1	Introduction	253
16.2	Dosage d'un monoacide faible	253
16.2.1	Étude théorique du dosage	254
16.2.2	Évolutions des concentrations effectives des espèces	254
16.2.3	Évolution de la conductivité au cours du dosage	256
16.2.4	Évolution du pH au cours du dosage	257
16.3	Dosage d'un diacide faible par une base forte	262
16.3.1	Étude théorique du dosage	262
16.3.2	Évolutions des concentrations effectives des espèces	263
16.3.3	Évolution de la conductivité au cours du dosage	264
16.3.4	Évolution du pH au cours du dosage	265
17	Méthodes de dosage	273
17.1	Utilisation d'indicateurs colorés	273
17.2	Indicateurs colorés acide-base	273
17.3	Indicateurs colorés redox	277
17.4	Indicateurs colorés de complexation	278
17.5	Méthode et graphe de Gran	279
17.5.1	Exemple	279
17.5.2	Mise en œuvre de la méthode de Gran	281
17.6	Conclusion	285
18	Liste des symboles	287
	Bibliographie	293