

Université Paris-Sud

Cours de chimie générale  
Préparation au concours B des écoles  
Agronomiques et Vétérinaires

---

Fabien Cailliez, LCP UMR 8000  
fabien.cailliez@u-psud.fr



# Chapitre I

## Cinétique chimique

### Sommaire

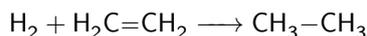
---

<b>I.1</b>	<b>Définitions et concepts</b>	<b>3</b>
I.1.1	Équation-bilan	3
I.1.2	Vitesse de la réaction	4
I.1.3	Ordre d'une réaction	6
<b>I.2</b>	<b>Étude de quelques réactions d'ordre simple</b>	<b>7</b>
I.2.1	Réaction d'ordre 0	7
I.2.2	Réaction d'ordre 1	8
I.2.3	Réaction d'ordre 2	8
I.2.4	Réaction d'ordre 1 par rapport à A et B	8
<b>I.3</b>	<b>Détermination de l'ordre d'une réaction à partir de données expérimentales</b>	<b>10</b>
I.3.1	Méthodes physiques de suivi d'une réaction	10
I.3.2	Méthode de dégénérescence de l'ordre	11
I.3.3	Méthode intégrale	12
I.3.4	Temps de demi-réaction	13
I.3.5	Méthode différentielle et méthode des vitesses initiales	13
<b>I.4</b>	<b>Étude de quelques réactions complexes</b>	<b>14</b>
I.4.1	Réactions opposées d'ordre 1	14
I.4.2	Réactions concurrentes	16
I.4.3	Réactions successives	17

---

La cinétique chimique est l'étude de la cinétique des réactions chimiques. En d'autres termes, elle permet d'étudier l'évolution temporelle des quantités de réactifs au sein d'un système soumis à des transformations chimiques.

Exemple : réaction d'hydrogénation de l'éthène



L'étude cinétique de ce système consiste à déterminer l'évolution des quantités de dihydrogène  $\text{H}_2$ , d'éthène  $\text{C}_2\text{H}_4$  et d'éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$  au cours du temps.

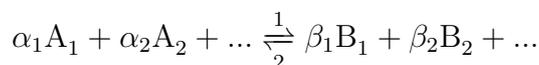
Dans ce cours, nous ferons deux hypothèses simplificatrices :

- Hypothèse du système fermé : le système en réaction chimique étudié n'échange pas de matière avec le milieu extérieur.
- Hypothèse isochore : le volume  $V$  du système est considéré constant.

## I.1 Définitions et concepts

### I.1.1 Équation-bilan

Une équation-bilan permet de décrire la réaction chimique. Elle sera notée par la suite de la façon suivante :



ou, de façon plus synthétique  $\sum_i \alpha_i\text{A}_i = \sum_j \beta_j\text{B}_j$

#### Coefficients stœchiométriques

Dans l'équation ci-dessus, les espèces  $\text{A}_i$  sont nommées les réactifs, et les espèces  $\text{B}_j$  les produits. Les coefficients  $\alpha_i$  et  $\beta_j$  sont appelés coefficients stœchiométriques. Ils sont tous positifs. Pour former  $\beta_1$  moles de  $\text{B}_1$ , il est nécessaire de faire réagir  $\alpha_1$  moles de  $\text{A}_1$ ,  $\alpha_2$  moles de  $\text{A}_2$ , *etc.*

On définit également des coefficients stœchiométriques algébriques  $\nu_i$ , qui peuvent être négatifs. Ils dépendent du sens de la réaction chimique. Si on considère la réaction dans le sens direct, c'est-à-dire des réactifs  $\text{A}_i$  vers les produits  $\text{B}_j$  (sens 1), on a :

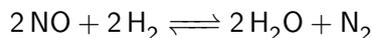
- $\nu_i = -\alpha_i$  pour les réactifs
- $\nu_j = \beta_j$  pour les produits.

À l'aide de cette notation, on peut réécrire l'équation-bilan de la réaction chimique sous une forme encore plus synthétique :

$$\sum_k \nu_k \text{R}_k = 0$$

où les  $\nu_k$  sont les coefficients stœchiométriques algébriques et où  $\text{R}_k$  représente soit un réactif  $\text{A}_k$ , soit un produit  $\text{B}_k$

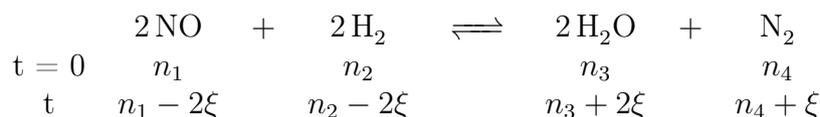
Considérons la réaction suivante entre le monoxyde d'azote et le dihydrogène :



Il faut 2 moles de NO et 2 moles de H<sub>2</sub> pour produire une mole de N<sub>2</sub> et 2 moles de H<sub>2</sub>O. Le coefficient stœchiométrique du monoxyde d'azote est  $\nu_{\text{NO}} = -2$ , celui de l'eau est  $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = +2$ .

### Avancement de la réaction

Dans l'exemple précédent, lorsqu'on consomme 2 moles de monoxyde d'azote NO par la réaction chimique, on consomme également 2 moles de dihydrogène H<sub>2</sub> et on produit 2 moles d'eau H<sub>2</sub>O et 1 mole de diazote N<sub>2</sub>. Si on consomme maintenant 2ξ moles de NO, par proportionnalité, on consomme 2ξ moles de H<sub>2</sub> et on produit 2ξ moles de H<sub>2</sub>O et ξ moles de N<sub>2</sub>. On obtient le tableau d'avancement suivant :



$\xi(t)$  est appelé avancement de la réaction à l'instant  $t$ , et il est défini par :

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i^0}{\nu_i} \quad \text{ou} \quad n_i = n_i^0 + \nu_i \xi(t)$$

L'AVANCEMENT D'UNE RÉACTION EST INDÉPENDANT DU RÉACTIF !

### I.1.2 Vitesse de la réaction

#### Vitesse de formation ou de disparition d'une espèce

On définit la vitesse de formation  $v_f$  d'une espèce comme la variation de sa quantité de matière en un temps donné. Pour une espèce A, on a donc :

$$\mathcal{V}_{f,A} = \frac{dn_A}{dt}$$

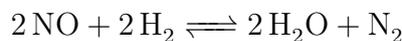
La vitesse de disparition  $v_d$  d'une espèce est l'opposée de sa vitesse de formation :

$$\mathcal{V}_{d,A} = -\frac{dn_A}{dt} = -\mathcal{V}_{f,A}$$

Les vitesses de formation et de disparition d'une espèce s'expriment en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ . Leur définition est indépendante des équations-bilan décrivant le système chimique.

### Vitesse d'une réaction

Considérons de nouveau la réaction du monoxyde d'azote sur le dihydrogène :



Les vitesses de formation de l'eau et du diazote sont données par :

$$\mathcal{V}_{f,\text{H}_2\text{O}} = \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \quad \text{et} \quad \mathcal{V}_{f,\text{N}_2} = \frac{dn_{\text{N}_2}}{dt}$$

Quand on produit 2 moles d'eau, on n'en produit qu'une seule de diazote :

$$dn_{\text{H}_2\text{O}} = 2dn_{\text{N}_2} \quad \text{d'où} \quad \mathcal{V}_{f,\text{H}_2\text{O}} = 2\mathcal{V}_{f,\text{N}_2}$$

La vitesse de formation d'un produit (ou réactif) est ainsi dépendante de la nature de ce produit. Elle n'est donc pas adaptée à la mesure de la vitesse de réaction. En revanche, nous avons vu que l'avancement d'une réaction est uniquement dépendant de l'équation-bilan de la réaction. On définit donc la vitesse de la réaction  $\mathcal{V}$  comme la variation de l'avancement en fonction du temps :

$$\mathcal{V} = \frac{d\xi}{dt}$$

La vitesse de réaction est reliée aux vitesses de formation ou disparition des composés impliqués dans la réaction, du fait de la relation entre l'avancement et les quantités de matières. En effet, puisque  $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$ , on a par dérivation par rapport au temps :

$$\mathcal{V} = \frac{\mathcal{V}_{f,i}}{\nu_i}$$

$\nu_i$  EST LE COEFFICIENT STÉCHIOMÉTRIQUE ALGÈBRIQUE ET EST DONC NÉGATIF POUR UN RÉACTIF ET POSITIF POUR UN PRODUIT !

### Vitesse volumique d'une réaction

La vitesse volumique d'une réaction est définie par :

$$v = \frac{\mathcal{V}}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{en } \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

En définissant l'avancement volumique  $x = \frac{\xi}{V}$ , on a également :

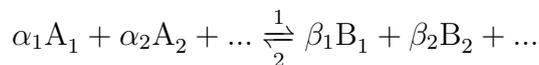
$$v = \frac{dx}{dt}$$

Dans le cas d'un système homogène et isochore, on peut écrire les égalités suivantes :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$$

où  $C_i$  représente la concentration de l'espèce  $R_i$ .

Dans le cas général d'une réaction chimique dont l'équation-bilan est :



on peut écrire :

$$v = -\frac{1}{\alpha_1} \frac{d[A_1]}{dt} = -\frac{1}{\alpha_2} \frac{d[A_2]}{dt} = \frac{1}{\beta_1} \frac{d[B_1]}{dt} = \frac{1}{\beta_2} \frac{d[B_2]}{dt}$$

### I.1.3 Ordre d'une réaction

#### Définition

Souvent, la vitesse volumique d'une réaction chimique dépend de la concentration des réactifs. Dans certains cas, il est possible d'écrire :

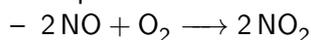
$$v = k [A_1]^p [A_2]^q \dots$$

On dit alors que la réaction admet un ordre. On définit :

- les ordres partiels :  $p$  pour  $A_1$  et  $q$  pour  $A_2$ . Ils n'ont *a priori* rien à voir avec les coefficients stœchiométriques.
- l'ordre global de la réaction, égal à la somme des ordres partiels ( $p + q$ ).

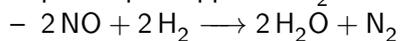
$k$  est appelée constante de vitesse de la réaction. C'est une grandeur caractéristique de la réaction et elle dépend de la température. Son unité dépend de l'ordre global de la réaction et peut être obtenue par analyse dimensionnelle. D'une façon générale, si l'ordre global de la réaction est  $\alpha$ , l'unité de  $k$  est  $(L.mol^{-1})^\alpha .s^{-1}$ .

Exemples :



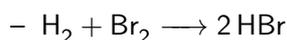
$$v = k [NO]^2 [O_2]$$

La réaction admet un ordre global de 3. L'ordre partiel par rapport à NO est 2, et l'ordre partiel par rapport à  $O_2$  est 1.



$$v = k [NO]^2 [H_2]$$

La réaction admet un ordre global de 3. L'ordre partiel par rapport à NO est 2, et l'ordre partiel par rapport à  $H_2$  est 1.

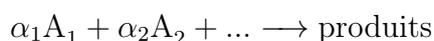


$$v = k \frac{[H_2][Br_2]^{3/2}}{k' [Br_2] + k'' [HBr]}$$

La réaction n'admet pas d'ordre.

#### Loi de Van't Hoff

Soit la réaction suivante :



Si la réaction admet un ordre et si les ordres partiels relatifs à chacun des réactifs sont égaux aux coefficients stœchiométriques ( $\forall i, q_i = \alpha_i$ ), alors on dit que la réaction suit la loi de Van't Hoff.

### Loi d'Arrhénius

Pour la plupart des réactions, une élévation de la température engendre une augmentation de la vitesse de la réaction. On observe ainsi fréquemment que la constante de vitesse d'une réaction qui admet un ordre suit une loi exponentielle, appelée loi empirique d'Arrhénius :

$$k(T) = \mathcal{A} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right)$$

$\mathcal{A}$  est appelé facteur pré-exponentiel et ne dépend pas de la température.  $\mathcal{E}_a$  est appelée énergie d'activation. Cette énergie correspond à la barrière d'énergie à franchir pour que les réactifs donnent les produits.  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). On peut également donner une formulation différentielle de la loi d'Arrhénius, qui tient compte du fait que le facteur pré-exponentiel ne dépend pas de la température :

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\mathcal{E}_a}{RT^2}$$

### Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant de la réaction, c'est-à-dire, si A est le réactif limitant :

$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$$

## I.2 Étude de quelques réactions d'ordre simple

Dans ce chapitre on considérera, sauf mention contraire (voir paragraphe I.2.4), une réaction dans laquelle un seul réactif donne lieu à la formation d'un ou plusieurs produits. Cette réaction admet un ordre partiel par rapport au réactif égal à  $p$ . Une telle réaction s'écrit schématiquement :



### I.2.1 Réaction d'ordre 0

Dans le cas où l'ordre partiel  $p$  est égal à 0, on a :

$$v = k [A]^0 = k = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \quad \Longrightarrow \quad d[A] = -\alpha k dt$$

L'intégration de cette équation différentielle donne :

$$[A] = -\alpha k t + [A]_0$$

Le temps de demi-réaction est donc :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \alpha k}$$

### I.2.2 Réaction d'ordre 1

Dans le cas où l'ordre partiel  $p$  est égal à 1, on a :

$$v = k [A] = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \quad \Longrightarrow \quad \frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k dt$$

L'intégration de cette équation différentielle donne :

$$\ln [A] = -\alpha k t + \ln [A]_0 \quad \text{ou} \quad [A] = [A]_0 e^{-\alpha k t}$$

Le temps de demi-réaction est donc :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$$

### I.2.3 Réaction d'ordre 2

Dans le cas où l'ordre partiel  $p$  est égal à 2, on a :

$$v = k [A]^2 = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \quad \Longrightarrow \quad \frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha k dt$$

L'intégration de cette équation différentielle donne :

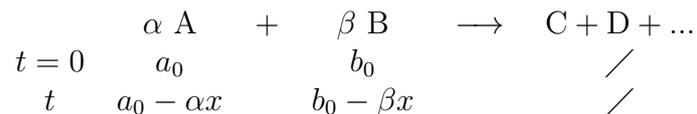
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t$$

Le temps de demi-réaction est donc :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$$

### I.2.4 Réaction d'ordre 1 par rapport à A et B

On se place maintenant dans le cas d'une réaction chimique avec deux réactifs A et B. L'ordre partiel par rapport à chacun de ces réactifs est égal à 1. Le tableau d'avancement (en concentrations) est le suivant :



$x$  est l'avancement volumique égal à  $\frac{\xi}{V}$  (voir I.1.2). La vitesse de réaction est donnée par :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = k [A] [B]$$

### Proportions stœchiométriques

Dans le cas de proportions initiales stœchiométriques, on a :  $a_0/b_0 = \alpha/\beta$ . Dans ce cas, on peut écrire :

$$\frac{a_0}{\alpha} - x = \frac{b_0}{\beta} - x \quad \text{d'où} \quad \frac{[A]}{\alpha} = \frac{[B]}{\beta}$$

La vitesse de réaction devient donc :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k [A] \left( \frac{\beta[A]}{\alpha} \right) = \frac{k\beta}{\alpha} [A]^2$$

On en déduit, pour l'espèce A :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k\beta [A]^2$$

Ceci est similaire à une réaction d'ordre 2 avec une constante de vitesse égale à  $\beta k$ , déjà traitée au paragraphe I.2.3. L'évolution de la concentration de l'espèce A est donc donnée par :

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \beta k t$$

De façon symétrique, on obtient pour B :

$$\frac{1}{[B]} = \frac{1}{[B]_0} + \alpha k t$$

### Proportions non stœchiométriques

Dans le cas général, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = \frac{dx}{dt} = k (a_0 - \alpha x) (b_0 - \beta x)$$

En séparant les variables ( $x$  à gauche et  $t$  à droite) :

$$\frac{dx}{(a_0 - \alpha x) (b_0 - \beta x)} = k dt$$

L'astuce consiste à rechercher deux constantes  $K_1$  et  $K_2$  telles que :

$$\frac{1}{(a_0 - \alpha x) (b_0 - \beta x)} = \frac{K_1}{(a_0 - \alpha x)} + \frac{K_2}{(b_0 - \beta x)}$$

Après développement et identification polynomiale, on obtient :

$$K_1 = \frac{\alpha}{\alpha b_0 - \beta a_0} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{\beta}{\alpha b_0 - \beta a_0}$$

L'équation différentielle peut donc s'écrire :

$$\frac{\alpha dx}{(a_0 - \alpha x)} - \frac{\beta dx}{(b_0 - \beta x)} = k (\alpha b_0 - \beta a_0) dt$$

qui s'intègre en :

$$\ln \left( \frac{b_0 - \beta x}{a_0 - \alpha x} \right) = k (\alpha b_0 - \beta a_0) t + C$$

$C$  est une constante qui est déterminée grâce aux conditions initiales. Pour  $t = 0$ , l'avancement de la réaction est nul :  $x = 0$ , et donc  $C = \ln (b_0/a_0)$ . En remplaçant  $C$  dans l'expression précédente, on obtient :

$$\ln \left( \frac{a_0(b_0 - \beta x)}{b_0(a_0 - \alpha x)} \right) = k (\alpha b_0 - \beta a_0) t$$

En réintroduisant les concentrations de A et B, on a finalement :

$$\ln \left( \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} \right) = k t (\alpha[B]_0 - \beta[A]_0)$$

## I.3 Détermination de l'ordre d'une réaction à partir de données expérimentales

### I.3.1 Méthodes physiques de suivi d'une réaction

#### Mesure de pression

Dans le cas d'un système dans lequel des réactifs et/ou produits sont présents en phase gazeuse, l'évolution de la pression permet de suivre la cinétique de la réaction. Dans le cas d'un système gazeux, la loi des gaz parfaits donne

$$P V = n_g R T$$

où  $P$  est la pression totale,  $V$  le volume,  $n_g$  la quantité de matière totale de gaz,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température. La quantité de gaz peut se décomposer selon :

$$n_g = \sum_{i, \text{gaz}} n_i = \sum_{i, \text{gaz}} (n_i^0 + \nu_i \xi) = n_g^0 + \xi \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i$$

En reportant cette expression dans la loi des gaz parfaits, on obtient :

$$P = \frac{n_g^0 R T}{V} + \xi \frac{R T \sum_i \nu_i}{V}$$

La vitesse de réaction est donc donnée par :

$$\mathcal{V} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dP}{dt} \frac{V}{R T \sum_i \nu_i}$$

On en déduit l'expression de la vitesse volumique de réaction :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{R T \sum_i \nu_i} \frac{dP}{dt}$$

### Mesure d'absorbance

L'absorbance d'une solution est sa capacité à absorber un flux lumineux. Un flux d'intensité  $I_0$  arrive sur l'échantillon, et on mesure l'intensité  $I$  du flux après l'échantillon (voir figure I.1).

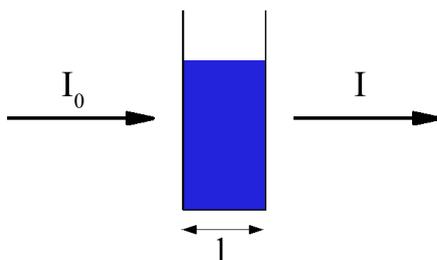


FIGURE I.1 – Mesure d'absorbance d'un échantillon

L'absorbance d'une solution varie en fonction de la concentration des différentes espèces présentes et de la longueur d'onde du flux lumineux. Elle est donnée par la loi de Biot :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \sum_i \varepsilon_i l C_i$$

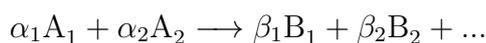
où  $\varepsilon_i$  est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce  $i$  (en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ),  $l$  est l'épaisseur de la cuve (typiquement  $l = 1\text{ cm}$ ), et  $C_i$  la concentration de l'espèce  $i$ . Le suivi de l'absorbance permet donc de suivre l'évolution des concentrations des espèces impliquées dans une réaction chimique.

### Mesure de conductance

La conductance d'une solution est sa capacité à conduire le courant. Elle dépend de la quantité d'ions présents et de leur nature. Dans le cas d'une réaction chimique dans laquelle des ions sont consommés ou formés, on peut donc suivre l'évolution de la réaction par une mesure de la conductance de la solution.

### I.3.2 Méthode de dégénérescence de l'ordre

On considère la réaction suivante :



On suppose que cette réaction suit un ordre et que la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$v = k [A_1]^p [A_2]^q$$

Si la quantité initiale de l'espèce  $A_1$  est très supérieure à celle de l'espèce  $A_2$  ( $[A_1]_0 \gg [A_2]_0$ ), alors sa quantité ne va quasiment pas varier tout au long de la réaction :  $[A_1] \simeq C^{\text{te}} \simeq [A_1]_0$ . On peut donc écrire la vitesse de réaction :

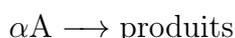
$$v \simeq k [A_1]_0^p [A_2]^q = k_{\text{app}} [A_2]^q$$

On est ainsi ramené à l'étude d'une réaction avec un seul réactif  $A_2$  avec un ordre partiel égal à  $q$  et une constante de vitesse apparente  $k_{app} = k [A_1]_0^p$ .

Application : pour une réaction donnée, choisit un réactif dont la quantité initiale sera bien inférieure à celle des autres. En utilisant la méthode de dégénérescence de l'ordre, on peut déterminer simplement l'ordre de la réaction par rapport à ce réactif. Puis on recommence la même opération en choisissant un autre réactif en défaut, et ainsi de suite.

### I.3.3 Méthode intégrale

On suppose une réaction du type :



À partir de la donnée de l'évolution de la concentration de l'espèce A en fonction du temps, comment peut-on trouver l'ordre de la réaction ? Le principe de cette méthode est de faire une hypothèse sur la valeur de cet ordre, puis de confronter cette hypothèse aux données expérimentales.

- Ordre 0 :  $[A] = [A]_0 - \alpha k t$  (voir paragraphe I.2.1)  
Si la réaction est d'ordre 0, alors la représentation  $[A] = f(t)$  doit être une droite de pente  $-\alpha k$  (figure I.2a).
- Ordre 1 :  $\ln [A] = \ln [A]_0 - \alpha k t$  (voir paragraphe I.2.2)  
Si la réaction est d'ordre 1, alors la représentation  $\ln [A] = f(t)$  doit être une droite de pente  $-\alpha k$  (figure I.2b).
- Ordre 2 :  $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t$  (voir paragraphe I.2.3)  
Si la réaction est d'ordre 2, alors la représentation  $\frac{1}{[A]} = f(t)$  doit être une droite de pente  $\alpha k$  (figure I.2c).

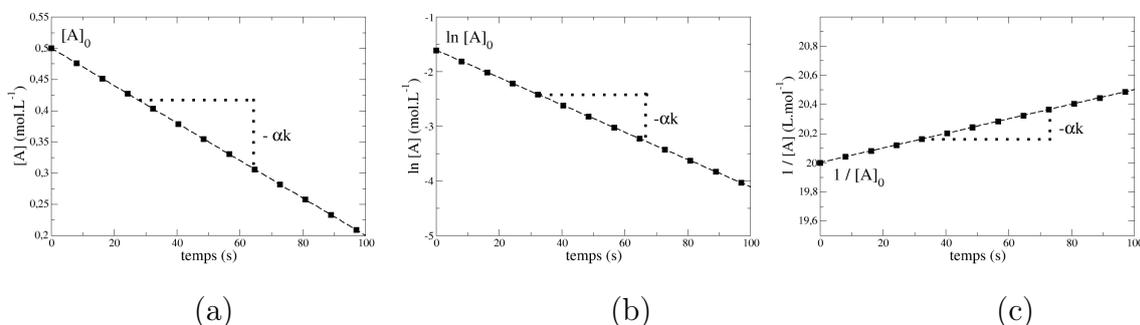


FIGURE I.2 – Méthode intégrale appliquée à différents cas. (a) réaction d'ordre 0 avec  $[A]_0 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $k = 0.003 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ; (b) réaction d'ordre 1 avec  $[A]_0 = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $k = 0.0025 \text{ s}^{-1}$ ; (c) réaction d'ordre 2 avec  $[A]_0 = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $k = 0.05 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

### I.3.4 Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction dépend de l'ordre de la réaction et de la concentration initiale en réactif  $[A]_0$  :

- Ordre 0 :  $t_{1/2} \propto [A_0]$
- Ordre 1 :  $t_{1/2}$  indépendant de  $[A_0]$
- Ordre 2 :  $t_{1/2} \propto 1/[A_0]$

Plus généralement, on peut montrer que le temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre  $p$  est proportionnel à  $[A]_0^{1-p}$ .

### I.3.5 Méthode différentielle et méthode des vitesses initiales

Par définition, la vitesse de disparition d'une espèce A est égale à la pente de la courbe d'évolution de  $[A]$  en fonction du temps (voir figure I.3) :  $v_{d,A} = -\frac{d[A]}{dt}$ . À partir de cette courbe, on peut donc mesurer  $v_{d,A}$  en fonction du temps  $t$  ou de la concentration  $[A]$ .

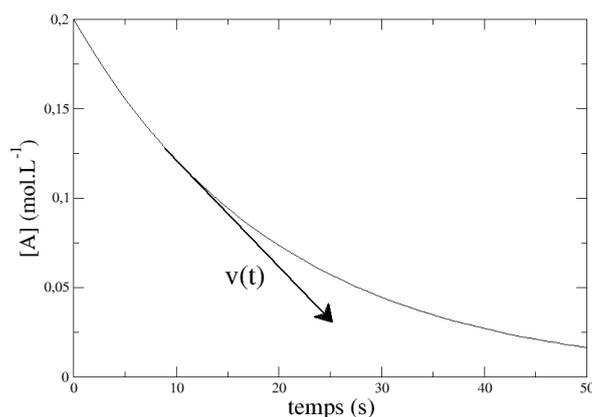


FIGURE I.3 – Évolution de la concentration d'une espèce A en fonction du temps

On suppose ici une réaction simple  $A \longrightarrow B$  qui admet un ordre  $p$  par rapport à A. La vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^p$$

ou encore, en passant au logarithme :

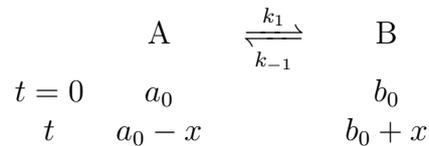
$$\ln v = \ln k + p \ln [A]$$

Il suffit donc de tracer  $\ln v = f(\ln [A])$ . On obtient une droite de pente  $p$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln k$ .

Une utilisation dérivée de cette méthode correspond à la méthode dite des vitesses initiales. Dans ce cas, on mesure la vitesse initiale de la réaction pour différentes concentrations initiales  $[A]_0$ . On peut alors tracer  $\ln v_0 = f(\ln [A]_0)$ . La pente donne l'ordre  $p$  et l'ordonnée à l'origine est  $\ln k$ .

## I.4 Étude de quelques réactions complexes

### I.4.1 Réactions opposées d'ordre 1



Les vitesses de chacune de ces réactions sont données par :

$$v_1 = k_1 [A] \quad \text{et} \quad v_{-1} = k_{-1} [B]$$

On peut également écrire les vitesses de formation de A et B selon :

$$v_{f,B} = \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_{-1} = -\frac{d[A]}{dt} = -v_{f,A}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -v_1 + v_{-1} = -k_1 [A] + k_{-1} [B]$$

Dans cette équation, il y a deux variables  $[A]$  et  $[B]$ . Pour la résoudre, on va se ramener à une seule variable, à savoir l'avancement volumique en remarquant que :

$$[A] = a_0 - x \quad \text{et} \quad [B] = b_0 + x$$

On obtient alors :

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d(a_0 - x)}{dt} = -\frac{dx}{dt} = -k_1 (a_0 - x) + k_{-1} (b_0 + x)$$

que l'on peut réduire sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = k_1 a_0 - k_{-1} b_0$$

Cette équation différentielle du premier ordre à second membre constant a pour solution générale<sup>1</sup> :

$$x = C e^{-(k_1+k_{-1})t} + \frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}}$$

$C$  est une constante qui est déterminée à l'aide des conditions initiales. Dans notre cas, pour  $t = 0$ , l'avancement  $x$  est nul, d'où :

$$C = -\frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}}$$

---

1. La solution d'une équation différentielle du premier ordre à second membre non nul est la somme de la solution de la même équation différentielle sans second membre et d'une solution particulière (de même type que le second membre).

L'avancement de la réaction est donc donné par :

$$x = \frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}} (1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t})$$

D'où on déduit les concentrations de A et B :

$$[A] = a_0 - x = \frac{k_{-1}(a_0 + b_0)}{k_1 + k_{-1}} + \frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

$$[B] = b_0 + x = \frac{k_1(a_0 + b_0)}{k_1 + k_{-1}} - \frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

L'évolution de ces concentrations est reportée sur la figure I.4, pour les valeurs de paramètres suivants :  $[A]_0 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[B]_0 = 0.02 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $k_1 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ;  $k_{-1} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

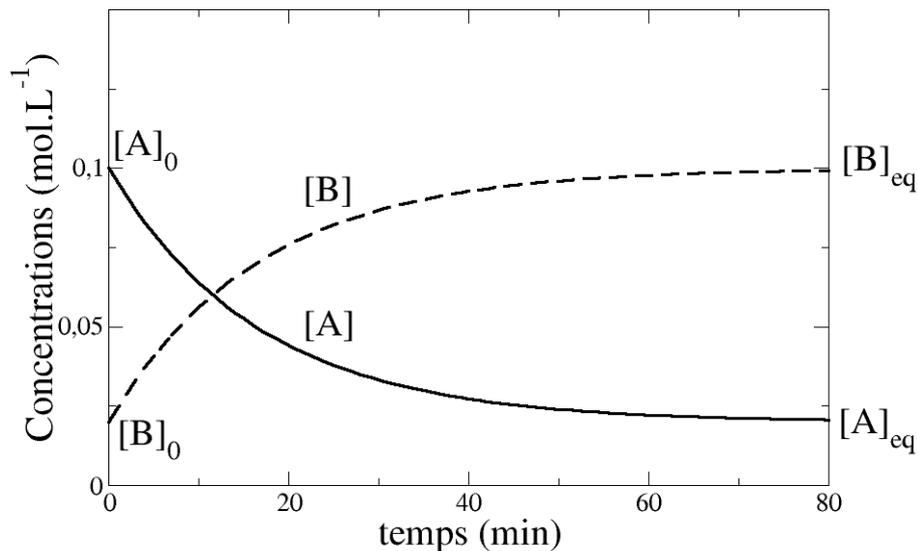


FIGURE I.4 – Évolution de la concentration des espèces A et B dans le cas de réactions opposées d'ordre 1.

Les concentrations de A et B évoluent jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre, qui correspond à un avancement maximum  $x_{eq}$  de la réaction. Lorsque cet état est atteint, on a donc :

$$\frac{dx}{dt} = 0 = -k_1 (a_0 - x_{eq}) + k_{-1} (b_0 + x_{eq})$$

On en déduit la valeur de  $x_{eq}$  :

$$x_{eq} = \frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_{-1} + k_1}$$

En reportant cette valeur dans les expressions de  $[A]$  et  $[B]$ , on a :

$$[A]_{eq} = a_0 - x_{eq} = \frac{k_{-1}(a_0 - b_0)}{k_1 + k_{-1}}$$

$$[B]_{eq} = b_0 + x_{eq} = \frac{k_1(a_0 - b_0)}{k_1 + k_{-1}}$$

On en déduit alors la valeur de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

On voit qu'il existe ici un lien entre la cinétique et la thermodynamique des réactions.

### I.4.2 Réactions concurrentes

On s'intéresse maintenant au cas de deux réactions d'ordre 1 par rapport à un unique réactif A suivant le schéma cinétique suivant :



Les vitesses de ces réactions s'écrivent :

$$v_1 = - \left( \frac{d[A]}{dt} \right)_1 = k_1 [A] = \frac{d[B]}{dt}$$

$$v_2 = - \left( \frac{d[A]}{dt} \right)_2 = k_2 [A] = \frac{d[C]}{dt}$$

L'espèce A étant consommée à la fois par la réaction (1) et la réaction (2), sa vitesse de disparition s'écrit :

$$v_{d,A} = - \frac{d[A]}{dt} = - \left( \frac{d[A]}{dt} \right)_1 - \left( \frac{d[A]}{dt} \right)_2 = (k_1 + k_2)[A]$$

On a donc un système de 3 équations :

$$\begin{cases} - \frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A] & (*) \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] & (**) \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2 [A] & (***) \end{cases}$$

L'équation (\*) se résout facilement pour donner :

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$$

En insérant l'expression de  $[A]$  dans (\*\*), on obtient :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

qui s'intègre pour donner :

$$[B] = -\frac{k_1 [A]_0}{k_1 + k_2} e^{-(k_1+k_2)t} + K_B$$

De même, on obtient pour C :

$$[C] = -\frac{k_2 [A]_0}{k_1 + k_2} e^{-(k_1+k_2)t} + K_C$$

Les constantes  $K_B$  et  $K_C$  sont obtenues à partir des conditions initiales.

### I.4.3 Réactions successives

On s'intéresse maintenant à une succession de réactions :



Pour simplifier la résolution, nous ferons différentes hypothèses :

- $[A]_0 \neq 0$
- $[B]_0 = [C]_0 = 0$
- Les deux réactions successives sont d'ordre 1

L'écriture des vitesses de disparition des trois espèces A, B, et C permet d'obtenir les 3 équations suivantes :

$$\begin{cases} -\frac{d[A]}{dt} = v_1 = k_1 [A] & (*) \\ \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 [A] - k_2 [B] & (**) \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] & (***) \end{cases}$$

L'équation (\*) se résout simplement pour donner :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

En injectant cette solution dans l'équation (\*\*), on obtient :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$$

La résolution de cette équation donne, en tenant compte de  $[B]_0 = 0$  :

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

On peut injecter cette solution dans l'équation (\*\*\*) pour obtenir :

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Plutôt que de résoudre cette équation, on peut noter, d'après la loi de conservation de la matière que, pour tout temps  $t$ , on a  $[A] + [B] + [C] = [A]_0$ . On en déduit :

$$[C] = [A]_0 \left( 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

L'évolution des concentrations des trois espèces est représentée sur la figure I.5 avec les paramètres suivants :  $[A]_0 = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[B]_0 = [C]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $k_1 = 0.01 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $k_2 = 0.02 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

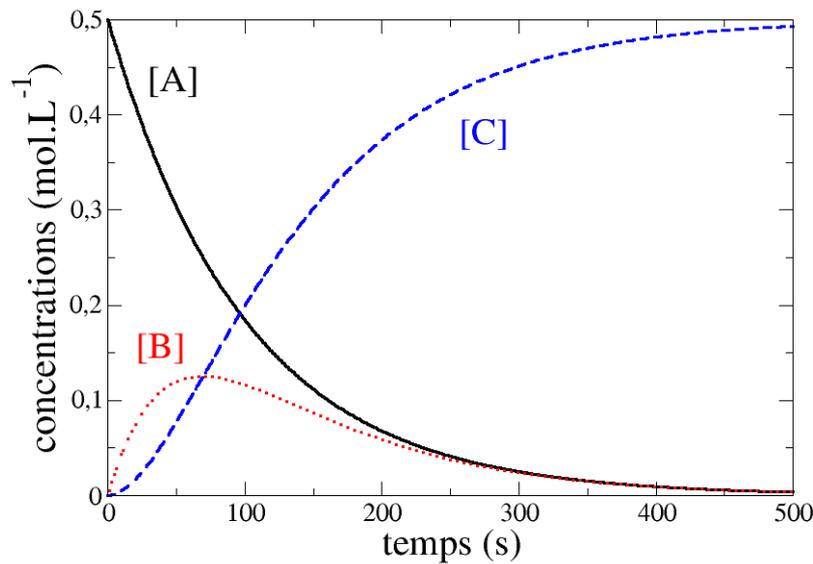


FIGURE I.5 – Évolution de la concentration des espèces A, B et C dans le cas de réactions successives d'ordre 1.

# Chapitre II

## Mécanismes réactionnels

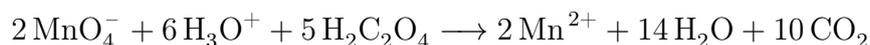
### Sommaire

---

<b>II.1 Les processus élémentaires . . . . .</b>	<b>20</b>
II.1.1 Définitions . . . . .	20
II.1.2 Propriétés . . . . .	20
II.1.3 Aspects énergétiques . . . . .	21
<b>II.2 Étude de mécanismes réactionnels . . . . .</b>	<b>21</b>
II.2.1 Notion d'intermédiaire réactionnel . . . . .	22
II.2.2 Résolution analytique des équations . . . . .	22
II.2.3 Approximations utilisées en cinétique . . . . .	23
<b>II.3 Mécanismes réactionnels . . . . .</b>	<b>24</b>
II.3.1 Mécanismes par stades . . . . .	24
II.3.2 Mécanismes en chaîne . . . . .	25
<b>II.4 Catalyse . . . . .</b>	<b>25</b>

---

L'équation-bilan d'une réaction chimique représente une vision macroscopique de la réaction. Elle ne représente pas forcément les événements qui se déroulent au niveau moléculaire. Considérons par exemple la réaction d'oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganates dont le bilan est :



Si cette équation-bilan reflétait la réalité microscopique, il faudrait qu'il y ait rencontre simultanée en un même endroit de 13 molécules pour réaliser la réaction ! En réalité, cette réaction chimique est décomposée en une succession de réactions chimiques impliquant un nombre réduit de molécules et dont le bilan total correspond à l'équation-bilan ci-dessus.

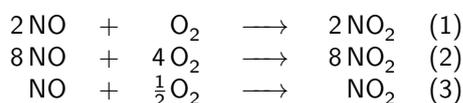
## II.1 Les processus élémentaires

### II.1.1 Définitions

Un acte élémentaire est une réaction se déroulant au niveau moléculaire en une seule étape, c'est-à-dire sans faire intervenir d'espèce chimique intermédiaire.

La molécularité d'un acte élémentaire est le nombre d'entités de réactifs impliqués dans cet acte. La molécularité est toujours inférieure à 3!<sup>1</sup>

1. Réaction du monoxyde d'azote sur le dioxygène :



Ces trois équations-bilan représentent un même bilan macroscopique (elles sont identiques à une constante multiplicatrice prêt). Seule la première cependant peut représenter un acte élémentaire, car tous les coefficients stœchiométriques sont entiers et minimaux.

2. Réaction monomoléculaire :  $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{OH}^\bullet$

3. Réaction bimoléculaire :  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$

4. Réaction trimoléculaire :  $\text{H}^\bullet + \text{Br}^\bullet + \text{M} \longrightarrow \text{HBr} + \text{M}^*$

### II.1.2 Propriétés

Tout acte élémentaire suit les lois de Van't Hoff et d'Arrhénius :

- Les ordres partiels par rapport aux réactifs sont égaux aux coefficients stœchiométriques
- La constante de vitesse varie avec la température selon :  $k(T) = \mathcal{A} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

LA RÉCIPROQUE N'EST PAS VRAI ! UNE RÉACTION QUI SUIT LES LOIS DE VAN'T HOFF ET D'ARRHÉNIUS N'EST PAS NÉCESSAIREMENT UN ACTE ÉLÉMENTAIRE !

1. Les réactions bimoléculaires sont les plus fréquentes, et les réactions trimoléculaires sont rares.

### II.1.3 Aspects énergétiques

Lors d'une réaction chimique, le système suit le chemin de moindre énergie pour passer des réactifs aux produits. L'évolution de l'énergie potentielle le long de ce chemin est schématisée sur la figure II.1.

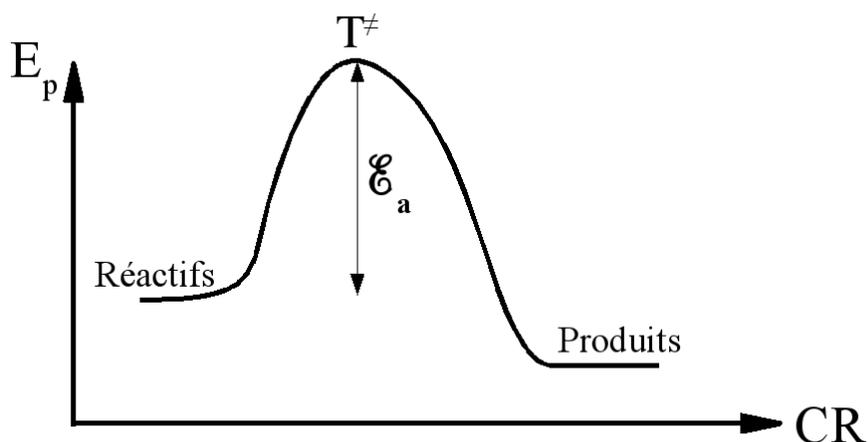


FIGURE II.1 – Diagramme d'énergie potentielle au cours d'une réaction chimique

On suit l'évolution du système selon une coordonnée appelée coordonnée réactionnelle notée CR. L'état  $T^\ddagger$  est appelé état de transition. Il correspond à l'état de plus haute énergie le long de la coordonnée réactionnelle. On retrouve sur ce schéma l'énergie d'activation  $\mathcal{E}_a$  déjà vue dans la loi d'Arrhénius et qui correspond à l'énergie que le système doit fournir pour passer d'un minimum d'énergie potentielle à l'autre :

$$\mathcal{E}_a = E(T^\ddagger) - E(\text{réactifs})$$

## II.2 Étude de mécanismes réactionnels

Dans le chapitre I, nous avons vu les concepts qui permettent de poser les équations mathématiques décrivant l'évolution d'une réaction admettant un ordre, donc a *fortiori* d'un acte élémentaire. Cependant, l'étude de l'évolution d'un système chimique en réaction met généralement en jeu plusieurs actes élémentaires. Une résolution analytique de l'ensemble de ces équations est ainsi rapidement impossible. Il convient donc de mettre en place des approximations qui permettront de contourner cette difficulté.

Nous prendrons comme exemple la succession de deux réactions chimiques, déjà étudiée au paragraphe I.4.3 pour décrire les principales approximations utilisées en cinétique chimique.



### II.2.1 Notion d'intermédiaire réactionnel

Le diagramme d'énergie potentielle schématique au cours de la succession de deux réactions est représenté sur la figure II.2. L'espèce B est bien une espèce stable mais elle a une durée de vie courte (les barrières à franchir pour passer de B à A ou C sont relativement faibles). B est appelé intermédiaire réactionnel (parfois noté IR). Les radicaux ou les carbocations sont des exemples courants d'intermédiaires réactionnels.

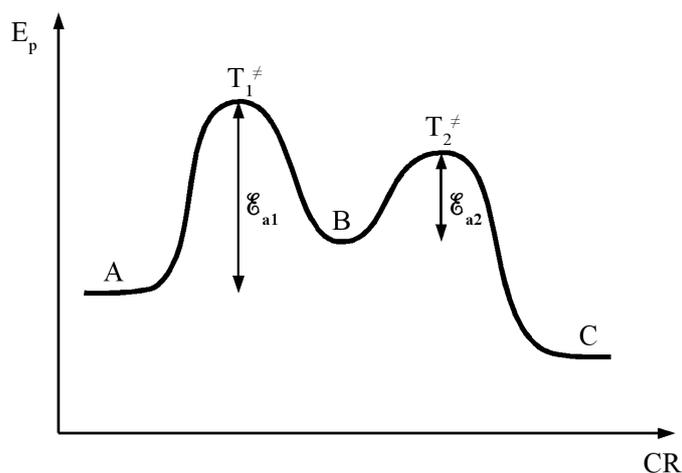
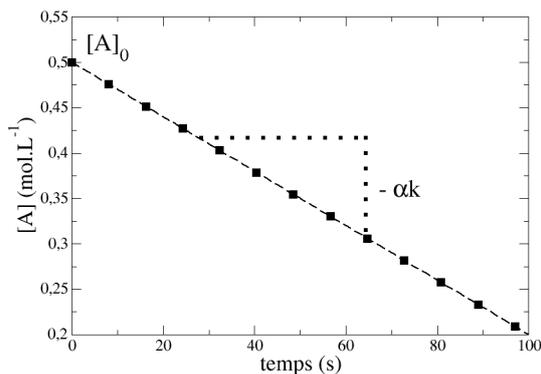


FIGURE II.2 – Diagramme d'énergie potentielle pour la succession de deux actes élémentaires

UN INTERMÉDIAIRE RÉACTIONNEL EST DIFFÉRENT D'UN ÉTAT DE TRANSITION EN EFFET, UN INTERMÉDIAIRE RÉACTIONNEL CORRESPOND À UN ÉTAT STABLE (MINIMUM LOCAL D'ÉNERGIE POTENTIELLE), ALORS QU'UN ÉTAT DE TRANSITION EST UN ÉTAT INSTABLE (MAXIMUM LOCAL D'ÉNERGIE POTENTIELLE).

### II.2.2 Résolution analytique des équations

La résolution analytique des équations cinétiques d'un système de deux réactions successives a été réalisé au paragraphe I.4.3. Les résultats sont résumés ci-dessous :



$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = [A]_0 \left( 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

### II.2.3 Approximations utilisées en cinétique

#### Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Deux cas limites peuvent être définis pour la succession de deux réactions, en fonction des valeurs relatives des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ .

- Premier cas :  $k_1 \gg k_2$

Dans ce cas, on peut simplifier l'expression pour la valeur de  $[C]$  qui devient :

$$[C] \simeq [A]_0 (1 - e^{-k_2 t})$$

La concentration de C ne dépend donc plus que de  $k_2$ , c'est-à-dire de la réaction possédant la constante de vitesse la plus faible. L'évolution des concentrations de A, B et C dans ce cas est représentée sur la figure II.3a. On voit dans un premier temps l'augmentation de  $[B]$  et la diminution de  $[A]$  tandis que  $[C]$  reste négligeable, jusqu'à ce que  $[B]$  atteigne un maximum. Puis dans un deuxième temps, il y a formation de C à partir de B.

- Second cas :  $k_1 \ll k_2$

Cette fois-ci, l'expression de la concentration de C se simplifie en :

$$[C] \simeq [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

La formation de  $[C]$  ne dépend que de  $k_1$ , à savoir de la réaction qui possède la constante de vitesse la plus faible. La figure II.3b présente l'évolution des concentrations des trois espèces au cours de la réaction. On remarque que la concentration de B est quasiment nulle tout au long de la réaction.

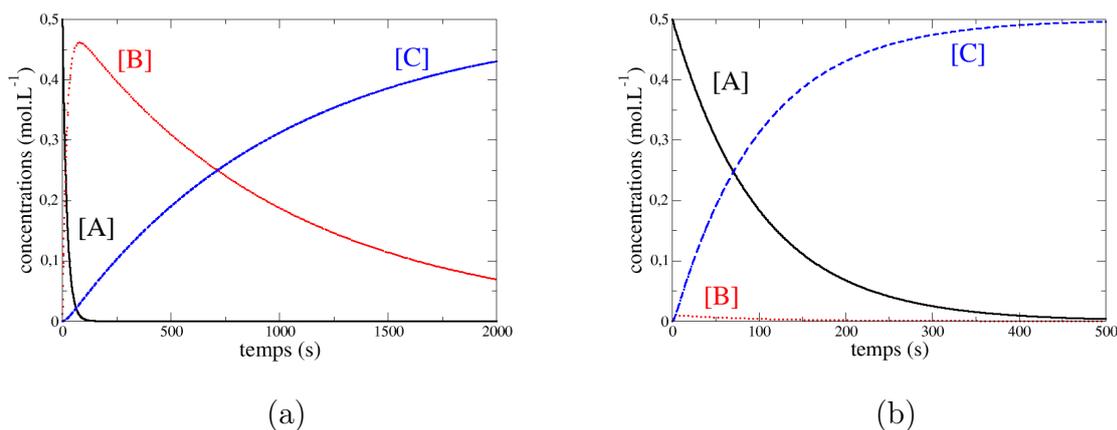


FIGURE II.3 – Cas limites pour la succession de deux actes moléculaires. (a)  $k_1 \gg k_2$ ; (b)  $k_2 \gg k_1$

Dans les deux cas, on a pu observer que la vitesse de formation de C dépend de la constante de vitesse la plus faible, ce qui permet de formuler l'approximation dite de l'étape cinétiquement déterminante (ECD) :

La vitesse de formation d'une espèce produite par une suite de réactions est déterminée par l'étape présentant la constante de vitesse la plus faible : cette étape est nommée étape cinétiquement déterminante et impose sa vitesse aux réactions suivantes.

### Approximation de l'état quasi-stationnaire

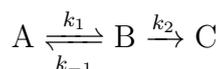
Nous venons de voir que, dans le cas où  $k_1 \ll k_2$ , la concentration de l'intermédiaire réactionnel B varie très peu au cours du temps, mis à part au début de la réaction. On peut traduire cette observation en termes mathématiques :  $d[B]/dt = 0$ . Ceci constitue l'approximation (ou hypothèse) de l'état quasi-stationnaire (AEQS ou HEQS) :

Soit un intermédiaire réactionnel I formé par une réaction de constante de vitesse  $k_f$  et consommé par un ensemble de processus de constantes de vitesse  $k_d$ . À condition qu'au moins une des constantes de vitesses  $k_d$  soit très supérieure à  $k_f$ , on peut considérer la vitesse de formation de I comme négligeable après une courte période. On peut donc écrire :

$$\frac{d[I]}{dt} = 0$$

### Hypothèse du pré-équilibre rapide

On considère la séquence de réactions suivante :



Si la constante de vitesse  $k_2$  est faible devant  $k_1$  et  $k_{-1}$ , alors le premier équilibre "réagit" instantanément à toute perturbation due à la seconde réaction. Ainsi, l'équilibre entre A et B est toujours établi (on peut écrire la constante d'équilibre). C'est ce qu'on appelle l'hypothèse de pré-équilibre rapide. On peut alors écrire à tout instant :

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

## II.3 Mécanismes réactionnels

Un mécanisme réactionnel est un enchaînement d'actes élémentaires qui représentent au niveau microscopique les différentes étapes d'une réaction.

### II.3.1 Mécanismes par stades

Un mécanisme par stades est constitué par une succession de processus élémentaires qui se déroulent successivement toujours dans le même ordre.

Exemple : mécanisme  $S_N1$

L'équation bilan d'une réaction  $S_N1$  est :  $R-X + OH^- \longrightarrow R-OH + X^-$

Elle est composée de deux étapes :

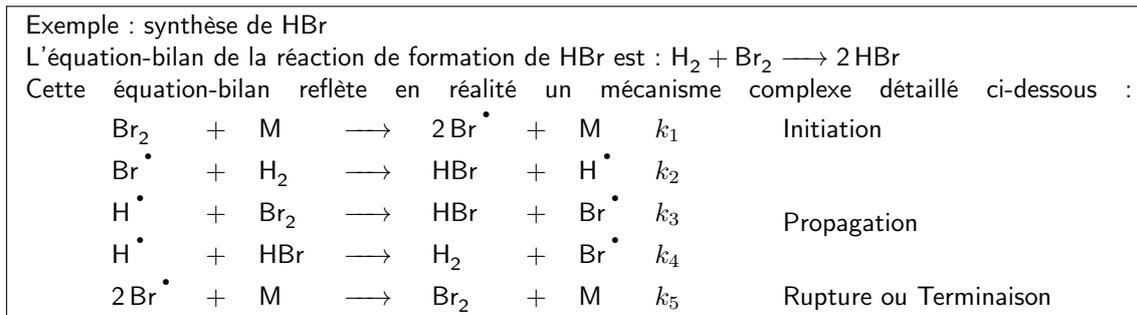
$$R-X \rightleftharpoons R^+ + X^- \quad (1)$$

$$R^+ + OH^- \longrightarrow R-OH \quad (2)$$

L'étude cinétique de cette réaction se fait en appliquant l'AEQS au carbocation  $R^+$ .

### II.3.2 Mécanismes en chaîne

Un mécanisme en chaîne est constitué d'une succession de processus élémentaires dont certains peuvent se répéter indépendamment du premier processus.



Les différentes étapes d'un mécanisme en chaîne sont les suivantes :

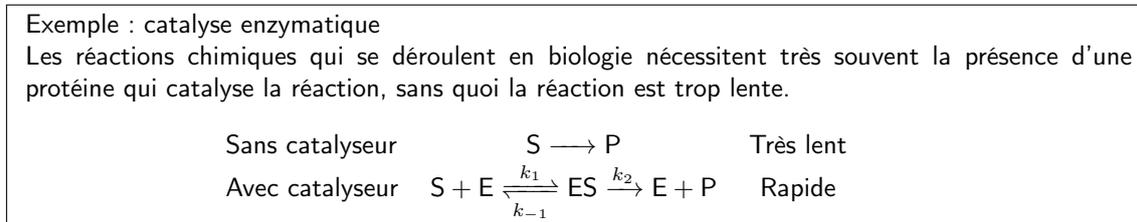
- Initiation : création d'un centre actif (ici  $\text{Br}^\cdot$ ).
- Propagation : séquence de réactions qui peuvent se répéter, aboutissant aux produits et à la régénération des centres actifs. Le bilan de cette séquence correspond au bilan global de la réaction.
- Rupture ou Terminaison : disparition des centres actifs.

La résolution de la cinétique des mécanismes en chaîne est réalisée en appliquant l'AEQS sur tous les centres actifs (ici  $\text{Br}^\cdot$  et  $\text{H}^\cdot$ ).

## II.4 Catalyse

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction possible, sans intervenir dans le bilan de la réaction.

L'ACTION D'UN CATALYSEUR NE MODIFIE PAS L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE DU SYSTÈME (LES QUANTITÉS FINALES DE RÉACTIFS ET PRODUITS) ! SON UNIQUE RÔLE EST D'ACCÉLÉRER LA RÉACTION.



Le principe de la catalyse est de modifier le chemin réactionnel pour passer des réactifs aux produits en abaissant les barrières d'énergie potentielle, qui limitent la vitesse des réactions. Au lieu de réaliser une réaction lente directe qui mène des réactifs aux produits, le catalyseur va introduire des étapes intermédiaires plus rapides. Une illustration de ce principe dans le cas de la catalyse enzymatique est donnée sur la figure II.4).

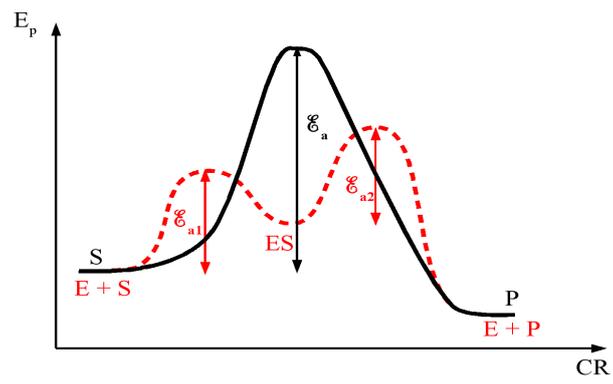


FIGURE II.4 – Modification du diagramme d'énergie potentielle lors d'une catalyse enzymatique

# Chapitre III

## Concepts de thermochimie

### Sommaire

---

<b>III.1 Définitions . . . . .</b>	<b>28</b>
<b>III.2 Système en réaction chimique . . . . .</b>	<b>29</b>
<b>III.3 États standards . . . . .</b>	<b>31</b>
III.3.1 État standard d'un constituant physico-chimique . . . . .	31
III.3.2 États standards de référence d'un élément chimique . . . . .	32
<b>III.4 Grandeurs molaires partielles . . . . .</b>	<b>33</b>
III.4.1 Corps purs : grandeurs molaires . . . . .	33
III.4.2 Grandeur molaire standard . . . . .	33
III.4.3 Mélange : grandeurs molaires partielles . . . . .	33

---

## III.1 Définitions

**Système** : ensemble de corps délimités par une surface fermée ou enveloppe. Ce qui n'appartient pas au système est le milieu extérieur

**Système fermé** : système n'échangeant avec le milieu extérieur que de l'énergie et de la chaleur, mais pas de matière

**Grandeurs d'état** : grandeurs dont les valeurs numériques déterminent l'état macroscopique du système. On distingue les variables (ou paramètres) d'état qui sont indépendantes, et les fonctions d'état, dont la valeur ne dépend que des variables d'état. Dans tout système homogène, il existe une relation mathématique qui relie les variables d'état, appelée équation d'état.

Le volume  $V$ , la pression  $P$ , et la température  $T$  sont des variables d'état  
 $PV = nRT$  est l'équation d'état du gaz parfait

**Fonction d'état** : fonction dont les variations ne dépendent que de l'état initial et de l'état final et pas du chemin suivi

**Variable extensive** : variable proportionnelle à la quantité de matière, définie pour l'ensemble du système

$n$  et  $V$  sont des grandeurs extensives

**Variable intensive** : variable indépendante de la quantité de matière, définie en chaque point du système

$P$  et  $T$  sont des grandeurs intensives

**Phase** : région de l'espace où toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace. Dans une phase, l'état physique est unique

**Constituant physico-chimique** : espèce chimique donnée **dans une phase donnée**

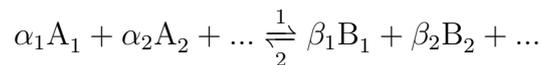
**Types de transformation** :

- Température  $T$  constante : isotherme
- Pression  $P$  constante : isobare
- Volume  $V$  constant : isochore
- Sans échange de chaleur : adiabatique

## III.2 Système en réaction chimique

### Équation-bilan

Une équation-bilan permet de décrire la réaction chimique. Elle sera notée par la suite de la façon suivante :



ou, de façon plus synthétique  $\sum_i \alpha_i A_i = \sum_j \beta_j B_j$

### Coefficients stœchiométriques

Dans l'équation ci-dessus, les espèces  $A_i$  sont nommées les réactifs, et les espèces  $B_j$  les produits. Les coefficients  $\alpha_i$  et  $\beta_j$  sont appelés coefficients stœchiométriques. Ils sont tous positifs. Pour former  $\beta_1$  moles de  $B_1$ , il est nécessaire de faire réagir  $\alpha_1$  moles de  $A_1$ ,  $\alpha_2$  moles de  $A_2$ , *etc.*

On définit également des coefficients stœchiométriques algébriques  $\nu_i$ , qui peuvent être négatifs. Ils dépendent du sens de la réaction chimique. Si on considère la réaction dans le sens direct, c'est-à-dire des réactifs  $A_i$  vers les produits  $B_j$  (sens 1), on a :

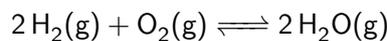
- $\nu_i = -\alpha_i$  pour les réactifs
- $\nu_j = \beta_j$  pour les produits.

À l'aide de cette notation, on peut réécrire l'équation-bilan de la réaction chimique sous une forme encore plus synthétique :

$$\sum_k \nu_k R_k = 0$$

où les  $\nu_k$  sont les coefficients stœchiométriques algébriques et où  $R_k$  représente soit un réactif  $A_k$ , soit un produit  $B_k$

Considérons la réaction suivante entre le monoxyde d'azote et le dihydrogène :

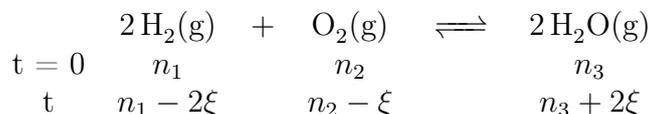


Il faut 2 moles de  $\text{NO}$  et 2 moles de  $\text{H}_2$  pour produire une mole de  $\text{N}_2$  et 2 moles de  $\text{H}_2\text{O}$ . Le coefficient stœchiométrique du monoxyde d'azote est  $\nu_{\text{NO}} = -2$ , celui de l'eau est  $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = +2$ .

### Avancement de la réaction

Dans l'exemple précédent, lorsqu'on consomme 2 moles de monoxyde d'azote  $\text{NO}$  par la réaction chimique, on consomme également 2 moles de dihydrogène  $\text{H}_2$  et on produit 2 moles d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et 1 mole de diazote  $\text{N}_2$ . Si on consomme maintenant  $2\xi$  moles de  $\text{NO}$ , par proportionnalité, on consomme  $2\xi$  moles de  $\text{H}_2$  et on produit  $2\xi$  moles de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\xi$  moles de  $\text{N}_2$ .

On obtient le tableau d'avancement suivant :



$\xi(t)$  est appelé avancement de la réaction à l'instant  $t$ , et il est défini par :

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i^0}{\nu_i} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \quad \text{ou} \quad n_i = n_i^0 + \nu_i \xi(t)$$

Lorsqu'on travaille à volume  $V$  constant, on définit également l'avancement volumique de la réaction  $x = \frac{\xi}{V}$ .

L'AVANCEMENT D'UNE RÉACTION EST INDÉPENDANT DU RÉACTIF !

### Taux d'avancement ou de conversion

Le taux d'avancement  $\tau_i$  est défini par rapport à un **réactif**  $A_i$ <sup>1</sup>. Il correspond au rapport entre la quantité de  $A_i$  ayant réagi et la quantité initiale de ce réactif.

$$\tau_i = \frac{\text{qntité de } A_i \text{ ayant réagi}}{\text{qntité initiale de } A_i} = \frac{n_i^0 - n_i(t)}{n_i^0}$$

On peut exprimer ce taux d'avancement en fonction de l'avancement de la réaction :

$$\tau_i = \frac{\alpha_i \xi}{n_i^0}$$

	$2 \text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$t = 0$	$n$		$n$		$\text{---}$
$t$	$n - 2\xi$		$n - \xi$		$3\xi$
$\tau_{\text{H}_2} = \tau = \frac{2\xi}{n}$	$n(1 - \tau)$		$n \left(1 - \frac{\tau}{2}\right)$		$\frac{3n\tau}{2}$

### Coefficient de dissociation

Le coefficient de dissociation est le rapport entre la quantité dissociée d'un réactif et sa quantité initiale. Il est égal au taux d'avancement dans le cas d'un réactif unique.

$$\alpha = \frac{\text{qntité dissocié}}{\text{qntité initiale}} = \tau \text{ pour un réactif unique}$$

	$3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$
$t = 0$	$n$		$\text{---}$		$\text{---}$
$t$	$n - 3\xi$		$2\xi$		$\xi$
$\alpha = \frac{3\xi}{n} = \tau$	$n(1 - \alpha)$		$\frac{2n\alpha}{3}$		$\frac{n\alpha}{3}$

1. Lorsqu'il n'y a pas d'indication, le taux d'avancement sera défini par rapport au réactif en défaut

## III.3 États standards

En thermodynamique, on ne sait calculer que des variations des fonctions d'état, qui sont définies à une constante additive près. Pour “fixer” cette constante, on définit des états standards qui servent de référence.

### III.3.1 État standard d'un constituant physico-chimique

#### Pression standard et température

La pression standard est égale à  $10^5$  Pa soit 1 bar<sup>1</sup>. Elle est fréquemment notée  $P^0$ .

Un état standard est défini à la pression standard.

IL EXISTE UN ÉTAT STANDARD POUR CHAQUE TEMPÉRATURE  $T$  !

#### Définitions

##### Gaz quelconque :

L'état standard d'un gaz quelconque (pur ou en mélange) est l'état du même gaz supposé parfait pris à la même température et sous la pression  $P^0$ .

##### Constituant en phase condensée :

L'état standard d'un constituant en phase condensée (liquide, solide, pur ou en mélange) est l'état du même constituant pur dans le même état physique à la même température et sous la pression  $P^0$ .

##### Constituant en solution aqueuse :

L'état standard d'un constituant en solution aqueuse est un état hypothétique du constituant (appelé soluté) à la concentration standard  $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  sous la pression  $P^0$ , les interactions entre particules du soluté étant nulles comme à dilution infinie.

##### Système chimique standard :

Système fictif dans lequel chaque constituant est dans son état standard (c'est-à-dire pur, sous la pression  $P^0$  et dans l'état physique adéquat) à la température  $T$ .

##### Réaction standard :

Réaction isotherme dans laquelle les réactifs sont pris isolément dans leur état standard à la température  $T$  et donnant, selon la stœchiométrie de la réaction, les produits isolés dans leur état standard à la température  $T$ .

---

1. La pression standard est différente de la pression normale qui vaut 1 atmosphère soit  $1,013 \cdot 10^5$  Pa

		CO(g) + $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> (g) $\rightleftharpoons$ CO <sub>2</sub> (g) 800 °C, 10 bar			
syst réel	EI	$n_1^0$	$n_2^0$	$n_3^0$	$P_i = \frac{n_i}{n_{tot}} P = x_i P$
	EF	$n_1^f$	$n_2^f$	$n_3^f$	
réaction standard	EI	1	1/2	0	
	EF	0	0	1	
syst standard	EI	1 mol de CO(g) à l'état pur sous $P_{CO} = P^0$ à 800 °C $\frac{1}{2}$ mol de O <sub>2</sub> (g) à l'état pur sous $P_{O_2} = P^0$ à 800 °C			
	EF	1 mol de CO <sub>2</sub> (g) à l'état pur sous $P_{CO_2} = P^0$ à 800 °C			

### III.3.2 États standards de référence d'un élément chimique

#### Définitions

L'état standard de référence d'un élément chimique à une certaine température  $T$  est l'état standard du corps pur simple de cet élément le plus stable et dans l'état physique le plus stable à cette même température.

IL EXISTE UN ÉTAT DE RÉFÉRENCE POUR CHAQUE TEMPÉRATURE !

#### Exemples

chlore à 25 °C	→	Cl <sub>2</sub> (g) à 25 °C sous $P^0$
iode à 25 °C	→	I <sub>2</sub> (s) à 25 °C sous $P^0$
fer à 25 °C	→	Fe <sub>α</sub> (s) à 25 °C sous $P^0$
fer à 1000 °C	→	Fe <sub>γ</sub> (s) à 1000 °C sous $P^0$ <sup>a</sup>
fer à 1550 °C	→	Fe(l) à 1550 °C sous $P^0$ <sup>b</sup>

<sup>a</sup>. Fe<sub>α</sub> et Fe<sub>γ</sub> sont deux structures cristallines différentes du fer  
<sup>b</sup>. La température de fusion du fer est  $T_{fus} = 1536$  °C

#### Exceptions

Un nombre limité d'éléments chimiques possèdent un état standard qui déroge à la définition donnée plus haut :

- H, N, O, F, et Cl : l'état standard est toujours le gaz X<sub>2</sub>(g) à toute température
- C : l'état standard du carbone est toujours le carbone graphite à toute température

## III.4 Grandeurs molaires partielles

### III.4.1 Corps purs : grandeurs molaires

On considère un corps pur et  $Z$  une grandeur extensive qui le caractérise (le volume ou l'énergie interne par exemple). La traduction mathématique de l'extensivité de  $Z$  est :

$$Z(n, T, P) = nZ_m(T, P)$$

$Z_m(T, P)$  est appelée grandeur molaire de  $Z$  et représente la valeur de  $Z$  pour une mole du corps pur à la température  $T$  et sous la pression  $P$ . Sous forme mathématique, on écrit :

$$Z_m(T, P) = \left( \frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{P, T}$$

UNE GRANDEUR MOLAIRE D'UN CORPS PUR NE DÉPEND PAS DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRE  $n$  !

L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit  $PV = nRT$  soit  $V = \frac{nRT}{P}$ . Par dérivation de cette expression par rapport à la quantité de matière  $n$ , on obtient le volume molaire partiel :

$$V_m = \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P, T} = \frac{RT}{P}$$

### III.4.2 Grandeur molaire standard

Une grandeur molaire standard est une grandeur molaire pour un constituant pur sous la pression standard  $P^0$ . Elle ne dépend que de la température et est notée  $Z_m^0(T)$ .

Le volume molaire partiel standard pour un gaz parfait est (quel que soit le gaz) :

$$V_m^0(T) = \frac{RT}{P^0}$$

À 0 °C, il vaut  $V_m^0(273 \text{ K}) \simeq 22,7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

À 25 °C, il vaut  $V_m^0(298 \text{ K}) \simeq 24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### III.4.3 Mélange : grandeurs molaires partielles

#### Définition

On considère maintenant un mélange. La valeur de  $Z$  qui caractérise l'état du système dépend de la température, de la pression et de la composition du mélange (les quantités de matière des différents constituants) :  $Z(P, T, n_j)$ . La grandeur molaire partielle par rapport au composé  $i$  associée à  $Z$  est définie par :

$$Z_{m,i}(P, T, n_j) = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_k \neq n_i}$$

**Lien entre grandeur extensive et grandeurs molaires partielles**

La traduction mathématique de l'extensivité de  $Z$  s'écrit :

$$Z(T, P, \dots, \lambda n_i, \dots) = \lambda Z(T, P, \dots, n_i, \dots)$$

En langage mathématique, on dit que  $Z$  est une fonction homogène de degré 1 des variables  $n_i$ . En dérivant l'expression précédente par rapport à  $\lambda$ , on obtient :

$$Z(T, P, \dots, n_i, \dots) = \sum_i \left( \frac{\partial Z(T, P, \dots, \lambda n_i, \dots)}{\partial (\lambda n_i)} \right)_{P,T} \cdot \left( \frac{\partial (\lambda n_i)}{\partial \lambda} \right)_{P,T} = \sum_i n_i \left( \frac{\partial Z}{\partial (\lambda n_i)} \right)_{P,T}$$

En particulier, pour  $\lambda = 1$ , on a :

$$Z(T, P, \dots, n_i, \dots) = \sum_i n_i \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P,T, n_j \neq n_i} = \sum_i n_i Z_{m,i}$$

1. Volume molaire partiel dans un mélange de gaz parfaits

L'équation des gaz parfaits s'écrit dans ce cas :

$$PV = \left( \sum_i n_i \right) RT \quad \text{soit} \quad V = \sum_i n_i \left( \frac{RT}{P} \right)$$

Par dérivation par rapport à  $n_i$ , on obtient le volume molaire partiel :

$$V_{m,i} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T, n_j} = \frac{RT}{P}$$

2. Volume molaire partiel en phase condensée

Lorsqu'on mélange un volume  $V_1$  d'eau ( $n_1$  moles) avec un volume  $V_2$  d'éthanol ( $n_2$  moles), on obtient un volume  $V$  de mélange. Pour chacun des liquides purs, on peut écrire :

$$V_1 = n_1 V_e^* \quad \text{et} \quad V_2 = n_2 V_a^*$$

où  $V_e^*$  et  $V_a^*$  sont les volumes molaires de l'eau pure et de l'éthanol pur. Pour le mélange on peut écrire :

$$V = n_1 V_e + n_2 V_a$$

où  $V_e^*$  et  $V_a^*$  sont les volumes molaires de l'eau et de l'éthanol dans le mélange. Expérimentalement, on note que  $V < V_1 + V_2$ , ce qui montre que les volumes molaires de l'eau et de l'éthanol dans le mélange sont différents des mêmes volumes molaires dans les liquides purs.

# Chapitre IV

## Thermochimie du 1<sup>er</sup> principe

### Sommaire

---

<b>IV.1 Le premier principe</b> . . . . .	<b>36</b>
IV.1.1 Énoncé du premier principe . . . . .	36
IV.1.2 Expression du travail . . . . .	37
IV.1.3 Applications du 1 <sup>er</sup> principe . . . . .	38
<b>IV.2 Grandeurs de réaction</b> . . . . .	<b>40</b>
IV.2.1 Définition et propriétés . . . . .	40
IV.2.2 Grandeurs standards de réaction . . . . .	41
IV.2.3 Chaleurs de réaction . . . . .	41
IV.2.4 Variation de l'enthalpie standard de réaction avec la température . . . . .	43
IV.2.5 Loi de Hess . . . . .	44
<b>IV.3 Structure et thermochimie</b> . . . . .	<b>44</b>
IV.3.1 Grandeurs standards de formation . . . . .	44
IV.3.2 Propriétés . . . . .	45
IV.3.3 Énergies de liaisons . . . . .	45
IV.3.4 Liaisons ioniques . . . . .	46
<b>IV.4 Système en transformation adiabatique</b> . . . . .	<b>46</b>
IV.4.1 Contexte et problématique . . . . .	46
IV.4.2 Principe . . . . .	47
IV.4.3 Température de flamme (pression constante) . . . . .	47
IV.4.4 Température d'explosion (volume constant) . . . . .	48
IV.4.5 Remarque . . . . .	48

---

## IV.1 Le premier principe

### IV.1.1 Énoncé du premier principe

#### Énoncé

L'énoncé du premier principe de la thermodynamique contient deux parties :

1. Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive dite énergie interne, qui sera notée  $U$ .
2. Lors de l'évolution d'un système fermé entre deux états 1 et 2, la variation d'énergie interne est la somme du travail  $W$  et du transfert d'énergie thermique  $Q$  (aussi appelé chaleur) reçus du milieu extérieur :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

que l'on peut aussi écrire sous forme différentielle :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

#### Conventions algébriques

Lors d'un échange avec le milieu extérieur, le système peut donner ou recevoir un travail ou de l'énergie thermique. Il convient donc de se doter d'une convention afin de distinguer ces deux cas de figure. Par convention, lorsque le système reçoit, la quantité est comptée positivement pour le système.

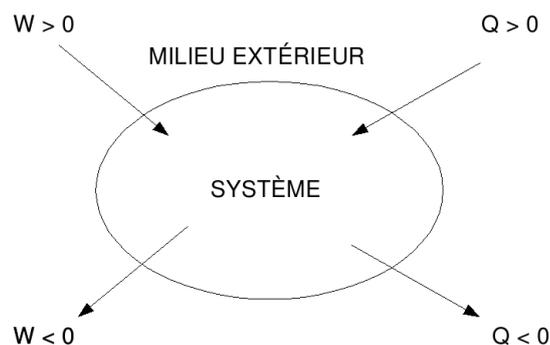


FIGURE IV.1 – Conventions de transfert entre le système et le milieu extérieur.

Les différents cas de figure décrits sur la figure IV.1 sont les suivants :

- $Q > 0$  : la chaleur pénètre dans le système (réactions endothermiques).
- $Q < 0$  : le système cède de la chaleur au milieu extérieur (réactions exothermiques).
- $W > 0$  : le système reçoit un travail de la part du milieu extérieur (système récepteur).
- $W < 0$  : le système fournit un travail (système moteur).

### Remarques

- Le travail  $W$  et le transfert de chaleur  $Q$  ne sont pas des fonctions d'état (leur valeur dépend du chemin suivi lors de la transformation), mais  $U$  est une fonction d'état. C'est pourquoi dans la forme différentielle, on utilise l'opérateur  $d$  pour l'énergie interne et l'opérateur  $\delta$  pour le travail et le transfert de chaleur
- Pour un système isolé, l'énergie interne est constante :  $\Delta U = 0$ . Ceci est notamment vrai pour l'univers<sup>1</sup>.

### IV.1.2 Expression du travail

Le travail reçu ou cédé par un système peut prendre de nombreuses formes : travail mécanique, électrique, *etc.* Nous allons ici obtenir l'expression du travail dû aux forces de pression.

On considère un système en équilibre avec un milieu extérieur à la pression  $P_{ext}$  par l'intermédiaire d'un piston de surface  $S$ , comme représenté sur la figure IV.2. La force exercée par le milieu extérieur est :

$$F_P = P_{ext} S$$

Le travail de cette force pour un déplacement infinitésimal du piston de  $dx$  est donc :

$$\delta W_P = P_{ext} S dx = -P_{ext} dV$$

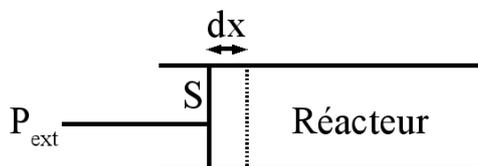


FIGURE IV.2 – Réacteur en équilibre avec le milieu extérieur soumis à des forces de pression

Dans le cas d'un système constamment en équilibre avec le milieu extérieur (cas d'une transformation réversible), on a égalité des pressions externe et du système :

$$P_{ext} = P_{int} = P$$

On peut donc souvent écrire le travail des forces de pression selon :

$$\delta W_P = -P dV$$

DANS LA SUITE DE CE COURS, LE SEUL TRAVAIL REÇU PAR LE SYSTÈME SERA LE TRAVAIL DÛ AUX FORCES DE PRESSION. DE PLUS, ON SE PLACERA DANS LE CAS D'UN ÉQUILIBRE MÉCANIQUE ET ON AURA DONC TOUJOURS  $P = P_{ext}$ .

1. Le premier principe est donc un principe de conservation, contrairement au second principe qui est un principe d'évolution

### IV.1.3 Applications du 1<sup>er</sup> principe

#### Système isochore (volume constant)

Si le volume est constant ( $dV = 0$ ), le travail des forces de pression est nul :  $W_P = 0$ . Le premier principe appliqué à ce système donne :

$$\Delta U = W + Q_V = Q_V$$

La variation d'énergie interne est égale au transfert d'énergie thermique dans le cas d'une transformation isochore.

#### Système isobare (pression constante)

Le premier principe appliqué à un système isobare donne :

$$\Delta U = W + Q_P = Q_P - P_{ext} \Delta V$$

En isolant le terme de transfert de chaleur et en utilisant le fait que la pression extérieure est constante et égale à la pression du système :

$$Q_P = \Delta U + P_{ext} \Delta V = \Delta (U + P_{ext} V) = \Delta (U + P V)$$

On définit la fonction enthalpie, qui est également une fonction d'état par :

$$H = U + P V$$

On a donc, dans le cas d'un système isobare :

$$\Delta H = Q_P$$

#### Capacités calorifiques

$U$  et  $H$  sont des fonctions d'état. Elles ne dépendent que des variables d'état du système  $T$ ,  $P$ ,  $V$ , et des quantités de matière des  $N$  constituants, soit  $N + 3$  variables. Dans le cas d'un système homogène fermé sans réaction chimique, on sait que :

- il existe une relation entre  $P$ ,  $V$ ,  $T$ , et les  $n_i$  appelée équation d'état.
- les  $N$  quantités de matière sont des constantes.

Pour connaître l'état du système, il suffit donc de ne fournir que 2 variables parmi  $P$ ,  $V$ , et  $T$ . L'énergie interne et l'enthalpie peuvent donc s'exprimer en fonction de deux variables uniquement. Par exemple, on peut écrire  $U(V, T)$  ou  $U(P, T)$ . Pour l'énergie interne, on préférera utiliser  $V$  et  $T$ , tandis que pour  $H$ , on préférera utiliser  $P$  et  $T$ .

De plus, les fonctions d'état sont des différentielles totale exacte, ce qui signifie qu'on a <sup>1</sup> :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

---

1. Si on choisit d'exprimer  $U$  en fonction de  $T$  et  $P$ , on peut écrire :  $dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP$

On appelle capacité calorifique à volume constant la dérivée partielle de  $U$  par rapport à la température à volume fixé :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Si on travaille à volume constant, sachant qu'on a alors  $dU = \delta Q$ , on obtient :

$$\delta Q_V = dU = C_V dT$$

$C_V$  correspond donc à la quantité d'énergie qu'il faut fournir pour élever la température du système de 1K à **volume constant**.

Symétriquement, avec l'enthalpie exprimée en fonction de  $T$  et  $P$ , on a :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$C_P$  est la capacité calorifique à pression constante. Lorsqu'on travaille à pression constante, la variation d'enthalpie est égale à la chaleur échangée avec le milieu extérieur et on a donc :

$$\delta Q_P = dH = C_P dT$$

$C_P$  correspond donc à la quantité d'énergie qu'il faut fournir pour élever la température du système de 1K à **pression constante**.

### Cas particulier d'un corps pur monophasé

Dans le cas d'un corps pur monophasé, on définit les capacités calorifiques molaires à pression et volume constants, qui sont égales aux capacités calorifiques pour une mole de composé. On les note  $C_{V,m}$  et  $C_{P,m}$ .

#### – Gaz parfait :

L'énergie interne  $U$  et l'enthalpie  $H$  ne dépendent que de la température  $T$ <sup>1</sup>, donc pour toute transformation, on a :

$$dU = n C_{V,m} dT \quad \text{et} \quad dH = n C_{P,m} dT$$

Les capacités calorifiques molaires d'un gaz parfait sont reliées par la relation de Mayer :

$$C_{P,m} - C_{V,m} = R$$

#### – Solide ou liquide :

L'influence d'une variation de volume ou de pression est le plus souvent négligeable. On peut donc fréquemment écrire :

$$dU = n C_{V,m} dT \quad \text{et} \quad dH = n C_{P,m} dT$$

#### – Bilan :

Dans la majorité des cas, on peut écrire, avec une bonne approximation :

$$dU = n C_{V,m} dT$$

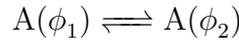
$$dH = n C_{P,m} dT$$

---

1. Plus précisément, pour un gaz monoatomique, on a  $U = \frac{3}{2}RT$  et  $H = \frac{5}{2}RT$  et pour un gaz diatomique, on a  $U = \frac{5}{2}RT$  et  $H = \frac{7}{2}RT$

### Changement de phase

On considère le changement de phase d'un constituant chimique suivant l'équation :



On définit la chaleur latente molaire de changement de phase  $L_m$  comme l'énergie thermique nécessaire pour transformer une mole de corps pur à température et pression fixées de l'état physique  $\phi_1$  à l'état physique  $\phi_2$  par :

$$L_m^{1 \rightarrow 2} = Q_P = H_m^2 - H_m^1$$

## IV.2 Grandeurs de réaction

### IV.2.1 Définition et propriétés

#### Définition

On considère un système en réaction chimique et une grandeur extensive  $Z(P, T, n_i)$  associée à ce système. Les quantités de matière étant relié par l'évolution de la réaction, on peut remplacer les variables  $n_i$  par l'unique variable avancement de la réaction  $\xi$  :  $Z(P, T, \xi)$ .

La grandeur de réaction associée à  $Z$  est définie par  $\Delta_r Z(T, P, \xi) = \left( \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{P, T}$

#### Différence entre $\Delta$ et $\Delta_r$

$\Delta Z$  correspond à une variation et a la dimension de la grandeur  $Z$ .

$\Delta_r Z$  correspond à une différentielle par rapport à l'avancement  $\xi$  et a donc la dimension  $Z \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Lien entre $\Delta Z$ et $\Delta_r Z$

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1 = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r Z d\xi$$

#### Lien avec les grandeurs molaires partielles

Considérons une grandeur d'état extensive  $Z$  ( $U, H, V, \dots$ ). Celle-ci dépend de la pression, de la température, et des quantités de matières :  $Z(P, T, n_i)$ . Les différentielles des grandeurs d'état sont des différentielles totales exactes, c'est-à-dire qu'on a :

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} dn_i$$

En introduisant les grandeurs molaires partielles, on obtient :

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_i Z_{m,i} dn_i$$

Dans le cas d'un système fermé en réaction chimique, l'avancement de la réaction est relié à la variation de la quantité de matière de  $i$  selon :

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

On peut alors réécrire la différentielle de  $Z$  :

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left( \sum_i \nu_i Z_{m,i} \right) d\xi$$

Or, par définition, la grandeur de réaction associée à  $Z$  est :

$$\Delta_r Z = \left( \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{P,T}$$

On a donc, par identification avec le coefficient en  $d\xi$  dans la différentielle :

$$\Delta_r Z = \sum_i \nu_i Z_{m,i}$$

On peut calculer les énergie interne et enthalpie molaire de réaction à l'aide respectivement de la valeur des énergies internes molaires partielles et enthalpies molaires partielles selon :

$$\Delta_r U = \sum_i \nu_i U_{m,i} \quad \text{et} \quad \Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i}$$

## IV.2.2 Grandeurs standards de réaction

Lorsqu'on s'intéresse à une réaction standard, c'est-à-dire une réaction dans laquelle tous les constituants sont dans leur état standard, les grandeurs molaires partielles  $Z_{m,i}$  sont remplacées par les grandeurs molaires partielles standards  $Z_{m,i}^0$ . On définit alors la grandeur standard de réaction  $\Delta_r Z^0$  :

$$\Delta_r Z^0 = \sum_i \nu_i Z_{m,i}^0(T)$$

LA GRANDEUR STANDARD DE RÉACTION  $\Delta_r Z^0$  NE DÉPEND QUE DE LA TEMPÉRATURE !

## IV.2.3 Chaleurs de réaction

### Pression constante

À pression constante, on a vu au paragraphe IV.1.3 la relation liant le transfert de chaleur et la différence d'enthalpie :

$$\Delta H = Q_P = \int_0^\xi \Delta_r H d\xi$$

$\Delta_r H$  est fonction de la pression  $P$ , de la température  $T$  et de l'avancement  $\xi$ . Néanmoins, on peut généralement écrire :

$$\Delta_r H^0 \simeq \Delta_r H$$

L'enthalpie standard de réaction ne dépendant que de la température (pas de la pression ni de l'avancement), on obtient alors :

$$Q_P = \Delta H \simeq \int_0^\xi \Delta_r H^0 d\xi = \xi \Delta_r H^0$$

### Volume constant

De même que pour l'enthalpie, on peut souvent écrire pour l'énergie interne :

$$\Delta_r U^0 \simeq \Delta_r U$$

Les énergies internes molaires dépendant peu de la pression et du volume, on admet que :

$$Q_V = \Delta U \simeq \xi \Delta_r U^0$$

### Lien entre $Q_P$ et $Q_V$

Par définition de l'enthalpie on a, à la pression standard  $P^0$  :

$$H_m^0 = U_m^0 + P^0 V_m$$

Pour un gaz parfait,  $V_m = \frac{RT}{P}$ , donc  $H_m^0 = U_m^0 + RT$ . Pour les phases condensées, le terme  $P^0 V_m$  est négligeable devant  $U_m^0$ , donc on peut écrire  $H_m^0 \simeq U_m^0$ .

Le développement de l'enthalpie standard de réaction donne alors :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i H_{m,i}^0 = \sum_{i,cond} \nu_i U_{m,i}^0 + \sum_{i,gaz} \nu_{i,gaz} (U_{m,i}^0 + RT)$$

En regroupant les termes d'énergie interne, on obtient :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \sum_{i,gaz} \nu_{i,gaz} RT$$

En posant  $\Delta \nu_{gaz} = \sum_{i,gaz} \nu_{i,gaz}$ , on a :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \Delta \nu_{gaz}$$

### Réaction endothermique ou exothermique

De façon générale, les réactions chimiques s'effectuent à pression constante, donc le transfert de chaleur est donné par :

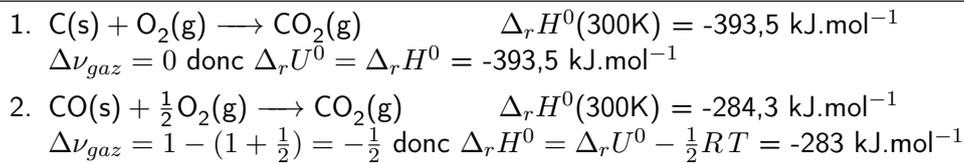
$$Q_P = \xi \Delta_r H^0$$

Deux cas se distinguent alors :

1.  $\Delta_r H^0 < 0$  : dans ce cas,  $Q_P < 0$  et la réaction est exothermique dans le sens direct.
2.  $\Delta_r H^0 > 0$  : dans ce cas,  $Q_P > 0$  et la réaction est endothermique dans le sens direct.

Le signe de l'enthalpie standard de réaction permet ainsi de déterminer le caractère exo ou endothermique de la réaction.

ATTENTION, CECI N'EST VALABLE EN TOUTE RIGUEUR QU'À PRESSION CONSTANTE !



### IV.2.4 Variation de l'enthalpie standard de réaction avec la température

Si on connaît l'enthalpie standard (ou l'énergie interne standard) d'une réaction à une température  $T_1$ , il est possible de déterminer sa valeur à une autre température  $T_2$ . On distingue deux cas

#### Aucun changement d'état des réactifs et produits entre $T_1$ et $T_2$

On définit la capacité calorifique molaire standard par :

$$C_{P,m}^0(T) = \frac{dH_m^0}{dT}$$

Pour une réaction chimique quelconque et en l'absence de tout changement d'état physique des réactifs et produits, on a :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \frac{d(\sum_i \nu_i H_{m,i}^0)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dH_{m,i}^0}{dT} = \sum_i \nu_i C_{P,m,i}^0$$

En posant  $\Delta_r C_P^0 = \sum_i \nu_i C_{P,m,i}^0$ , on obtient la première loi de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_P^0$$

Cette loi peut s'écrire sous sa forme intégrée :

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P^0 dT$$

Avec un raisonnement identique à volume constant et en définissant  $\Delta_r C_V^0 = \sum_i \nu_i C_{V,m,i}^0$ , on obtient la seconde loi de Kirchhoff qui concerne l'énergie interne :

$$\frac{d\Delta_r U^0}{dT} = \Delta_r C_V^0 \quad \text{ou} \quad \Delta_r U^0(T_2) = \Delta_r U^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V^0 dT$$

ATTENTION LORS DE L'INTÉGRATION : LES CAPACITÉS CALORIFIQUES STANDARDS PEUVENT DÉPENDRE DE LA TEMPÉRATURE !

**Changement d'état du réactif  $i$  à la température  $T_3$** 

Si un des réactifs change d'état à la température  $T_3$  comprise entre  $T_1$  et  $T_2$ , on a :

$$\Delta_r H^0(T_3) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_3} \Delta_r C_P^0 dT + \nu_i L_{m,i}^0 + \int_{T_3}^{T_2} \Delta_r C_P'^0 dT$$

Les deux grandeurs  $\Delta_r C_P^0$  et  $\Delta_r C_P'^0$  sont différentes. En effet, du fait du changement d'état, la valeur de la capacité calorifique du constituant  $i$  n'est pas la même en-dessous et au-dessus de  $T_3$ .

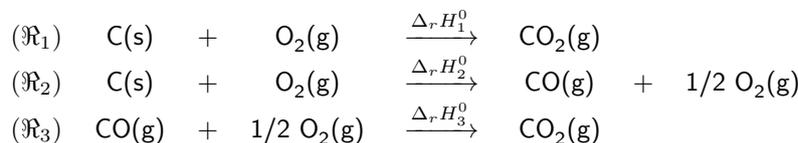
**IV.2.5 Loi de Hess****Énoncé**

Si une équation-bilan est combinaison linéaire d'autres équations-bilan, une grandeur de réaction associée à cette équation-bilan est combinaison linéaire des grandeurs de réaction associées aux autres équations-bilan avec les mêmes coefficients

$$(\mathfrak{R}) = \sum_i \alpha_i (\mathfrak{R}_i) \implies \Delta_r Z^0 = \alpha_i \Delta_r Z_i^0$$

**Exemple**

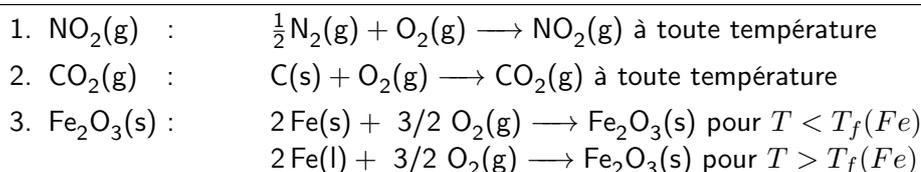
Considérons les réactions suivantes :



La réaction  $(\mathfrak{R}_1)$  est combinaison linéaire des réactions  $(\mathfrak{R}_2)$  et  $(\mathfrak{R}_3)$  :  $(\mathfrak{R}_1) = (\mathfrak{R}_2) + (\mathfrak{R}_3)$ . La loi de Hess permet de relier les différentes enthalpies standards de réaction :  $\Delta_r H_1^0 = \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_3^0$

**IV.3 Structure et thermochimie****IV.3.1 Grandeurs standards de formation**

Une réaction de formation d'un constituant physico-chimique est la réaction formant une mole de ce constituant à partir de corps purs simples correspondant aux éléments qui le constituent, chacun de ces corps purs simples correspondant à l'état standard de référence de l'élément à cette température.



Les grandeurs standards de formation sont les grandeurs de réaction associées à une réaction de formation. On les note  $\Delta_f Z^0$  (avec  $Z = H, U, \dots$ ).

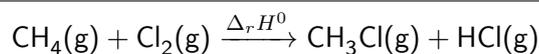
### IV.3.2 Propriétés

- Pour un corps simple dans son état standard de référence, les grandeurs standards de formation sont nulles à toute température. On a notamment :

$$\forall T, \Delta_f H^0(T) = 0$$

- L'enthalpie standard de formation du proton est nulle :  $\Delta_f H^0(H_{aq}^+) = 0$
- Pour une réaction schématisée par  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , l'application de la loi de Hess permet d'écrire :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(A_i)$$



$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{HCl}(\text{g})) + \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})) - \Delta_f H^0(\text{Cl}_2(\text{g})) - \Delta_f H^0(\text{CH}_4(\text{g}))$$

avec  $\Delta_f H^0(\text{Cl}_2(\text{g})) = 0$  car  $\text{Cl}_2(\text{g})$  est l'état standard de référence du chlore.

### IV.3.3 Énergies de liaisons

#### Définition

L'énergie de liaison  $D_{A-B}$  est l'énergie nécessaire à la rupture d'une liaison chimique en phase gaz :



Par définition, l'énergie de liaison est positive car il faut fournir de l'énergie pour briser une liaison chimique. Par ailleurs, on fait souvent l'approximation suivante :

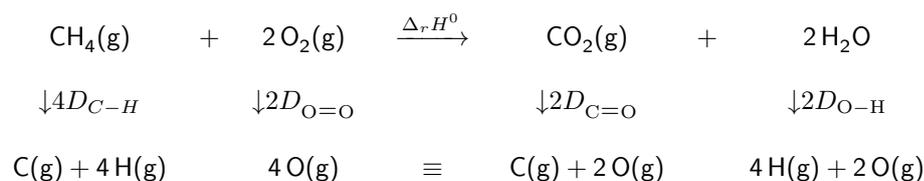
$$D_{A-B} = \Delta_r U^0(0\text{K}) \simeq \Delta_r H^0(298\text{K})$$

#### Réaction d'atomisation

Une réaction d'atomisation correspond à la décomposition d'une molécule en phase gaz en tous ses atomes en phase gaz.



2. Les énergies d'atomisation permettent de calculer des enthalpies standards de réaction, en écrivant un cycle thermodynamique et en appliquant la loi de Hess :



La loi de Hess permet de calculer l'enthalpie standard de la réaction selon :

$$\Delta_r H^0 = 4D_{\text{C-H}} + 2D_{\text{O=O}} - 2D_{\text{C=O}} - 4D_{\text{O-H}}$$

### IV.3.4 Liaisons ioniques

#### Ionisation

La réaction d'ionisation correspond à l'arrachement d'un électron en phase gaz. L'énergie d'ionisation correspond à l'énergie interne standard de cette réaction, souvent considérée égale à l'enthalpie standard de la réaction.



#### Attachement électronique

La réaction d'attachement électronique correspond à l'inverse de la réaction d'ionisation, c'est-à-dire à l'addition d'un électron à une molécule. L'énergie standard de cette réaction est toujours négative.

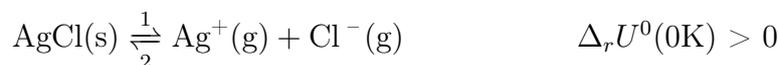


En pratique, on utilise plutôt l'affinité électronique  $AE$ , positive, définie par :

$$AE = -\Delta_{att}U^0(0\text{K}) \simeq -\Delta_{att}H^0(T)$$

#### Énergie réticulaire

L'énergie réticulaire correspond à l'énergie nécessaire à la dissociation d'un cristal solide en ses ions constitutifs en phase gaz :



L'énergie réticulaire est définie selon :

$$E_{ret} = \pm \Delta_r U^0(0\text{K}) \simeq \pm \Delta_r H^0(T)$$

Son signe dépend de la convention utilisée pour définir le sens de la réaction. Si celle-ci est effectuée dans le sens direct (1),  $E_{ret}$  est positive.

## IV.4 Système en transformation adiabatique

### IV.4.1 Contexte et problématique

Dans un certain nombre de transformations chimiques, la rapidité de la réaction empêche le transfert de chaleur vers le milieu extérieur. C'est donc le système lui-même qui absorbe cette chaleur. La transformation est alors adiabatique ( $Q = 0$ ). De plus, la réaction ne s'effectue pas de façon isotherme : la température initiale  $T_1$  est différente de la température finale  $T_2$ , qu'on cherche à déterminer.

Nous étudierons deux cas simples :

- la réaction a lieu à pression constante. On a alors  $\Delta H = Q_P = 0$
- la réaction a lieu à volume constant. On a alors  $\Delta U = Q_V = 0$

### IV.4.2 Principe

On se sert du fait que l'enthalpie  $H$  et l'énergie interne  $U$  sont des fonctions d'état, c'est-à-dire que leur variation ne dépend pas du chemin suivi pour réaliser la transformation du système.

On peut donc décomposer l'évolution du système en deux étapes imaginaires pour lesquelles on sait calculer les variations de  $H$  ou  $U$  :

- réaction à température constante,
- chauffage des constituants du système de  $T_1$  à  $T_2$ .

### IV.4.3 Température de flamme (pression constante)

La transformation réelle  $1 \rightarrow 2$  est décomposée en une étape  $1 \rightarrow 3$  qui correspond à la réaction chimique réalisée à température constante  $T_1$ , puis une étape  $3 \rightarrow 2$  pendant laquelle les produits passent de la température  $T_1$  à la température  $T_2$  (voir figure IV.3a).

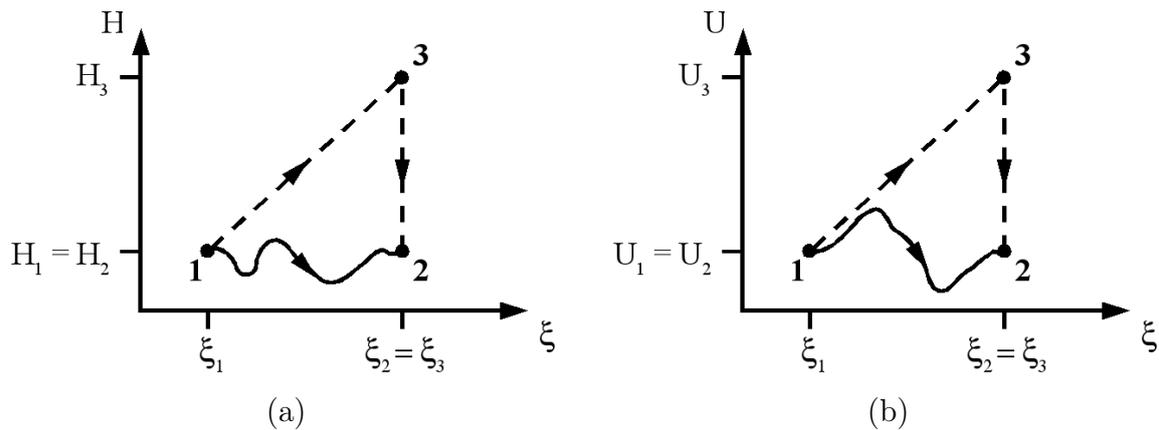


FIGURE IV.3 – Diagramme d'enthalpie ou d'énergie interne dans le cas d'une transformation adiabatique à pression constante (a) ou volume constant (b). Le point 3 est un état fictif permettant de décomposer la transformation réelle en deux étapes fictives simples

Pour la transformation  $1 \rightarrow 3$ , on a :

$$H_3 - H_1 = \int_{\xi_1}^{\xi_3} \Delta_r H d\xi$$

La variation d'enthalpie pour la transformation  $3 \rightarrow 2$  est donnée par :

$$H_2 - H_3 = \int_{T_1}^{T_2} \sum_i n_i C_{P,m,i} dT$$

On peut ainsi calculer  $T_2$  en écrivant pour cette réaction adiabatique à pression constante :

$$Q_P = 0 = \Delta H = H_2 - H_1 = (H_3 - H_1) + (H_2 - H_3)$$

Sachant que  $\Delta_r H \simeq \Delta_r H^0$ , il reste à résoudre :

$$(\xi_3 - \xi_1) \Delta_r H^0 + \sum_i n_i \int_{T_1}^{T_2} C_{P,m,i} dT = 0$$

#### IV.4.4 Température d'explosion (volume constant)

Les deux étapes fictives sont similaires à celles détaillées dans le paragraphe IV.4.3, mais cette fois-ci, on travaille avec l'énergie interne (voir figure IV.3b).

Pour la transformation 1  $\rightarrow$  3, on a :

$$U_3 - U_1 = \int_{\xi_1}^{\xi_3} \Delta_r U d\xi$$

La variation d'enthalpie pour la transformation 3  $\rightarrow$  2 est donnée par :

$$U_2 - U_3 = \int_{T_1}^{T_2} \sum_i n_i C_{V,m,i} dT$$

On peut ainsi calculer  $T_2$  en écrivant pour cette réaction adiabatique à volume constant :

$$Q_V = 0 = \Delta U = U_2 - U_1 = (U_3 - U_1) + (U_2 - U_3)$$

En utilisant le fait que  $\Delta_r U \simeq \Delta_r U^0$ , on peut écrire :

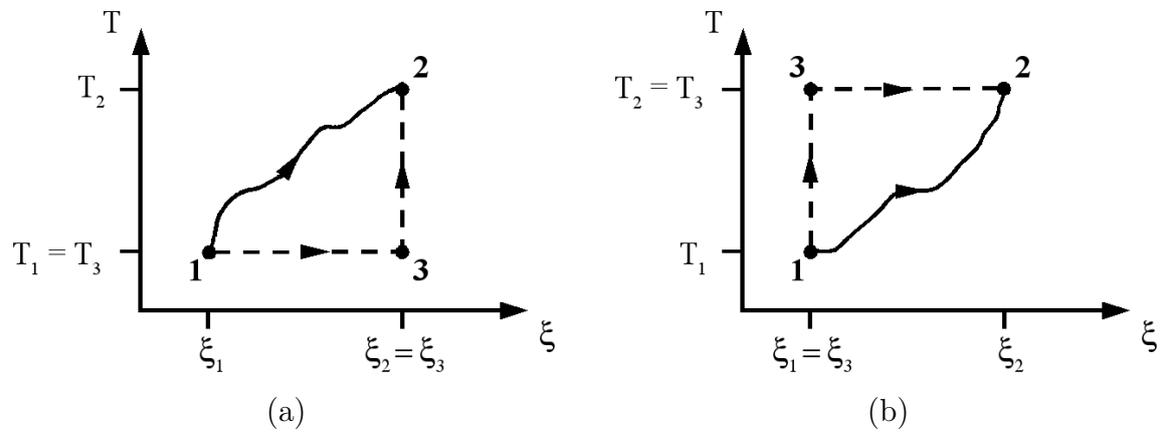
$$(\xi_3 - \xi_1) \Delta_r U^0 + \sum_i n_i \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m,i} dT = 0$$

#### IV.4.5 Remarque

Dans les raisonnements effectués ci-dessus, on a toujours considéré que la réaction s'effectuait à température  $T_1$ , puis que les produits et réactifs en excès étaient chauffés de  $T_1$  à  $T_2$ . En fait, on peut effectuer le même raisonnement en considérant qu'on chauffe d'abord les réactifs de  $T_1$  à  $T_2$ , puis que la réaction se produit.

Selon les données disponibles, on choisira donc un des deux chemins suivants :

1. Réaction à température constante  $T_1$  puis chauffage des produits de  $T_1$  à  $T_2$ . Ce chemin est représenté sur la figure IV.4a.
2. Chauffage des réactifs de  $T_1$  à  $T_2$  puis réaction à température constante  $T_2$ . Ce chemin est représenté sur la figure IV.4b.

FIGURE IV.4 – Différents chemins fictifs possibles pour réaliser la transformation  $1 \rightarrow 2$

# Chapitre V

## Second et troisième principes en thermochimie

### Sommaire

---

<b>V.1 Le second principe</b> . . . . .	<b>51</b>
V.1.1 Énoncé . . . . .	51
V.1.2 Conséquences . . . . .	51
V.1.3 Interprétation statistique de l'entropie . . . . .	52
V.1.4 Énergie libre et enthalpie libre . . . . .	53
V.1.5 Différentielles des fonctions d'état . . . . .	54
<b>V.2 Grandeurs standards de réaction</b> . . . . .	<b>55</b>
V.2.1 Rappels . . . . .	55
V.2.2 Entropie de réaction . . . . .	55
V.2.3 Principe de Nernst ou 3 <sup>ème</sup> principe . . . . .	55
V.2.4 Calcul de l'entropie standard de réaction . . . . .	56
V.2.5 Enthalpie libre standard de réaction . . . . .	57
<b>V.3 Le potentiel chimique</b> . . . . .	<b>58</b>
V.3.1 Potentiel chimique et enthalpie libre molaire partielle . . . . .	58
V.3.2 Relation de Gibbs-Duhem . . . . .	58
V.3.3 Intérêt de l'enthalpie libre et du potentiel chimique . . . . .	59
V.3.4 Enthalpie libre de réaction et évolution d'un système en réaction chimique . . . . .	60
V.3.5 Influence de la température et de la pression . . . . .	60
<b>V.4 Expressions du potentiel chimique</b> . . . . .	<b>61</b>
V.4.1 Gaz parfait . . . . .	61
V.4.2 Solide ou liquide pur . . . . .	62
V.4.3 Solution idéale . . . . .	62
V.4.4 Solution aqueuse . . . . .	63
V.4.5 Bilan . . . . .	64

---

## V.1 Le second principe

### V.1.1 Énoncé

Il existe plusieurs énoncés du second principe de la thermodynamique. L'énoncé ci-dessous décortique en 4 points les différentes informations contenues dans ce principe.

1. Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive dite entropie et notée  $S$
2. Lors d'une évolution entre deux états 1 et 2, la variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \Delta_e S + \Delta_i S$$

$\Delta_e S$  est un terme d'échange avec le milieu extérieur, tandis que  $\Delta_i S$  est un terme interne de création d'entropie. Sous forme différentielle, on écrit :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

3. Pour une **transformation élémentaire**, le terme d'échange s'écrit :

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$$

où  $\delta Q$  est la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur et  $T$  est la température du système.

4. Le terme interne de création d'entropie est toujours positif ou nul :

$$\delta_i S \geq 0$$

### V.1.2 Conséquences

#### Systeme isolé

Pour un système isolé, le transfert d'énergie thermique  $\delta Q$  est nul. Ainsi, la variation d'entropie se limite au terme de création interne :

$$dS = \delta_i S \geq 0$$

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter (c'est une des formulations simplifiées du second principe). On dit que  $S$  n'est pas conservative (au contraire de l'énergie interne  $U$ , qui est conservée pour un système isolé).

#### Évolution réversible

Une évolution réversible est une évolution théorique quasi-statique, c'est-à-dire composée d'une série continue d'états d'équilibre infiniment proches, qui peut se réaliser dans les deux sens en repassant par les mêmes états d'équilibre. Une évolution réversible est caractérisée par une création d'entropie  $\delta_i S$  nulle. Dans ce cas, le terme de variation d'entropie se limite donc au terme d'échange :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

### Système à deux corps

On suppose un système isolé constitué de deux sous-systèmes ① et ② de température respective  $T_1$  et  $T_2$ , et qui n'échangent entre eux qu'une quantité de chaleur  $Q$  de façon réversible.

Le système (① + ②) étant isolé, sa variation d'entropie est positive ou nulle :

$$dS \geq 0$$

L'entropie étant une grandeur extensive, sa valeur pour le système (① + ②) est la somme de sa valeur pour les deux sous-systèmes ① et ② :

$$dS = dS_1 + dS_2$$

L'application du second principe aux deux sous-systèmes donne :

$$dS_1 = \frac{\delta Q_1}{T_1} \quad \text{et} \quad dS_2 = \frac{\delta Q_2}{T_2}$$

Par ailleurs, comme il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur, on a forcément  $\delta Q_1 = -\delta Q_2$ . On a donc :

$$dS = \delta Q_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0$$

Cette inégalité implique que  $\delta Q_1$  et  $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$  ont le même signe. Si  $T_1 < T_2$ , alors  $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \geq 0$ , et donc  $Q_1 \geq 0$  : le transfert de chaleur se fait de ② vers ①, c'est-à-dire du corps chaud vers le corps froid. On voit ici que le second principe tend à faire évoluer le système vers un état d'équilibre !

### V.1.3 Interprétation statistique de l'entropie

En 1877, Boltzmann propose une interprétation statistique de l'entropie :

$$S = k_B \ln \Omega$$

$k_B$  est la constante de Boltzmann (qui vaut  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ).  $\Omega$  est le nombre de micro-états accessibles au système. Par exemple, si on considère un système constitué d'un gaz à une température  $T$  dans un volume  $V$ , les micro-états seront les différentes façons dont les molécules peuvent se positionner dans le volume.

Une conséquence de cette formulation est que si on considère deux états différents pour un système, celui qui possède la plus grande entropie est celui qui possède le plus grand nombre de micro-états accessibles au système. C'est pourquoi on dit souvent que l'entropie est une mesure du désordre du système.

Considérons les différents états physiques de l'eau :



Lorsqu'on va de gauche à droite (du solide au liquide), le désordre est de plus en plus important. Ceci correspond à une augmentation de l'entropie. En d'autres termes, l'entropie augmente lors d'une transformation (solide  $\rightarrow$  liquide) ou (liquide  $\rightarrow$  gaz).

### V.1.4 Énergie libre et enthalpie libre

Dans ce paragraphe, on considère un système (S) à la température  $T$  et à la pression  $P$ . Lors d'une transformation élémentaire, ce système échange avec le milieu extérieur (de température  $T_{ext}$  et de pression  $P_{ext}$ ) une quantité de chaleur  $\delta Q$  et un travail  $\delta W$ . L'application du premier principe au système (S) donne :

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta W' + \delta W_P + \delta Q$$

$\delta W_P$  est le travail des forces de pression exercées par le milieu extérieur, et  $\delta W'$  correspond à toutes les autres formes de travail.

Le second principe permet de relier la chaleur à la variation d'entropie :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta_i S$$

En remplaçant  $\delta Q$  dans l'expression du premier principe, on obtient :

$$dU = \delta W' + \delta W_P + T dS - T \delta_i S$$

Si on considère une transformation isotherme, on a  $T = T_{ext} = c^{te}$ . On peut ainsi réécrire l'égalité précédente, en notant que  $\delta_i S \geq 0$  :

$$d(U - T S) = \delta W' + \delta W_P - T \delta_i S \leq \delta W' + \delta W_P$$

Nous allons maintenant considérer deux cas :

- Transformation à volume constant :

Dans ce cas, le travail des forces de pression est nul :  $\delta W_P = 0$ . On définit alors une nouvelle fonction d'état  $F$  appelée énergie libre :

$$F = U - T S$$

On a ainsi :

$$dF \leq \delta W'$$

En particulier, si les seules forces qui travaillent sont les forces de pression, on a :

$$dF \leq 0$$

À température et volume constants et dans le cas où seules les forces de pression travaillent, l'énergie libre  $F$  ne peut que diminuer.

- Transformation à pression constante :

Dans ce cas, on a égalité des pressions du système et du milieu extérieur ( $P = P_{ext}$ ) et le travail des forces de pression peut s'écrire :

$$\delta W_P = -P dV$$

On obtient alors :

$$d(U - T S + P V) = \delta W' - T \delta_i S \leq 0$$

On définit l'enthalpie libre  $G$  (aussi appelée parfois fonction de Gibbs) selon :

$$G = U - T S + P V = H - T S$$

L'inégalité précédente s'écrit ainsi :

$$dG \leq \delta W'$$

En particulier, si les seules forces qui travaillent sont les forces de pression, on a :

$$dG \leq 0$$

À température et pression constantes et dans le cas où seules les forces de pression travaillent, l'enthalpie libre  $G$  ne peut que diminuer.

Les fonctions énergie libre et enthalpie libre vont donc nous permettre de déterminer l'évolution d'un système en fonction des conditions opératoires. En pratique, la fonction enthalpie libre  $G$  est la plus utilisée en chimie dans la mesure où les réactions sont souvent effectuées à pression constante.

### V.1.5 Différentielles des fonctions d'état

On considère un système défini par  $T$ ,  $V$ , et  $P$  soumis à une transformation réversible (donc  $\delta Q = T \delta S$ ) au cours de laquelle les seules forces qui travaillent sont les forces de pression (donc  $\delta W = -P dV$ ) et non soumis à une réaction chimique. Dans ce cas, le premier principe s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q = T dS - P dV$$

On en déduit par différenciation les expressions des variations des autres fonctions d'état du système :

- Enthalpie  $H = U + P V$  : En différenciant cette expression, on obtient  $dH = dU + P dV + V dP$ , d'où :

$$dH = T dS + V dP$$

- Énergie libre  $F = U - T S$  : En différenciant cette expression, on obtient  $dF = dU - T dS - S dT$ , d'où :

$$dF = -S dT - P dV$$

- Enthalpie libre  $G = H - T S$  : En différenciant cette expression, on obtient  $dG = dH - T dS - S dT$ , d'où :

$$dG = -S dT + V dP$$

$U$ ,  $H$ ,  $F$ , ET  $G$  ÉTANT DES FONCTIONS D'ÉTAT, LEUR VARIATION NE DÉPEND QUE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL. AINSI, LES EXPRESSIONS DÉTERMINÉES CI-DESSUS RESTENT VALABLES MÊME DANS LE CAS D'UNE TRANSFORMATION QUELCONQUE !

Dans le cas où le système est en réaction chimique, les fonctions d'état dépendent également des quantités de matière de chacun des réactifs, et les formules ci-dessus comporteront des termes supplémentaires. On le verra par exemple au paragraphe V.3.1.

## V.2 Grandeurs standards de réaction

### V.2.1 Rappels

Nous avons vu au paragraphe IV.2.2 la définition des grandeurs de réaction pour un système en réaction chimique, et leur expression en fonction des grandeurs molaires partielles :

$$\Delta_r X = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \nu_i X_{m,i}$$

Dans cette formule,  $X$  est une fonction d'état,  $\xi$  est l'avancement de la réaction, et les  $\nu_i$  sont les coefficients stœchiométriques algébriques.

### V.2.2 Entropie de réaction

On définit l'entropie de réaction par :

$$\Delta_r S = \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \nu_i S_{m,i}$$

De même, à la pression standard  $P^0$ , on définit l'entropie standard de réaction, qui ne dépend que de la température :

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0(T)$$

### V.2.3 Principe de Nernst ou 3<sup>ème</sup> principe

#### Énoncé

L'entropie de tout corps pur cristallisé à 0K est nulle à toute pression :

$$\forall P, S(0\text{K}, P) = 0$$

#### Conséquences

- En particulier, pour  $P = P^0$ , on a  $S_m^0(0\text{K}) = 0$ .
- Le principe de Nernst permet de calculer des valeurs absolues de l'entropie  $S$  d'un corps pur à une pression donnée. À pression constante, on a en effet, en l'absence de changement d'état :

$$\delta Q_P = dH = n C_{P,m} dT$$

De plus, l'application du second principe donne :

$$dS = \frac{\delta Q_P}{T}$$

Ainsi, on en déduit une relation liant les capacités calorifiques et l'entropie en l'absence de changement d'état :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{n C_{P,m}}{T} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_P = \frac{C_{P,m}}{T}$$

Lorsqu'il y a changement d'état (qui se déroule à pression et température constante), la chaleur échangée par le système est :

$$\delta Q_P = dH = nL_m$$

Ainsi, lors d'un changement d'état, on a :

$$dS = \frac{nL_m}{T} \quad \text{ou} \quad dS_m = \frac{L_m}{T}$$

L'entropie molaire standard de l'eau à l'état liquide à 298 K peut ainsi se calculer selon :

$$S_m^0(298\text{K}) = \int_0^{273} C_{p,m}^0(\text{glace}) \frac{dT}{T} + \frac{L_m(\text{fusion})}{273} + \int_{273}^{298} C_{p,m}^0(\text{eau liq}) \frac{dT}{T}$$

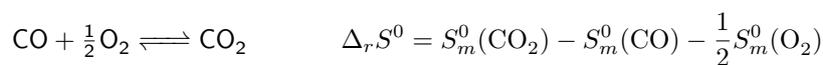
## V.2.4 Calcul de l'entropie standard de réaction

### Loi de Hess

L'application de la loi de Hess pour une réaction symbolisée par  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  donne :

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0(T)$$

Exemple de la réaction du monoxyde de carbone avec le dioxygène :



### Variation de l'entropie standard de réaction avec la température

La variation de l'entropie standard de réaction avec la température est donnée par :

$$\frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \sum_i \frac{dS_{m,i}^0}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{C_{P,m,i}^0}{T}$$

En introduisant la notation  $\Delta_r C_P^0 = \sum_i \nu_i C_{P,m,i}^0$  déjà rencontrée au paragraphe IV.2.4, on obtient :

$$\frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_P^0}{T}$$

## V.2.5 Enthalpie libre standard de réaction

### Définition

L'enthalpie libre est définie par  $G = H - T S$ . Par dérivation par rapport aux quantités de matière, on obtient l'expression de l'enthalpie libre molaire partielle :

$$G_{m,i} = H_{m,i} - T S_{m,i}$$

On en déduit l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

En particulier, à la pression standard :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

### Méthodes de calcul de $\Delta_r G$ et de $\Delta_r G^0$

1. On peut calculer directement  $\Delta_r G^{(0)}$  par les formules ci-dessus, après avoir obtenu  $\Delta_r H^{(0)}$  et  $\Delta_r S^{(0)}$ .
2. Relation de Gibbs-Helmholtz :  
On connaît la différentielle de l'enthalpie libre :

$$dG = -S dT + V dP$$

Cette formulation implique que l'entropie est au signe près la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport à la température à pression constante :

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

Or par définition,  $G = H - T S$ , donc :

$$G = H - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

En regroupant les termes d'enthalpie libre et en divisant par  $T^2$ , on obtient :

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

On reconnaît dans le second membre la dérivée de  $\frac{G}{T}$  par rapport à la température. Ceci aboutit à la formule de Gibbs-Helmholtz :

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

Par dérivation par rapport aux quantités de matière, on obtient :

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{\Delta_r G^{(0)}}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta_r H^{(0)}}{T^2}$$

On peut ainsi calculer l'enthalpie libre de réaction si on a accès à l'enthalpie de réaction en intégrant l'équation ci-dessus.

3. Si on a accès uniquement à l'entropie de réaction, on peut atteindre l'enthalpie libre de réaction en intégrant l'équation suivante :

$$\Delta_r S^{(0)} = - \left( \frac{\partial \Delta_r G^{(0)}}{\partial T} \right)_P$$

## V.3 Le potentiel chimique

### V.3.1 Potentiel chimique et enthalpie libre molaire partielle

Le potentiel chimique est défini comme l'enthalpie molaire partielle :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$$

Si on considère un système en réaction chimique symbolisée par  $\sum \nu_i A_i = 0$ , la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit maintenant :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} dn_i$$

c'est-à-dire, par définition du potentiel chimique :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

De plus, d'après le théorème d'Euler vu précédemment, l'enthalpie libre peut être calculée à partir du potentiel chimique de chacune des espèces par :

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

### V.3.2 Relation de Gibbs-Duhem

La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Mais on peut également obtenir une autre expression en différenciant  $G = \sum \mu_i n_i$  :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

En égalisant ces deux expressions, on obtient la relation de Gibbs-Duhem :

$$\sum_i n_i d\mu_i = -S dT + V dP$$

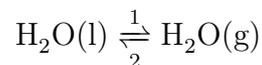
Dans le cas d'un système en réaction chimique à pression et température constante, la relation de Gibbs-Duhem devient :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

Cette relation permet, pour un mélange de deux constituants A et B, d'obtenir  $\mu_A$  si on connaît  $\mu_B$ .

### V.3.3 Intérêt de l'enthalpie libre et du potentiel chimique

Considérons l'équilibre liquide/vapeur de l'eau :



Le système étant fermé (pas d'échange de matière avec le milieu extérieur), on a :

$$n^l + n^g = c^{\text{te}} \quad \text{donc} \quad dn^l = -dn^g$$

À pression et température fixées, la différentielle de  $G$  s'écrit :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i = \mu^l dn^l + \mu^g dn^g$$

Or on sait que  $G$  ne peut que diminuer à  $(P, T)$  fixées (voir paragraphe V.1.4), donc :

$$dn^l (\mu^l - \mu^g) \leq 0$$

Trois cas de figure peuvent alors se présenter :

- si  $\mu^l > \mu^g$ , alors  $dn^l \leq 0$  : la réaction évolue dans le sens 1.
- si  $\mu^l < \mu^g$ , alors  $dn^l \geq 0$  : la réaction évolue dans le sens 2.
- à l'équilibre,  $dG = 0$  :  $\mu^g = \mu^l$ .

On voit ici que la variation d'enthalpie libre détermine le sens d'évolution du système à pression et température fixées. De plus, son signe est donnée par la valeur des potentiels chimiques et l'équilibre est caractérisé par une égalité des potentiels chimiques.

### V.3.4 Enthalpie libre de réaction et évolution d'un système en réaction chimique

On peut également faire ici le lien avec l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$ . À pression et température constantes, on a vu :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

En introduisant l'avancement de la réaction  $\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$ , on obtient :

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \Delta_r G d\xi \leq 0$$

Le signe de  $\Delta_r G$  va donc indiquer le sens d'évolution de la réaction :

- si  $\Delta_r G < 0$ , la réaction se déroule dans le sens direct : on dit qu'elle est spontanée.
- si  $\Delta_r G > 0$ , la réaction se déroule dans le sens indirect : on dit qu'elle est non spontanée.

L'ÉVOLUTION DU SYSTÈME EST DONNÉE PAR LE SIGNE DE  $\Delta_r G$ , MAIS PAS PAR CELUI DE  $\Delta_r G^0$  ! ON REVERRA PLUS TARD QUE  $\Delta_r G$  DONNE DES INFORMATIONS SUR L'ÉVOLUTION DU SYSTÈME, TANDIS QUE  $\Delta_r G^0$  DONNE DES INFORMATIONS SUR L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE !

### V.3.5 Influence de la température et de la pression

#### Influence de la pression

La différentielle de  $G$  est :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

On en déduit que  $V$  est la dérivée partielle de  $G$  par rapport à la pression :

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i}$$

En dérivant cette expression par  $n_i$ , on obtient :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, n_j} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right) \right)_{T, n_j} = \frac{\partial}{\partial P} \left( \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right) \right)_{T, n_j}$$

On reconnaît dans le membre de gauche le volume molaire, et dans le membre de droite le potentiel chimique. On a donc :

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = V_{m,i}$$

### Influence de la température

Par une démonstration similaire à celle du paragraphe précédent, en partant de l'expression de l'entropie comme une dérivée partielle de l'enthalpie libre :

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i}$$

On obtient l'expression suivante :

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, j} = -S_{m, i}$$

À partir de la relation de Gibbs-Helmholtz vue au paragraphe V.2.5, on peut aussi obtenir :

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -\frac{H_{m, i}}{T^2}$$

## V.4 Expressions du potentiel chimique

Il est possible d'obtenir une expression du potentiel chimique d'un constituant en intégrant l'équation  $\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = V_{m, i}$ . Dans la suite, on notera avec une \* les grandeurs qui correspondent à un corps pur.

### V.4.1 Gaz parfait

#### Corps pur

Pour un gaz parfait pur, on a  $V_m = \frac{RT}{P}$ , où  $P$  est la pression du gaz. On obtient alors l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait par intégration entre  $P^0$  et  $P$  :

$$\int_{\mu^*(P^0)}^{\mu^*} d\mu^* = RT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P}$$

On obtient ainsi :

$$\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \left( \frac{P}{P^0} \right)$$

$\mu^0$  est le potentiel chimique standard du gaz, valeur de  $\mu$  pour une pression égale à la pression standard  $P^0$ . Ce potentiel chimique standard ne dépend que de la température  $T$ .

#### Mélange de gaz parfait

Dans le cas d'un mélange de gaz parfait, l'équation d'état devient :

$$PV = \left( \sum_i n_i \right) RT$$

On définit la pression partielle du gaz  $i$  comme la pression de ce gaz s'il était seul dans le même volume  $V$ , c'est-à-dire :

$$P_i = \frac{n_i R T}{V} = x_i P$$

$x_i = \frac{n_i}{n}$  est appelée fraction molaire. On a ainsi les deux relations suivantes :

$$P = \sum_i P_i \quad \text{et} \quad \sum_i x_i = 1$$

Le volume molaire partiel du gaz  $i$  vaut toujours  $V_{m,i} = \frac{RT}{P}$ , donc on a :

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \frac{RT}{P}$$

On va effectuer un changement de variable pour utiliser la pression partielle  $P_i$ , en notant que :

$$\left( \frac{dP_i}{P_i} \right)_{T, n_i} = \left( \frac{dP}{P} \right)_{T, n_i}$$

Il reste donc à intégrer l'équation suivante :

$$d\mu_i = RT \frac{dP_i}{P_i}$$

L'intégration entre la pression standard et la pression partielle du gaz donne l'expression du potentiel chimique de  $i$  dans le mélange à la pression  $P$  :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

### V.4.2 Solide ou liquide pur

Dans le cas d'une phase condensée pure, le volume molaire partiel dépend peu de la pression. On obtient donc par intégration :

$$\mu^*(T, P) = \mu^0 + V_m(P - P^0) \approx \mu^0(T)$$

En général, on peut négliger le terme  $V_m(P - P^0)$ . En effet, pour le cas d'une mole d'eau liquide sous une pression de 2 bar, on a  $V_m = 18 \text{ cm}^3 = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$  et  $(P - P^0) = 10^5 \text{ Pa}$ , d'où un terme correctif égal à 1,8 J. Ce terme peut cependant parfois avoir une importance pour certaines applications (en géologie lorsque de hautes pressions sont rencontrées par exemple).

### V.4.3 Solution idéale

On a vu l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange au paragraphe V.4.1. En utilisant le fait que  $P_i = x_i P$ , on peut réécrire cette expression :

$$\mu_i^{GP}(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} + RT \ln x_i$$

On reconnaît dans cette formule le potentiel chimique du corps pur à la pression  $P$  :

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

Par analogie, on définit un mélange idéal comme un mélange dans lequel le potentiel chimique d'une espèce  $i$  peut s'écrire :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

Dans le cas d'une espèce condensée, on a vu que le potentiel chimique du corps pur dépend très peu de la pression. Dans ce cas, on peut donc écrire :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i$$

#### V.4.4 Solution aqueuse

On considère maintenant un soluté<sup>1</sup>  $A_2$  dans un solvant  $A_1$  (l'eau pour la plupart des applications qui nous intéresseront). Par définition, la fraction molaire de  $A_2$  sera très faible ( $x_2 \rightarrow 0$ ), tandis que la fraction molaire du solvant  $A_1$  tendra vers 1 ( $x_1 \rightarrow 1$ ).

Pour le solvant, on peut négliger l'effet du soluté et considérer qu'il est une phase condensée pure. L'expression du potentiel chimique du solvant est donc :

$$\mu_1(T, P) = \mu_1^0(T) + RT \ln x_1 \simeq \mu_1^0(T)$$

Pour obtenir l'expression du potentiel chimique du soluté, on va utiliser la relation de Gibbs-Duhem à température et pression fixées :

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

En introduisant l'expression de  $\mu_1$ , on a :

$$d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} RT \frac{dx_1}{x_1}$$

Or  $x_1 + x_2 = 1$ , donc  $dx_1 = -dx_2$ . Ainsi, on a :

$$d\mu_2 = RT \frac{dx_2}{x_2} = RT \frac{dC_2}{C_2}$$

$C_2$  est la concentration molaire de  $A_2$  dans le solvant  $A_1$ . On intègre cette équation entre une concentration standard  $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $C_2$  pour obtenir :

$$\mu_2(T, P) = \mu_2^0(T, \infty) + RT \ln \frac{C_2}{C^0}$$

$\mu_2^0(T, \infty)$  est un potentiel chimique standard associé à un état hypothétique à la concentration  $C^0$  sous une pression  $P^0 = 1 \text{ bar}$ , tout en négligeant les interactions.

---

1. Un soluté est un constituant minoritaire d'une solution

Il est également possible de choisir une référence différente pour le potentiel chimique de  $A_2$ . En l'occurrence, l'IUPAC<sup>1</sup> recommande plutôt d'utiliser la molalité<sup>2</sup> plutôt que la concentration. Dans ce cas, le potentiel chimique du soluté s'écrira :

$$\mu_2(T, P) = \overline{\mu}_2^0(T, \infty) + RT \ln \frac{m_2}{m^0}$$

où  $\overline{\mu}_2^0(T, \infty)$  est un potentiel chimique standard associé à un état hypothétique à la molalité  $m^0 = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$  sous une pression  $P^0 = 1 \text{ bar}$ , tout en négligeant les interactions.

LES VALEURS DE  $\mu_2^0$  ET  $\overline{\mu}_2^0$  SONT DIFFÉRENTES CAR ELLES NE CORRESPONDENT PAS À LA MÊME RÉFÉRENCE !

### V.4.5 Bilan

L'observation des différentes expressions du potentiel chimique obtenues montre que dans tous les cas, on peut écrire :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

$a_i$  est appelée activité de  $i$  et n'a pas de dimension. Les expressions de cette activité dans les différents cas rencontrés sont :

- Gaz parfait pur ou en mélange :  $a_i = P_i/P^0$
- Liquide ou solide pur :  $a_i = 1$
- Solution idéale :  $a_i = x_i$
- Solvant d'une solution diluée :  $a_i = 1$
- Soluté d'une solution diluée :  $a_i = C_i/C^0$  (ou  $a_i = m_i/m^0$  selon la convention utilisée)

---

1. International Union of Pure and Applied Chemistry

2. La molalité d'une espèce  $i$ , notée  $m_i$  et exprimée en  $\text{mol.kg}^{-1}$ , est définie comme la quantité de matière de soluté par kilogramme de solvant.

# Chapitre VI

## Évolution et équilibre d'un système

### Sommaire

---

<b>VI.1 Conditions d'équilibre et d'évolution . . . . .</b>	<b>66</b>
VI.1.1 Hypothèses . . . . .	66
VI.1.2 Affinité chimique . . . . .	66
VI.1.3 Application des principes de la thermodynamique . . . . .	66
VI.1.4 Conditions d'équilibre et d'évolution . . . . .	67
VI.1.5 Réactions simultanées . . . . .	68
<b>VI.2 Étude de l'équilibre - Loi de Guldberg et Waage . . . . .</b>	<b>68</b>
VI.2.1 Expression de l'affinité et de l'enthalpie de réaction . . . . .	68
VI.2.2 Évolution et équilibre . . . . .	69
VI.2.3 Exemples . . . . .	70
VI.2.4 Illustration graphique . . . . .	70
VI.2.5 Variation de la constante d'équilibre avec la température . . . . .	71

---

## VI.1 Conditions d'équilibre et d'évolution

### VI.1.1 Hypothèses

Dans toute la suite de ce cours, nous ferons les hypothèses suivantes :

- On considère des systèmes fermés en transformation chimique.
- La pression  $P$  et la température  $T$  sont uniformes.
- Le système peut comporter plusieurs phases (solide, liquide, ou gazeuse), qui sont toutes homogènes.
- Le système est en contact avec un milieu extérieur dont la pression  $P_{ext}$  est constante et égale à la pression  $P$  du système (équilibre mécanique).
- Les forces de pression sont les seules forces qui travaillent.
- On modélisera la réaction chimique par l'équation suivante :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (\mathfrak{R})$$

### VI.1.2 Affinité chimique

L'affinité chimique est une grandeur associée à une réaction, définie par la formule :

$$\mathcal{A} = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = -\Delta_r G = - \sum_i \nu_i \mu_i$$

Si tous les constituants sont dans leur état standard, on définit l'affinité chimique standard :

$$\mathcal{A}^0 = -\Delta_r G^0 = - \sum_i \nu_i \mu_i^0$$

### VI.1.3 Application des principes de la thermodynamique

On peut obtenir une première expression de la différentielle de l'enthalpie libre en utilisant sa définition :

$$dG = d(U + PV - TS) = dU + V dP + P dV - T dS - S dT$$

L'application du premier principe de la thermodynamique donne :

$$dU = \delta W + \delta Q = -P dV + \delta Q$$

car seules les forces de pression travaillent. L'application du second principe permet d'obtenir une expression pour  $\delta Q$  :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S = \frac{\delta Q}{T} + \delta_i S$$

La différentielle de l'énergie interne devient donc :

$$dU = -P dV + T (dS - \delta_i S)$$

Ce qui donne pour la différentielle de l'enthalpie libre :

$$dG = V dP - S dT - T \delta_i S$$

Par ailleurs, on connaît une autre expression de  $dG$  :

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Par identification, on en déduit :

$$\sum_i \mu_i dn_i = -T \delta_i S = \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi$$

où  $\xi$  est l'avancement de la réaction. On reconnaît dans le membre de droite l'enthalpie libre de réaction (soit l'opposé de l'affinité). On peut donc écrire :

$$\mathcal{A} d\xi = T \delta_i S = -\Delta_r G d\xi$$

### VI.1.4 Conditions d'équilibre et d'évolution

Sachant que le terme de création d'entropie est positif, on a :

$$\mathcal{A} d\xi \geq 0$$

On en déduit le sens d'évolution du système :

- Si  $\mathcal{A} > 0$ , alors on a  $d\xi \geq 0$  : la réaction évolue dans le sens direct ("de la gauche vers la droite").
- Si  $\mathcal{A} < 0$ , alors on a  $d\xi \leq 0$  : la réaction évolue dans le sens indirect.

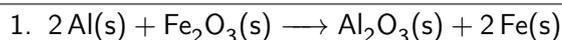
À l'équilibre, il n'y a pas de création d'entropie ( $\delta_i S = 0$ ). Deux cas de figure peuvent correspondre à ce cas de figure :

- $\mathcal{A} = 0$  : on dit qu'on est à l'équilibre chimique.

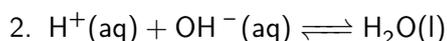
La réaction n'évolue pas de manière macroscopique, mais la réaction s'effectue au niveau microscopique dans les deux sens à vitesse égale.

- $d\xi = 0$  : on dit qu'on a un état d'équilibre.

Il n'y a pas d'évolution du système, mais celui-ci peut ne pas avoir atteint l'équilibre, car la réaction ne s'effectue que dans un seul sens (pas de réaction inverse).



Dans l'état d'équilibre, un des deux réactifs a disparu, mais ce n'est pas un équilibre chimique car il n'y a pas de réaction inverse.



On peut avoir équilibre, même si la réaction est quasi-totale, car la réaction inverse existe.

### VI.1.5 Réactions simultanées

Dans le cas de plusieurs réactions simultanées, on peut montrer :

$$dG = -S dT + V dP - \sum_i \mathcal{A}_i d\xi_i$$

$\mathcal{A}_i$  et  $\xi_i$  sont respectivement l'affinité chimique et l'avancement de la réaction ( $\mathfrak{R}_i$ ).

Par un raisonnement similaire à celui effectué au paragraphe précédent, on aboutit à la condition d'équilibre suivante :

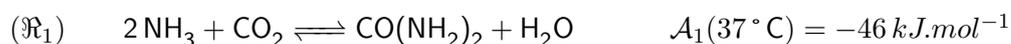
$$\forall i, \mathcal{A}_i = 0$$

De même, la condition d'évolution dans le cas de réactions simultanées devient :

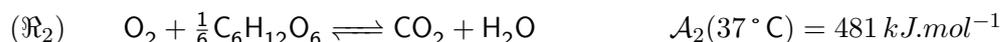
$$\sum_i \mathcal{A}_i d\xi_i \geq 0$$

Il est donc possible, dans le cas de réactions couplées, qu'une réaction ( $\mathfrak{R}_j$ ) aille dans le sens "défavorable" thermodynamiquement (c'est-à-dire qu'on aurait  $\mathcal{A}_j d\xi_j \leq 0$ ), dans la mesure où les autres réactions permettent de remplir la condition d'évolution globale. C'est d'ailleurs un cas de figure qui se rencontre assez fréquemment en milieu biologique.

La synthèse de l'urée en milieu biologique est réalisée selon la réaction :



L'affinité de cette réaction étant négative, cette réaction ne devrait pas se dérouler dans le sens direct et mener à la synthèse de l'urée. C'est le couplage avec une seconde réaction qui permet la synthèse de l'urée :



## VI.2 Étude de l'équilibre - Loi de Guldberg et Waage

### VI.2.1 Expression de l'affinité et de l'enthalpie de réaction

Nous avons vu au paragraphe VI.1.2 la relation entre l'affinité chimique, l'enthalpie libre de réaction et les potentiels chimiques :

$$\Delta_r G = -\mathcal{A} = \sum_i \mu_i \nu_i$$

En introduisant l'expression du potentiel chimique vue au paragraphe V.4.5, on a :

$$\Delta_r G = \sum_i \mu_i^0 \nu_i + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \Delta_r G^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i$$

En utilisant les propriétés du logarithme, on obtient :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left( \prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

On définit alors la constante d'équilibre  $K^0$  en posant :

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$$

À l'instar de l'enthalpie libre de réaction, la constante d'équilibre ne dépend que de la température. On définit également le quotient de réaction  $Q$  par :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

On peut ainsi donner une nouvelle expression de l'enthalpie libre de réaction et de l'affinité :

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^0(T)} \quad \text{et} \quad \mathcal{A} = RT \ln \frac{K^0(T)}{Q}$$

## VI.2.2 Évolution et équilibre

On a vu au chapitre VI.1.4 que le signe de l'affinité chimique permet de déterminer le sens d'évolution d'un système en réaction chimique. Ce signe peut être obtenu en comparant le quotient de réaction et la constante d'équilibre à l'aide de l'équation :

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^0(T)}{Q}$$

Trois cas vont ainsi se présenter :

–  $Q < K^0(T)$  :

Dans ce cas, l'affinité chimique est positive :  $\mathcal{A} > 0$ . Le sens d'évolution est le sens direct ("de la gauche vers la droite").

–  $Q > K^0(T)$  :

Dans ce cas, l'affinité chimique est négative :  $\mathcal{A} < 0$ . Le sens d'évolution est le sens indirect ("de la droite vers la gauche").

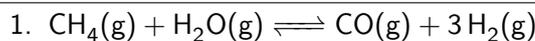
–  $Q = K^0(T)$  :

Dans ce cas, l'affinité est nulle :  $\mathcal{A} = 0$ . Le système est à l'équilibre. On peut donc donner une nouvelle expression de la constante d'équilibre, cette fois-ci en utilisant les activités :

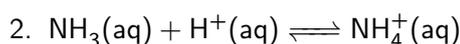
$$K^0(T) = Q_{eq} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}$$

Cette formulation de la constante d'équilibre est appelée loi de Guldberg et Waage ou loi d'action de masse (LAM).

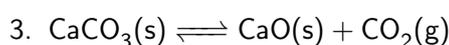
### VI.2.3 Exemples



$$K^0 = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2,eq}}{P^0}\right)^3 \left(\frac{P_{\text{CO},eq}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{\text{CH}_4,eq}}{P^0}\right) \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O},eq}}{P^0}\right)} = \frac{(P_{\text{H}_2,eq})^3 P_{\text{CO},eq}}{P_{\text{CH}_4,eq} P_{\text{H}_2\text{O},eq} (P^0)^2}$$



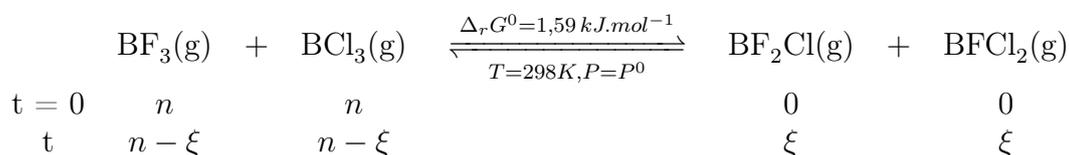
$$K^0 = \frac{[\text{NH}_4^+]_{eq} C^0}{[\text{NH}_3]_{eq} [\text{H}^+]_{eq}}$$



$$K^0 = \frac{P_{\text{CO}_2,eq}}{P^0}$$

### VI.2.4 Illustration graphique

Dans ce paragraphe, nous allons illustrer graphiquement les phénomènes d'évolution et d'équilibre d'un système en réaction chimique par l'étude des variations de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$ . Nous prendrons comme exemple la réaction chimique suivante :



On peut calculer l'enthalpie libre du système à l'aide des potentiels chimiques des constituants :

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i \left( \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \right)$$

avec  $P_i = x_i P = \frac{n_i}{2n} P^0$ . On obtient ainsi :

$$G = (n - \xi) \left[ \mu_{\text{BF}_3}^0 + \mu_{\text{BCl}_3}^0 \right] + 2(n - \xi) RT \ln \frac{n - \xi}{2n} + \xi \left[ \mu_{\text{BF}_2\text{Cl}}^0 + \mu_{\text{BFCl}_2}^0 \right] + 2\xi RT \ln \frac{\xi}{2n}$$

L'enthalpie libre de réaction est obtenue par dérivation par rapport à l'avancement <sup>1</sup> :

$$\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left[ \mu_{\text{BF}_3}^0 + \mu_{\text{BCl}_3}^0 - \mu_{\text{BF}_2\text{Cl}}^0 - \mu_{\text{BFCl}_2}^0 \right] + 2RT \ln \left( \frac{\xi}{n - \xi} \right)$$

Dans le premier terme entre crochets on reconnaît l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^0$ . En introduisant le coefficient de dissociation  $\alpha = \xi/n$ , on obtient :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + 2RT \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

1. On pourrait également obtenir directement  $\Delta_r G$  en appliquant  $\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i$

$\Delta_r G$  étant la dérivée de  $G$  par rapport à  $\xi$ , on peut étudier les variations de  $G$  en étudiant le signe de  $\Delta_r G$ . En particulier,  $\Delta_r G$  s'annule pour :

$$\alpha = \frac{e^{-\frac{\Delta_r G^0}{2RT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta_r G^0}{2RT}}} \simeq 0,42$$

La figure VI.1 montre le tableau de variations et la représentation de l'enthalpie libre du système en fonction de l'avancement de la réaction.

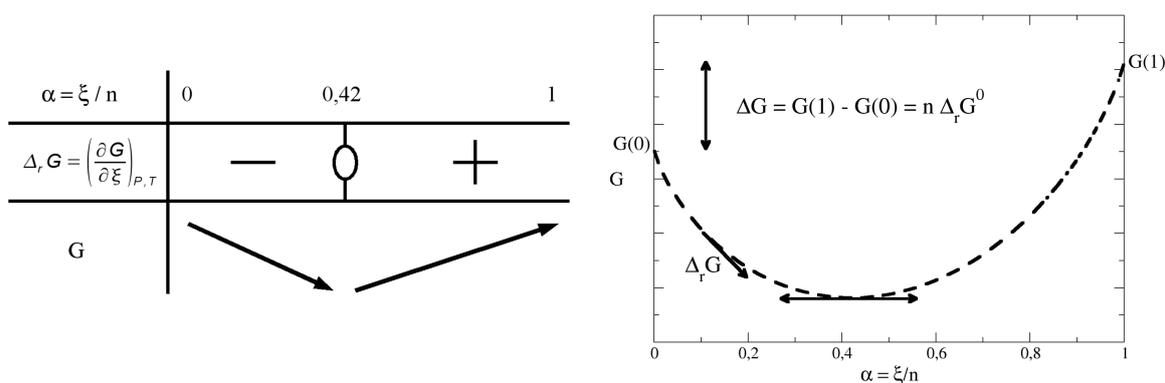


FIGURE VI.1 – Évolution de l'enthalpie libre au cours d'une réaction chimique.

On peut faire une analogie mécanique avec une bille qui roule au fond sur une surface “parabolique”. Le sens d'évolution du système pour une coordonnée donnée  $\xi$  (ou  $\alpha$ ) est donnée par la pente en ce point, c'est-à-dire par  $\Delta_r G$ . La position de l'équilibre  $\xi_{eq}$  (ou  $\alpha_{eq}$ ) en revanche est donnée par  $\Delta_r G^0$ .

$\Delta_r G$  RENSEIGNE SUR LE SENS D'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME EN RÉACTION CHIMIQUE, TANDIS QUE  $\Delta_r G^0$  RENSEIGNE SUR L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE DE CE SYSTÈME !

### VI.2.5 Variation de la constante d'équilibre avec la température

L'enthalpie standard de réaction et la constante d'équilibre sont reliées par :

$$\Delta_r G^0(T) = RT \ln K^0(T)$$

En utilisant la loi de Gibbs-Helmholtz vue au paragraphe V.2.5, on obtient la loi de Van't Hoff, qui donne l'évolution de  $K^0$  avec la température :

$$\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

La loi de Van't Hoff permet de déterminer simplement l'évolution de l'état d'équilibre d'un système en fonction de la température<sup>1</sup> :

1. On en verra une démonstration détaillée dans le chapitre suivant traitant des déplacements d'équilibre.

- Réaction endothermique ( $\Delta_r H^0 > 0$ ) :  $K^0$  augmente avec la température.
- Réaction exothermique ( $\Delta_r H^0 < 0$ ) :  $K^0$  diminue lorsque la température augmente.

# Chapitre VII

## Déplacements d'équilibre

### Sommaire

---

<b>VII.1 Variance et facteurs d'équilibre</b> . . . . .	<b>74</b>
VII.1.1 Définition de la variance . . . . .	74
VII.1.2 Calcul de la variance . . . . .	74
<b>VII.2 Déplacements d'équilibre</b> . . . . .	<b>75</b>
VII.2.1 Déplacement ou rupture . . . . .	76
VII.2.2 Loi générale de modération de Le Châtelier . . . . .	76
VII.2.3 Principe de l'étude . . . . .	76
VII.2.4 Variation de pression à température constante - loi de Le Châtelier	77
VII.2.5 Variation de température - loi de Van't Hoff . . . . .	78
VII.2.6 Ajout de constituants . . . . .	79

---

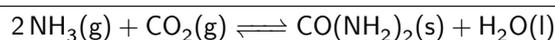
## VII.1 Variance et facteurs d'équilibre

### VII.1.1 Définition de la variance

D'un point de vue thermodynamique, la connaissance d'un système correspond à la connaissance de tous les paramètres intensifs de ce système : pression  $P$ , température  $T$ , et fractions molaires  $x_i$  dans chaque phase<sup>1</sup>.

La variance  $\mathcal{V}$  d'un système physico-chimique en équilibre est le nombre nécessaire et suffisant de variables intensives indépendantes dont on doit fixer la valeur pour décrire complètement un état d'équilibre intensif de ce système physico-chimique.

Autrement dit, une fois ces  $\mathcal{V}$  paramètres fixés, il existe un unique état d'équilibre du système compatible avec ces valeurs.



La variance de ce système est 2 (on verra par la suite comment la calculer). Cela signifie, que si on connaît  $T$  et  $P$ , alors les fractions molaires de chacun des constituants sont connues !

POUR LA VARIANCE, ON RAISONNE SUR LES PARAMÈTRES INTENSIFS (ET DONC SUR LES FRACTIONS MOLAIRES ET NON LES QUANTITÉS DE MATIÈRE) !

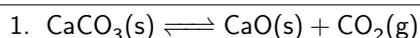
### VII.1.2 Calcul de la variance

#### Calcul direct

La définition de la variance peut se traduire mathématiquement selon :

$$\mathcal{V} = X - Y$$

où  $X$  est le nombre de paramètres intensifs *a priori* indépendants et  $Y$  est le nombre de relations indépendantes entre ces  $X$  variables.



Les variables intensives qui décrivent le système sont  $P$ ,  $T$ ,  $x_{\text{CaO}}$ ,  $x_{\text{CO}_2}$ , et  $x_{\text{CaCO}_3}$ , donc  $X = 5$ .

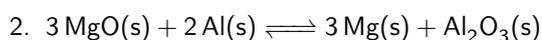
Les relations qui existent "entre" ces  $X$  variables sont :

– Tous les constituants sont seuls dans leur phase donc  $x_{\text{CaO}} = x_{\text{CO}_2} = x_{\text{CaCO}_3} = 1$

– Constante d'équilibre :  $K^0 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}$

On a donc  $Y = 4$ , et la variance du système est :

$$\mathcal{V} = X - Y = 1$$



Il y a  $X = 6$  variables intensives ( $P$ ,  $T$ ,  $x_{\text{MgO}}$ ,  $x_{\text{Al}}$ ,  $x_{\text{Mg}}$ ,  $x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ), qui sont reliées par  $Y = 5$  relations ( $x = 1$  pour tous les constituants qui sont seuls dans leur phase, et  $K^0$ ). La variance de cette équilibre est donc :

$$\mathcal{V} = 1$$

1. La fraction molaire d'un constituant se calcule pour chaque phase. Dans chaque phase, la somme des fractions molaires est égale à 1.

### Règle des phases de Gibbs

La variance peut également se calculer selon :

$$\mathcal{V} = N + 2 - \phi - k - r$$

où  $N$  est le nombre de constituants physico-chimiques,  $\phi$  est le nombre de phases,  $k$  est le nombre de réactions chimiques indépendantes entre les constituants (y compris les équilibres de changement de phase), et  $r$  est le nombre de contraintes imposées au système (conditions initiales par exemple).

La démonstration de la règle des phases se fait par application du calcul direct de la variance sur un système quelconque :

- Les  $X$  variables intensives qui décrivent un système sont :

Pression et température : 2

$N$  constituants physico-chimiques donc  $N$  fractions molaires

On a donc  $X = N + 2$

- Les  $Y$  relations entre les variables intensives sont :

Dans chaque phase,  $\sum_i x_i = 1$  : on a donc  $\phi$  relations.

Les  $k$  réactions indépendantes définissent  $k$  constantes d'équilibre soit  $k$  relations.

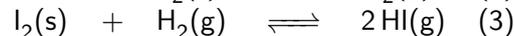
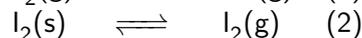
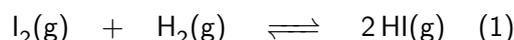
Les  $r$  contraintes rajoutent  $r$  relations "entre" les paramètres intensifs.

Il existe d'autres formulations de la règle des phases. On trouve notamment :

$$\mathcal{V} = n + 2 - \phi - k' - r$$

où  $n$  est le nombre de constituants chimiques<sup>1</sup> et  $k'$  le nombre de réactions sauf les changements de phase.

On considère un système décrit par les équilibres suivants :



- $N = 4$  ( $\text{I}_2(\text{s})$ ,  $\text{I}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{HI}(\text{g})$ )

- $\phi = 2$  (une phase gaz et une phase solide)

- $k = 2$  (car les 3 réactions ne sont pas indépendantes :  $(3) = (1) + (2)$ )

- $r = 0$  (pas de conditions initiales ou autre contrainte)

La variance de ce système est donc :

$$\mathcal{V} = N + 2 - \phi - k - r = 2$$

## VII.2 Déplacements d'équilibre

1. Une espèce présente dans plusieurs phases compte pour une seule espèce chimique mais pour plusieurs espèces physico-chimiques.

### VII.2.1 Déplacement ou rupture

Que se passe-t-il lorsqu'on modifie un paramètre intensif d'un système initialement dans un état d'équilibre ?

- Il ne se passe rien (pas de modification de l'avancement de la réaction à l'équilibre).
- Le système se déplace vers un nouvel état d'équilibre.
- L'équilibre est rompu : un des constituants physico-chimiques disparaît.

Dans les deux derniers cas, on dit que le paramètre modifié est un facteur d'équilibre.

Considérons l'équilibre liquide/vapeur de l'eau :  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   
 La variance de cet équilibre est  $\mathcal{V} = 1$  ( $N = 2$ ,  $\phi = 2$ ,  $k = 1$ ,  $r = 0$ ). Si on modifie la température ou la pression d'équilibre, alors une des espèces disparaît : il y a rupture d'équilibre.

De façon générale, si on modifie un facteur d'équilibre :

- $\mathcal{V} = 0$  ou  $\mathcal{V} = 1$  : il y a rupture d'équilibre
- $\mathcal{V} \geq 2$  : il y a déplacement d'équilibre

### VII.2.2 Loi générale de modération de Le Châtelier

Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée, c'est-à-dire en modère les effets.

### VII.2.3 Principe de l'étude

On peut démontrer la loi expérimentale de Le Châtelier à partir du schéma présenté sur la figure VII.1.

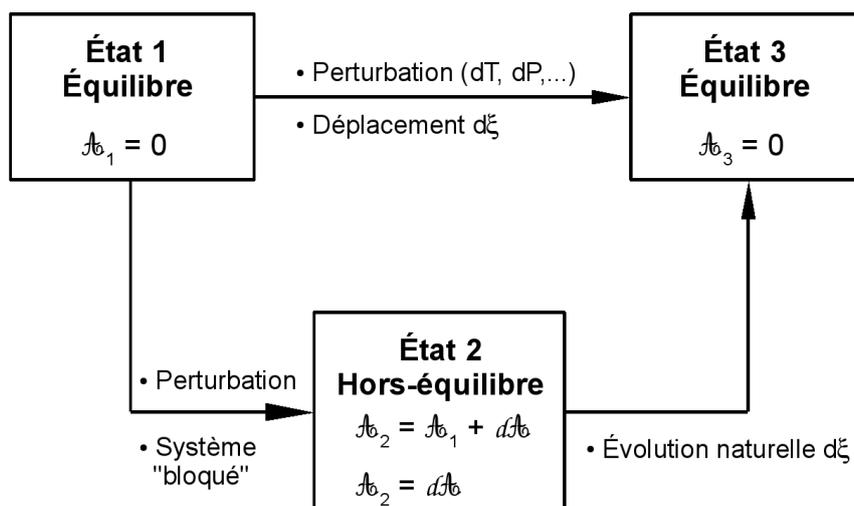


FIGURE VII.1 – Schéma de principe pour l'étude des déplacements d'équilibre.

Les différentes étapes du raisonnement sont les suivantes :

1. Au départ, le système est en équilibre chimique, donc  $\mathcal{A}_1 = 0$
2. On réalise un variation infinitésimale d'un facteur d'équilibre. L'affinité est alors égale à  $\mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_1 + d\mathcal{A} = d\mathcal{A}$ .
3. L'évolution du système ainsi obtenu est donnée par  $d\mathcal{A}.d\xi \geq 0$ . Pour connaître le sens d'évolution, il conviendra donc de chercher le signe de  $d\mathcal{A}$ .

### VII.2.4 Variation de pression à température constante - loi de Le Châtelier

#### Énoncé

Une augmentation de pression appliquée à un système fermé provoque un déplacement dans le sens d'une diminution de volume, c'est-à-dire notamment d'une diminution de la quantité de gaz.

#### Démonstration

On considère une réaction chimique symbolisée par :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

La variation de l'affinité avec la pression est donnée par :

$$\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial P}\right)_{T, n_i} = - \left(\frac{\partial (\sum_i \mu_i \nu_i)}{\partial P}\right)_{T, n_i} = - \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i}$$

Or la dérivée partielle du potentiel chimique par rapport à la pression est le volume molaire. On a donc :

$$\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial P}\right)_{T, n_i} = - \sum_i \nu_i V_{m,i}$$

On introduit la notation :

$$\Delta_r V = \sum_i \nu_i V_{m,i}$$

$\Delta_r V$  correspond à la variation de volume du système pour un avancement égal à une mole. On a donc :

$$d\mathcal{A} = -\Delta_r V dP$$

La condition d'évolution s'écrit :

$$d\mathcal{A}.d\xi = -\Delta_r V dP d\xi > 0$$

Si on augmente la pression ( $dP > 0$ ), alors  $\Delta_r V$  et  $d\xi$  sont de signes opposés, c'est-à-dire que si  $\Delta_r V > 0$  (augmentation du volume dans le sens direct de la réaction), alors  $d\xi < 0$  (déplacement dans le sens indirect). Ceci correspond bien à la loi de Le Châtelier.

En particulier, s'il y a des gaz dans la réaction, et sachant que le volume molaire des gaz est nettement supérieur à celui des phases condensées, on a :

$$\Delta_r V \simeq \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i V_{m,i}$$

avec  $V_{m,i} = \frac{RT}{P} > 0$  pour tout  $i$ .

La condition d'évolution peut alors se réécrire :

$$\left( \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i \right) dP d\xi < 0$$

Si  $dP > 0$ , alors  $d\xi > 0 \iff \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i < 0$ , c'est-à-dire qu'en cas d'une augmentation de pression, le système va tendre à diminuer le nombre de moles de gaz du système.

### Exemple

Équilibre de Boudouard :  $\text{C}(s) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$

Il y a une molécule de gaz à gauche de l'équilibre et deux à droite. Si on augmente la pression, l'équilibre se déplacera donc dans le sens indirect (consommation de  $\text{CO}(\text{g})$ ). Au contraire, si on diminue la pression, l'équilibre sera déplacé dans le sens direct (formation de  $\text{CO}(\text{g})$ ).

## VII.2.5 Variation de température - loi de Van't Hoff

### Énoncé

Une augmentation de température à pression ou volume constant provoque un déplacement dans le sens endothermique.

### Démonstration

Pour démontrer la loi de Van't Hoff sur le déplacement d'équilibre lors d'une variation de température à pression constante, nous allons partir de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{\Delta_r G}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, \xi} = - \frac{\Delta_r H}{T^2}$$

En développant la dérivée, et en utilisant la définition de l'affinité ( $\mathcal{A} = -\Delta_r G$ ), on obtient :

$$- \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T} \right)_{P, \xi} + \frac{\mathcal{A}}{T^2} = - \frac{\Delta_r H}{T^2}$$

Or,  $\mathcal{A} = 0$ , car le système est à l'équilibre avant la variation de température. On peut donc écrire :

$$d\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H}{T} dT$$

La condition d'évolution du système s'écrit alors :

$$\frac{\Delta_r H}{T} dT d\xi > 0$$

Si on augmente la température ( $dT > 0$ ), alors  $d\xi > 0 \iff \Delta_r H > 0$ , c'est-à-dire que l'équilibre se déplace dans le sens direct si la réaction est endothermique<sup>1</sup>.

### Exemple

$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta_r H^0 = -185 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 $\Delta_r H^0$  est négatif, donc la réaction est exothermique (dans le sens direct). Une augmentation de température va donc entraîner un déplacement de l'équilibre dans le sens indirect (décomposition de  $\text{SO}_3(\text{g})$ ). Au contraire, une diminution de la température provoquera un déplacement dans le sens direct (formation de  $\text{SO}_3(\text{g})$ ).

## VII.2.6 Ajout de constituants

Le déplacement d'un équilibre par ajout d'un constituant est beaucoup plus complexe que les deux cas précédents. En effet, lorsqu'on ajoute un constituant, on fait varier une grandeur extensive (la quantité de matière).

Le plus souvent, l'ajout d'un réactif entraîne sa consommation. Cependant, ceci n'est pas toujours vrai, car la loi de Le Châtelier s'applique sur des grandeurs intensives. C'est donc la fraction molaire du constituant qui va diminuer, ce qui est parfois réalisé par déplacement de la réaction dans le sens de la formation du constituant introduit.

De façon générale, l'évolution du système sera déterminée au cas par cas en calculant explicitement l'affinité, et en utilisant le raisonnement développé au paragraphe VII.2.3.

---

1. On a vu au paragraphe IV.2.3 que l'enthalpie de réaction était souvent assimilable à l'enthalpie standard de réaction. On considérera donc qu'une réaction est endothermique si  $\Delta_r H^0 > 0$ .

# Chapitre VIII

## Corrosion des métaux - Diagrammes d'Ellingham

### Sommaire

---

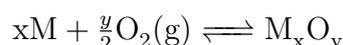
<b>VIII.1. Position du problème</b> . . . . .	<b>81</b>
<b>VIII.2. Construction des diagrammes d'Ellingham</b> . . . . .	<b>81</b>
VIII.2.1. Approximation d'Ellingham . . . . .	81
VIII.2.2. Variance du système - Domaines de stabilité . . . . .	83
<b>VIII.3. Applications</b> . . . . .	<b>84</b>
VIII.3.1. Corrosion d'un métal par le dioxygène . . . . .	84
VIII.3.2. Réduction d'un oxyde par un corps simple . . . . .	86

---

## VIII.1 Position du problème

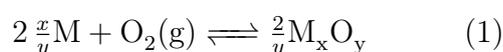
La plupart des éléments chimiques réagissent avec le dioxygène de l'air pour former des oxydes de formule générale  $M_xO_y$ . Dans cette formule, M est souvent un métal (Al, Fe, Cr,...), mais peut également être un non métal (C ou Si par exemple).

On s'intéresse ici à la réaction d'obtention<sup>1</sup> de l'oxyde par réaction du corps pur M avec le dioxygène :



Au cours de cette réaction, le nombre d'oxydation de l'oxygène passe de 0 (dans  $O_2$ ) à -II (dans  $M_xO_y$ ). Dans le même temps, le nombre d'oxydation de l'élément M augmente (il passe de 0 à  $(y \times II/x)$ ). La formation de l'oxyde se fait donc par une réaction d'oxydoréduction, qu'on appelle réaction rédox par voie sèche (par opposition aux réactions rédox en solution aqueuse).

Afin de comparer la formation de différents oxydes, on fixe une convention pour l'étude des réactions rédox en voie sèche. La convention choisie ici<sup>2</sup> est d'attribuer un coefficient stoechiométrique égal à -1 pour  $O_2$ . On étudiera donc dorénavant les réactions du type :



## VIII.2 Construction des diagrammes d'Ellingham

### VIII.2.1 Approximation d'Ellingham

L'enthalpie libre de la réaction (1) est donnée par :

$$\Delta_r G_1^0(T) = \Delta_r H_1^0(T) - T \Delta_r S_1^0(T)$$

L'approximation d'Ellingham consiste à faire l'hypothèse simplificatrice que l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction ( $\Delta_r H_1^0$  et  $\Delta_r S_1^0$  respectivement) sont indépendantes de la température, **en dehors de tout changement de phase d'un des constituants**. On a alors :

$$\Delta_r G_1^0(T) = \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0$$

Autrement dit, en l'absence de changement de phase d'un constituant, l'enthalpie libre standard de la réaction varie linéairement avec la température.

La pente de la droite  $\Delta_r G_1^0(T) = f(T)$  est donnée par  $\Delta_r S_1^0$ . Plus particulièrement, le sens de variation est donné par le signe de l'entropie standard de réaction.

Trois cas peuvent théoriquement se présenter, en fonction de la variation du nombre de moles de gaz  $\Delta \nu_g$  au cours de la réaction :

1. Attention, la réaction considérée ici n'est pas forcément une réaction de formation au sens thermodynamique du terme, car M n'est pas forcément pris dans son état standard de référence.

2. Cette convention n'est pas universelle.

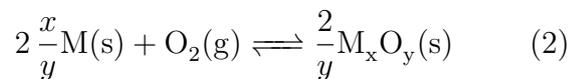
1.  $\Delta\nu_g > 0$  : dans ce cas,  $\Delta_r S_1^0 > 0$  et la pente est négative.
2.  $\Delta\nu_g < 0$  : dans ce cas,  $\Delta_r S_1^0 < 0$  et la pente est positive.
3.  $\Delta\nu_g = 0$  : dans ce cas,  $\Delta_r S_1^0 \approx 0$  et la pente est quasiment nulle.

En pratique, on s'intéresse le plus souvent à des réactions dans lesquelles le corps pur M et l'oxyde  $M_xO_y$  sont dans une phase condensée (solide ou liquide). On a alors  $\Delta\nu_g = -1$  et la pente est positive.

Lorsqu'un des constituants (le corps pur ou l'oxyde) change d'état, l'approximation d'Ellingham n'est plus valable, et les valeurs de  $\Delta_r H_1^0$  et  $\Delta_r S_1^0$  à considérer sont différentes en dessous et au-dessus de la température de changement d'état. Dans le cas où M et  $M_xO_y$  sont en phase condensée, les changements d'état possibles sont la fusion d'un des deux constituants ou des transitions à l'état solide entre deux variétés allotropiques qui correspondent à deux structures cristallines différentes (par exemple pour le carbone : le graphite et le diamant).

Nous allons considérer deux cas différents sur l'exemple de la fusion :

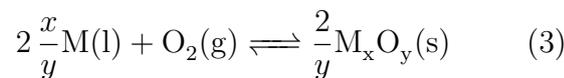
1. *Changement d'état du corps pur simple* :
  - Avant la température de fusion  $T_f$ , la réaction à considérer est :



L'enthalpie libre standard de la réaction s'écrit :

$$\Delta_r G_2^0(T) = \Delta_r H_2^0 - T \Delta_r S_2^0$$

- Après la température de fusion  $T_f$ , la réaction à considérer est :



L'enthalpie libre standard de la réaction s'écrit :

$$\Delta_r G_3^0(T) = \Delta_r H_3^0 - T \Delta_r S_3^0$$

La phase liquide étant plus désordonnée que la phase solide, on a :

$$\Delta_r S_2^0 > \Delta_r S_3^0$$

Ainsi, la pente de  $\Delta_r G^0(T) = f(T)$  est plus grande après la fusion du corps pur simple (voir figure VIII.1a).

2. *Changement d'état de l'oxyde* :

Un raisonnement similaire à celui fait ci-dessus aboutit à la conclusion inverse, à savoir que lors de la fusion de l'oxyde, la pente de  $\Delta_r G^0(T) = f(T)$  diminue (voir figure VIII.1b).

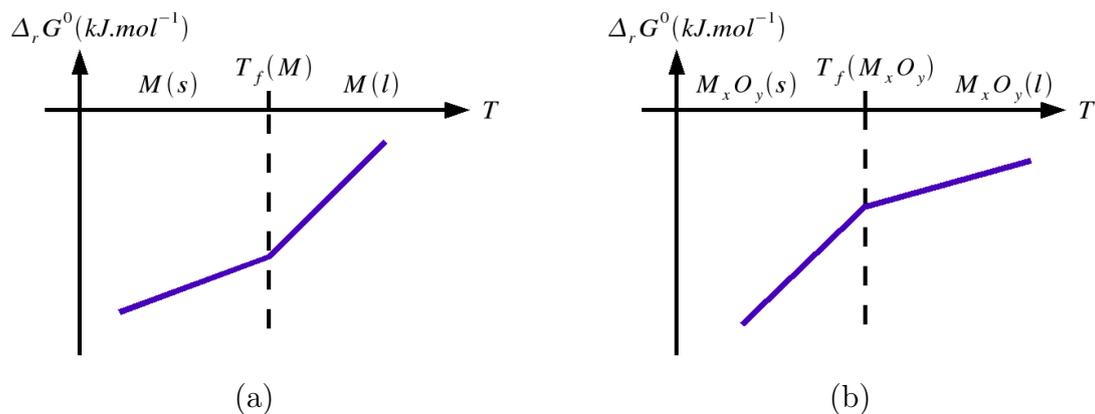
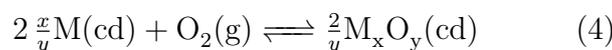


FIGURE VIII.1 – Modification des pentes dans le diagramme d'Ellingham lors d'un changement d'état

### VIII.2.2 Variance du système - Domaines de stabilité

On se place encore une fois dans le cas le plus fréquent où les espèces  $M$  et  $M_xO_y$  sont dans une phase condensée (cd) :



Le système comporte alors trois phases, et la règle des phases de Gibbs donne pour la variance :

$$\mathcal{V} = 2 + N - \phi - (k + r) = 2 + 3 - 3 - (0 + 1) = 1$$

Le système est monovariant, ce qui signifie qu'à une température donnée, il n'existe qu'un état d'équilibre possible. En d'autres termes, il existe une relation entre la pression d'équilibre et la température.

À une température  $T$  l'affinité de la réaction s'écrit :

$$\mathcal{A}_4(T) = -\Delta_r G_4^0(T) + RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0}$$

car  $M$  et  $M_xO_y$  sont des phases condensées pures. À l'équilibre, l'affinité est nulle et on a donc :

$$\Delta_r G_4^0(T) = RT \ln \frac{P_{O_2,eq}}{P^0}$$

Ainsi, l'affinité chimique du système peut s'écrire :

$$\mathcal{A}_4(T) = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2,eq}}$$

On peut alors considérer trois cas :

1.  $P_{O_2} = P_{O_2,eq}$  : l'affinité est nulle et le système est à l'équilibre. Sur le diagramme d'Ellingham, le point se trouve sur la droite d'équilibre  $\Delta_r G^0 = f(T)$  (point  $S_1$  sur la figure VIII.2).

2.  $P_{O_2} > P_{O_2,eq}$  : l'affinité est positive et le système évolue dans le sens de la consommation du corps simple M. Si la pression de dioxygène est maintenue constante, alors le système évolue jusqu'à disparition complète du corps pur. Cette situation correspond à l'espace situé au-dessus de la courbe d'équilibre et correspond ainsi au domaine de stabilité de l'oxyde (exemple : point  $S_2$  sur la figure VIII.2).
3.  $P_{O_2} < P_{O_2,eq}$  : l'affinité est négative et le système évolue dans le sens de la réduction de l'oxyde. Si la pression de dioxygène est maintenue constante, alors le système évolue jusqu'à disparition complète de l'oxyde. Cette situation correspond à l'espace situé en dessous de la courbe d'équilibre et correspond ainsi au domaine de stabilité du corps simple (exemple : point  $S_3$  sur la figure VIII.2).

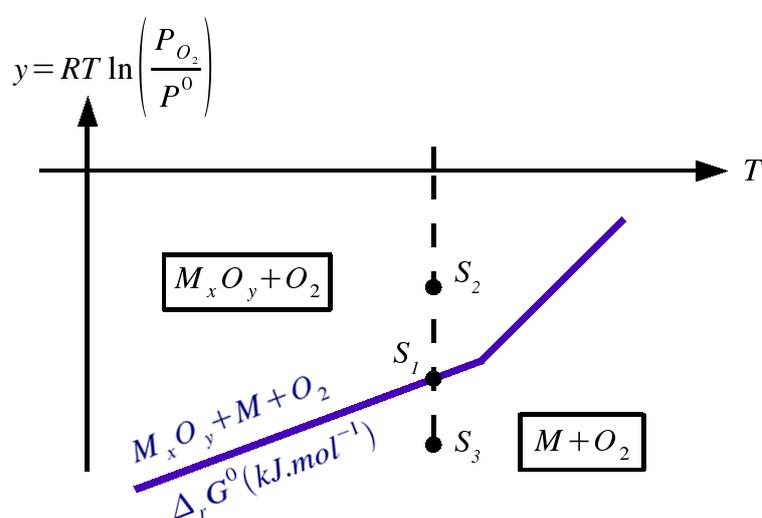


FIGURE VIII.2 – Domaines de stabilité des espèces M et  $M_xO_y$  dans un diagramme d'Ellingham

Un diagramme d'Ellingham est donc une représentation dans le plan  $(T, y)$  des domaines de stabilités des corps simples et de leurs oxydes, avec :

$$y = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0}$$

Dans ce diagramme, l'équilibre entre les deux espèces est représentée par la courbe  $\Delta_r G^0 = f(T)$  qui, dans l'approximation d'Ellingham est la combinaison de segments de droites. De plus, dans ce diagramme, si on fixe la pression  $P_{O_2}$ ,  $y = f(T)$  est une droite passant par l'origine.

## VIII.3 Applications

### VIII.3.1 Corrosion d'un métal par le dioxygène

Nous avons vu que dans le cas où les espèces M et  $M_xO_y$  sont en phase condensée, la variance du système est égale à 1. Ceci signifie qu'à chaque température, il n'existe qu'une

seule pression pour laquelle les trois espèces sont en équilibre. Au-dessus de cette pression, seul l'oxyde existe. En dessous de cette pression, seul le corps simple existe. Cette pression est appelée pression de corrosion  $P_{corr}$  à la température  $T$ .

Les diagrammes d'Ellingham permettent de déterminer graphiquement les pressions de corrosion. Celle-ci correspond à l'intersection entre  $\Delta_r G^0$  et la verticale à la température  $T$  (voir figure VIII.3a). La pression de corrosion est alors donnée par :

$$P_{corr}(T) = P^0 e^{\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}}$$

Dans l'atmosphère, la pression en dioxygène est  $P_{O_2} \approx 0,21$  bar. Or, mis à part les métaux nobles (or, platine), les pressions de corrosion des métaux sont largement inférieures à cette valeur (voir le tableau VIII.3.1). La plupart des métaux sont donc corrodés dans l'air.

Métal	Oxyde	$P_{corr}$ (bar)	Métal	Oxyde	$P_{corr}$ (bar)
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.10 <sup>-186</sup>	Mn	MnO	5.10 <sup>-128</sup>
Ag	Ag <sub>2</sub> O	10 <sup>-4</sup>	Au	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.10 <sup>15</sup>
Cu	CuO	4.10 <sup>-46</sup>	Pb	PbO	6.10 <sup>-24</sup>
Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.10 <sup>-88</sup>	Zn	ZnO	2.10 <sup>-112</sup>

TABLE VIII.1 – Pressions de corrosion de métaux à 298 K

On définit également la température limite de corrosion  $T_L$  qui correspond, pour une pression en dioxygène donnée, à la température en dessous de laquelle le corps simple M est oxydé. À partir du diagramme d'Ellingham, on lit cette valeur à l'intersection de la courbe  $\Delta_r G^0 = f(T)$  et de la droite  $y = RT \ln(P_{O_2}/P^0)$ . En effet, avant cette intersection, la droite  $y = f(T)$  est au-dessus de la courbe d'équilibre et on est dans le domaine de stabilité de M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Après cette intersection, la droite est en dessous de la courbe d'équilibre et on est donc dans le domaine de stabilité de M (voir figure VIII.3b).

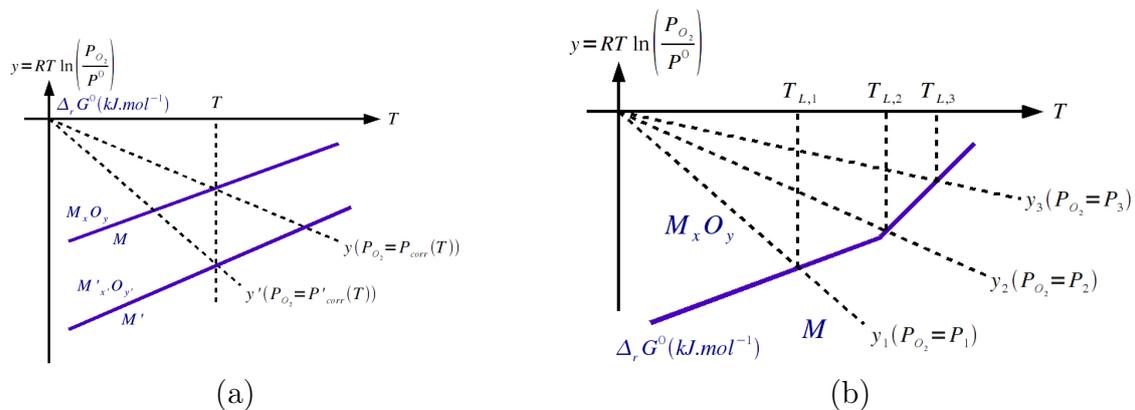
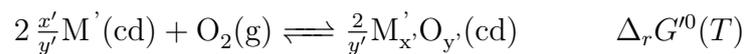
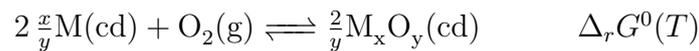


FIGURE VIII.3 – Représentations graphiques de la pression de corrosion et de la température limite de corrosion

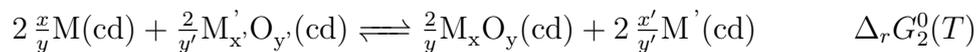
### VIII.3.2 Réduction d'un oxyde par un corps simple

On s'intéresse ici à la coexistence de deux couples  $M_xO_y/M$  et  $M'_xO_{y'}/M'$ , pour lesquels le diagramme d'Ellingham est représenté sur la figure VIII.4. Les deux équilibres d'obtention des oxydes sont :



Si les quatre espèces coexistent, alors la variance du système est nulle. Le système est alors invariant : il ne peut exister qu'un seul état d'équilibre !

Le système à considérer est donc régi par l'équation-bilan :



avec  $\Delta_r G_2^0(T) = \Delta_r G^0(T) - \Delta_r G'^0(T)$

L'affinité de ce système est égale à l'affinité standard car tous les constituants sont en phase condensée :

$$\mathcal{A}_2(T) = -\Delta_r G_2^0(T)$$

La condition d'équilibre  $\mathcal{A}_2 = 0$  est réalisée si, et seulement si :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r G'^0(T)$$

Sur le diagramme d'Ellingham, cet état correspond à l'intersection des courbes d'équilibre des deux couples. La température correspondant à cette intersection (si elle existe), est appelée température d'inversion  $T_i$ . Pour toute autre température, le système est hors d'équilibre et le système évolue jusqu'à disparition du réactif minoritaire. L'observation de la figure VIII.4 montre que le corps simple réduit l'oxyde de de tout couple situé au-dessus de lui dans le diagramme d'Ellingham.

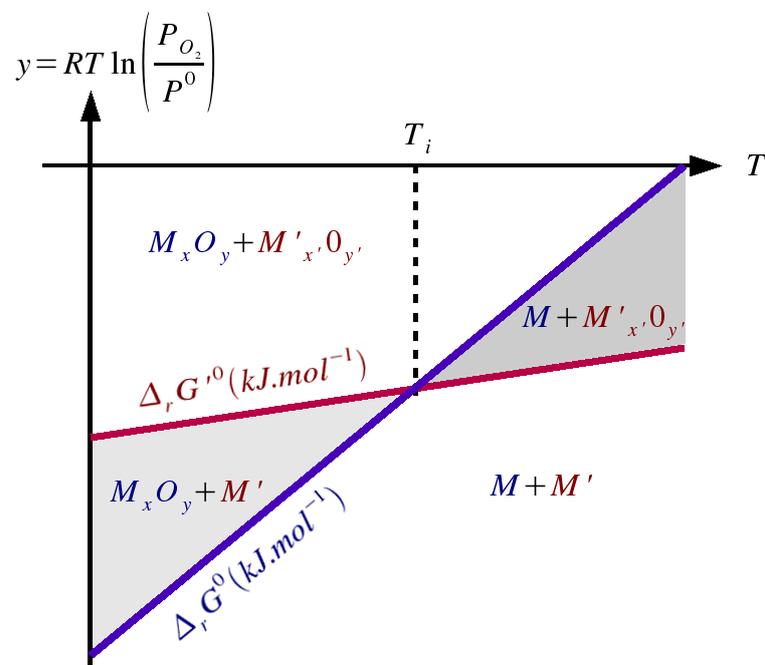


FIGURE VIII.4 – Réduction d'un oxyde par un corps simple

# Chapitre IX

## Réactions Acide/Base

### Sommaire

---

<b>IX.1 Couples Acide/Base et pH</b> . . . . .	<b>89</b>
IX.1.1 Acidité et basicité de Brönstedt . . . . .	89
IX.1.2 Couples Acide/Base de l'eau . . . . .	89
IX.1.3 Définition du pH . . . . .	89
IX.1.4 Force des acides et des bases . . . . .	90
IX.1.5 Diagrammes de prédominance . . . . .	91
IX.1.6 Échelle d'acidité . . . . .	92
<b>IX.2 Calcul du pH d'une solution</b> . . . . .	<b>94</b>
IX.2.1 Généralités . . . . .	94
IX.2.2 Calcul de pH - méthode systématique . . . . .	95
IX.2.3 Méthode de la réaction prépondérante . . . . .	95
<b>IX.3 Calculs de pH de systèmes simples</b> . . . . .	<b>96</b>
IX.3.1 Acide fort . . . . .	96
IX.3.2 Base forte . . . . .	97
IX.3.3 Acide faible . . . . .	97
IX.3.4 Base faible . . . . .	98
IX.3.5 Polyacides/polybases . . . . .	98
IX.3.6 Ampholytes/amphotères . . . . .	99
<b>IX.4 Calcul de pH de mélanges</b> . . . . .	<b>100</b>
IX.4.1 Mélange d'acides . . . . .	100
IX.4.2 Mélange de bases . . . . .	102
IX.4.3 Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée . . . . .	102
IX.4.4 Exemple d'étude d'un mélange quelconque . . . . .	104

---

## IX.1 Couples Acide/Base et pH

### IX.1.1 Acidité et basicité de Brönstedt

**Acide** : espèce chimique susceptible de libérer un proton  $H^+$  ( $HNO_3$ ,  $CH_3CO_2H$ ,...).

**Base** : espèce chimique susceptible de capter un proton  $H^+$  ( $OH^-$ ,  $NH_3$ ,...). Les bases possèdent nécessairement un doublet non liant.

À tout acide correspond une base conjuguée, d'où la notion de couple Acide/Base. On utilisera régulièrement deux notations :

- $AH/A^-$  :  $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$
- $BH^+/B$  :  $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$

Une réaction acide/base correspond à l'échange d'un proton entre un acide et une base.

### IX.1.2 Couples Acide/Base de l'eau

L'eau peut à la fois jouer le rôle d'acide et de base. On dit que l'eau est un amphotère ou ampholyte :

- $H_2O$  base :  $H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$  - couple  $H_3O^+/H_2O$   
 $H_3O^+$  est l'acide conjugué de  $H_2O$ . Il est appelé ion hydronium ou oxonium.
- $H_2O$  acide :  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^-$  - couple  $H_2O/HO^-$   
 $HO^-$  est la base conjuguée de  $H_2O$ . Elle est appelée ion hydroxyde.

L'eau étant à la fois acide et base, elle réagit sur elle-même dans une réaction dite d'autoprotolyse de l'eau :



$K_e$  est la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse et est appelée produit ionique de l'eau. Elle ne dépend que de la température. À  $25^\circ C$ , on a :

$$K_e = 10^{-14} \quad \text{soit} \quad pK_e = -\log K_e = 14$$

### IX.1.3 Définition du pH

Le pH est une grandeur sans dimension définie par :

$$pH = -\log (a_{H_3O^+}) = -\log [H_3O^+]$$

où  $a_{H_3O^+}$  est l'activité de  $H_3O^+$  assimilée à  $[H_3O^+]$  donnée en  $mol.L^{-1}$ .

On définit de manière symétrique la grandeur pOH selon :

$$pOH = -\log [HO^-]$$

Le pOH n'est pas une quantité "officielle". Néanmoins, on l'utilisera parfois car elle permet de retrouver facilement certaines formules.

Le pH et le pOH sont reliés par :

$$pK_e = \text{pH} + \text{pOH}$$

Par la suite et par souci de simplification des notations, on notera :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = h \quad \text{et} \quad [\text{HO}^-] = \omega$$

On confondra également la notion de proton solvaté dans l'eau (parfois noté  $\text{H}_{\text{aq}}^+$ ) et d'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

## IX.1.4 Force des acides et des bases

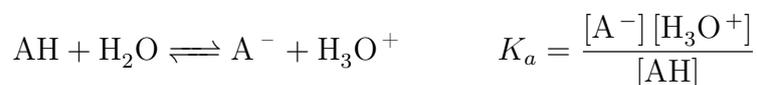
### Acides et bases forts

Lorsqu'on considère un couple Acide/Base noté  $\text{AH}/\text{A}^-$  en solution aqueuse, trois cas peuvent se produire :

1. AH réagit totalement avec l'eau (il est complètement dissocié) et  $\text{A}^-$  ne réagit pas : on dit que AH est un acide fort et  $\text{A}^-$  une base indifférente.
2.  $\text{A}^-$  réagit totalement avec l'eau (elle est complètement protonée) et AH ne réagit pas : on dit que  $\text{A}^-$  est une base forte et AH est un acide indifférent.
3. AH et  $\text{A}^-$  réagissent partiellement avec l'eau : on dit que AH est un acide faible et que  $\text{A}^-$  est une base faible.

### Constante d'acidité

Dans le cas d'un couple Acide faible/Base faible, on définit une constante d'acidité  $K_a$  qui correspond à la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau :



La constante d'acidité caractérise la force de l'acide : plus  $K_a$  est grand, plus l'acide est dissocié, c'est-à-dire plus l'acide est fort. À la place du  $K_a$ , on utilise fréquemment le  $\text{p}K_a$  défini par :

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

Avec cette échelle, la force de l'acide augmente lorsque le  $\text{p}K_a$  diminue.

De façon symétrique, on peut définir la constante de basicité  $K_b$  comme constante d'équilibre de la réaction de la base avec l'eau :



On définit également :

$$pK_b = -\log K_b$$

À partir des expressions de  $K_a$  et  $K_b$ , on peut montrer :

$$K_a K_b = K_e \quad \text{ou} \quad pK_a + pK_b = pK_e$$

### pKa des couples de l'eau

- Couple  $H_3O^+/H_2O$  :  $H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+$   $K_a = 1$  soit  $pK_a = 0$
- Couple  $H_2O/HO^-$  :  $H_2O + H_2O \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+$   $K_a = K_e$  soit  $pK_a = 14$

## IX.1.5 Diagrammes de prédominance

### Espèces prédominantes et majoritaires

De manière générale en solution aqueuse, on considère qu'une espèce X est prédominante par rapport à une espèce Y si :

$$[X] \geq [Y] \quad \text{soit} \quad \frac{[X]}{[Y]} \geq 1$$

On considérera que l'espèce est majoritaire si :

$$\frac{[X]}{[Y]} \geq 10$$

On notera dans ce cas-là :  $[X] \gg [Y]$

### Application aux couples Acide/Base

1. L'acide AH est majoritaire par rapport à la base  $A^-$  :

$$\frac{[AH]}{[A^-]} \geq 10$$

En utilisant cette inégalité avec l'expression de la constante d'acidité, on obtient :

$$K_a = \frac{[A^-] h}{[AH]} \leq \frac{h}{10}$$

ce qui est équivalent à :

$$pH \leq pK_a - 1$$

2. La base  $A^-$  est majoritaire par rapport à l'acide AH :

$$\frac{[A^-]}{[AH]} \geq 10$$

On démontre de la même manière que dans le cas précédent que ceci équivaut à :

$$pH \geq pK_a + 1$$

On peut ainsi déterminer des domaines de prédominance des espèces du couple Acide/Base en fonction du pH, comme montré sur la figure IX.1.

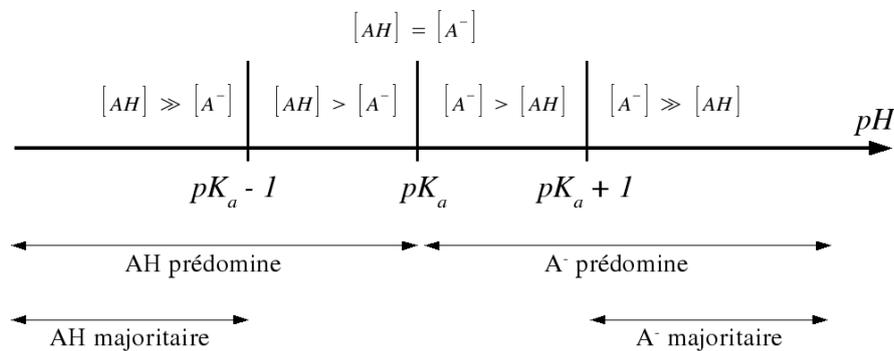


FIGURE IX.1 – Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques

### IX.1.6 Échelle d'acidité

Le  $pK_a$  étant une mesure de la force d'un acide, on peut l'utiliser pour définir une échelle d'acidité et classer les couples Acide/Base comme sur la figure IX.2.

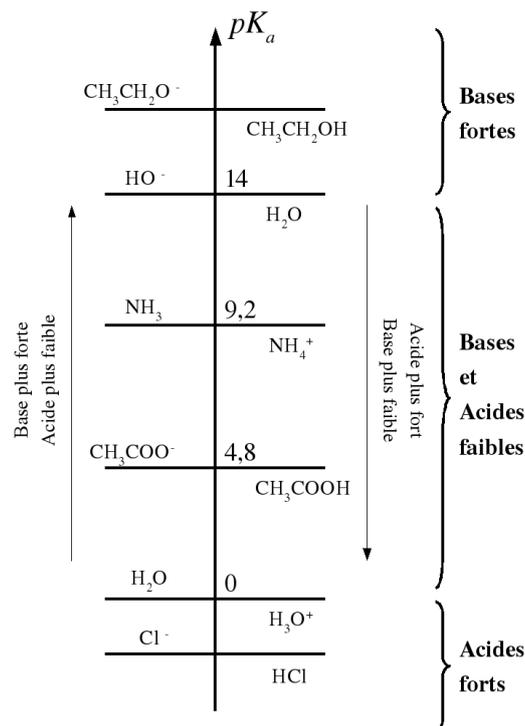
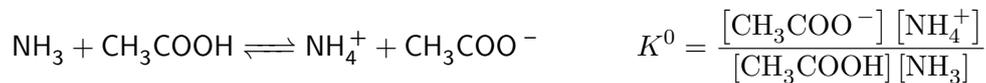


FIGURE IX.2 – Échelle d'acidité et exemples de couples Acide/Base

À l'aide de cette échelle d'acidité, on peut prévoir les réactions qui ont lieu entre deux couples Acide/Base avec la règle suivante :

L'ACIDE LE PLUS FORT RÉAGIT AVEC LA BASE LA PLUS FORTE.

Exemple : couples  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  ( $\text{pK}_{a1} = 9,2$ ) et  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $\text{pK}_{a2} = 4,8$ )  
 La réaction la plus favorable se produit entre l'acide le plus fort  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et la base la plus forte  $\text{NH}_3$  :



En multipliant et divisant par  $h$  la constante d'équilibre, on peut faire apparaître les constantes d'acidité des deux couples :

$$K^0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} h \times \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \frac{1}{h} = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)}$$

En faisant apparaître les  $\text{pK}_a$ , on obtient :

$$K^0 = \frac{10^{-\text{pK}_{a1}}}{10^{-\text{pK}_{a2}}} = 10^{\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1}} = 10^{4,4} \gg 1$$

La réaction entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est donc quantitative.

On peut généraliser ce résultat en considérant deux couples  $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$  ( $\text{pK}_{a1}$ ) et  $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$  ( $\text{pK}_{a2}$ ). La réaction entre l'acide  $\text{A}_1\text{H}$  et la base  $\text{A}_2^-$  s'écrit :



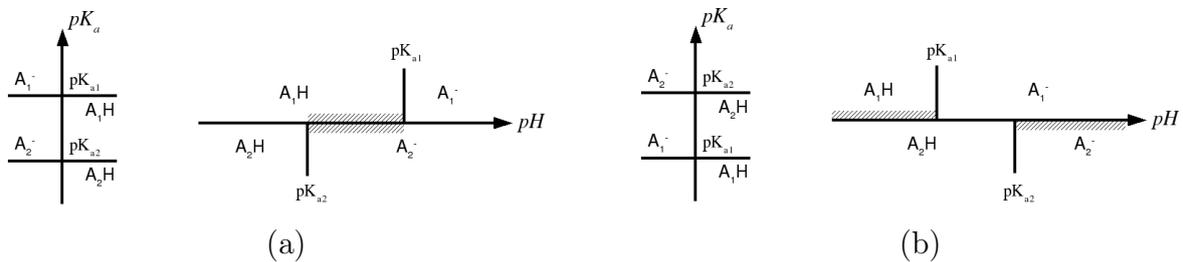
On distingue alors deux cas :

1. Premier cas :  $\text{pK}_{a1} > \text{pK}_{a2}$  (soit  $K_{a1} < K_{a2}$ )

On a donc  $K^0 < 1$  : la réaction est déplacée vers la gauche. L'échelle d'acidité et les domaines de prédominance des différentes espèces sont représentés sur la figure IX.3a. Dans ce cas, où les domaines de prédominance de  $\text{A}_1\text{H}$  et  $\text{A}_2^-$  ont une région commune, la réaction est limitée ( $K^0 < 1$ ).

2. Deuxième cas :  $\text{pK}_{a1} < \text{pK}_{a2}$  (soit  $K_{a1} > K_{a2}$ )

On a alors  $K^0 > 1$  : la réaction est déplacée vers la droite. L'échelle d'acidité et les domaines de prédominance des différentes espèces sont représentés sur la figure IX.3b. Dans ce cas, où les domaines de prédominance de  $\text{A}_1\text{H}$  et  $\text{A}_2^-$  sont distincts, on a  $K^0 > 1$ . Si  $K^0 > 10^3$  (qui correspond à  $\Delta\text{pK}_a \geq 3$ ), la réaction est dite quantitative.

FIGURE IX.3 – Réaction entre deux couples Acide/Base. (a) :  $pK_{a1} > pK_{a2}$ ; (b) :  $pK_{a2} > pK_{a1}$ 

## IX.2 Calcul du pH d'une solution

### IX.2.1 Généralités

#### Solutions acides et solutions basiques

On dira qu'une solution est acide si les ions  $H_3O^+$  sont majoritaires par rapport aux ions  $HO^-$ , c'est-à-dire si :

$$h \geq 10\omega$$

Sachant que  $K_e = h\omega$ , cette condition peut se réécrire comme :

$$h \geq \frac{10\omega}{h} \iff h \geq \sqrt{10K_e}$$

En appliquant la fonction  $-\log$ , on obtient finalement qu'une solution est acide si :

$$pH \leq \frac{1}{2}(pK_e - 1) = 6,5$$

Au contraire, une solution sera dite basique si les ions  $HO^-$  sont majoritaires par rapport aux ions  $H_3O^+$ , c'est-à-dire si :

$$\omega \geq 10h$$

Un raisonnement similaire à celui effectué dans le cas précédent permet de montrer qu'une solution est basique si :

$$pH \geq \frac{1}{2}(pK_e + 1) = 7,5$$

Une conséquence de ces propriétés est qu'on pourra négliger l'autoprotolyse de l'eau si on a une réaction acide ou basique, c'est-à-dire si :

$$pH \leq 6,5 \quad \text{ou} \quad pH \geq 7,5$$

Dans le cas contraire, il faudra tenir compte de la réaction d'autoprotolyse de l'eau pour le calcul du pH d'une solution.

### Précision des mesures de pH

Il est possible en pratique de réaliser une mesure de pH avec une précision  $\Delta\text{pH} = 0,05$ . Lors des calculs théoriques de pH, on ne donnera donc pas une précision supérieure à 0,05.

Par définition, on a  $\text{pH} = -\log h$ , c'est-à-dire<sup>1</sup> :

$$2,3 \text{pH} = -\ln h$$

En différenciant cette expression, on obtient :

$$2,3 d\text{pH} = -\frac{dh}{h} \quad \text{donc} \quad \frac{\Delta h}{h} = 2,3 \Delta\text{pH}$$

Avec  $\Delta\text{pH} = 0,05$ , l'incertitude relative sur la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est égale à :

$$\frac{\Delta h}{h} = 11,5\%$$

On voit ici qu'une mesure de pH ne permet pas d'atteindre avec précision la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

### IX.2.2 Calcul de pH - méthode systématique

La méthode directe de calcul du pH d'une solution consiste à établir toutes les relations qui lient les différentes espèces acides et basiques pour obtenir un système à  $n$  équations à  $n$  inconnues. Ces relations sont fournies par :

- la conservation de la matière ( $[\text{A}^-] + [\text{AH}] = \text{C}^{\text{te}}$ )
- l'électroneutralité de la solution
- les constantes de réactions ( $K_a, K_e, \dots$ ).

Il reste ensuite à résoudre ce système d'équations. Néanmoins, cette résolution peut se résoudre longue et fastidieuse, même s'il est possible de réaliser certaines approximations. De plus, cette résolution est purement mathématique. C'est pourquoi on préférera généralement utiliser des méthodes plus "chimiques" comme la méthode de la réaction prépondérante.

### IX.2.3 Méthode de la réaction prépondérante

La méthode de la réaction prépondérante consiste à déterminer itérativement quelle réaction produit le plus grand effet sur le système<sup>2</sup> (c'est-à-dire celle qui possède la plus grande constante de réaction  $K^0$ ), jusqu'à trouver une réaction dont les effets sont négligeables sur la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Le schéma explicatif de cette méthode est détaillé sur la figure IX.4.

1. La fonction log correspond à  $\frac{\ln}{\ln(10)}$ , et  $\ln(10) \simeq 2,3$ .

2. Dans le cas qui nous intéresse, il s'agit de réactions Acide/Base, mais le principe de cette méthode est généralisable à l'étude d'autres systèmes chimiques.

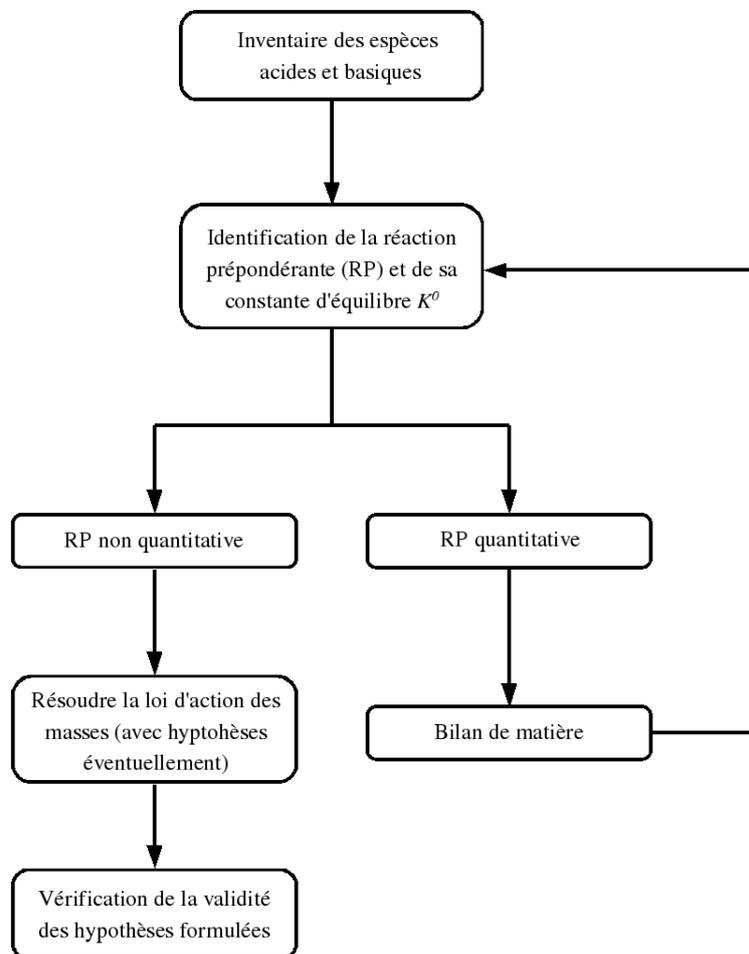


FIGURE IX.4 – Schéma de principe de la méthode de la réaction prépondérante

## IX.3 Calculs de pH de systèmes simples

### IX.3.1 Acide fort

On considère une solution de concentration  $C$  en acide fort AH. Par définition de l'acide fort, AH est complètement dissocié en  $A^-$  et  $H^+$ , donc on a  $h = C$ . Le pH de la solution est donc :

$$\text{pH} = \text{p}C = -\log C$$

Avant de conclure, il convient de vérifier que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, c'est-à-dire que  $\text{pH} \leq 6,5$ . Dans le cas contraire, on doit tenir compte de la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



Pour déterminer la valeur du pH, il faut ainsi résoudre l'équation du second degré en  $\varepsilon$  obtenue avec l'expression du  $K_e$ .

### IX.3.2 Base forte

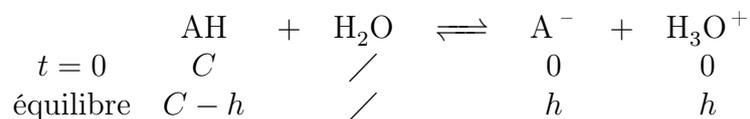
Une base forte  $A^-$  réagit complètement avec l'eau. Pour une solution de base forte de concentration  $C$ , on a donc  $\omega = C$ , d'où :

$$pOH = pC = -\log C \quad \text{soit} \quad pH = pK_e - pOH = pK_e - pC$$

Cette expression est valable si la valeur de pH obtenue est supérieure à 7,5. Dans le cas contraire, il faut tenir compte de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau.

### IX.3.3 Acide faible

Dans le cas d'une solution d'acide faible AH de concentration  $C$ , on a :



On obtient la concentration en protons à partir de l'expression de la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{h^2}{C - h}$$

Pour un acide faible, on peut souvent faire l'approximation de faible dissociation, ce qui équivaut à dire que  $h \ll C$ . La constante d'acidité peut alors être simplifiée :

$$K_a \simeq \frac{h^2}{C}$$

Cette équation se résout facilement et on obtient :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC)$$

Pour valider cette expression, il faut vérifier les deux hypothèses faites pour ce calcul :

1. on a supposé que AH est peu dissocié, soit  $h \ll C$ , ou encore :

$$\frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \geq 10$$

On a vu au paragraphe IX.1.5 que cette condition revient à dire qu'on est dans le domaine de prédominance de AH, c'est-à-dire :

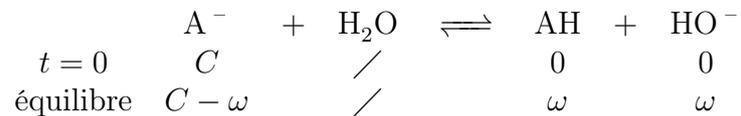
$$pH \leq pK_a - 1$$

Si cette inégalité n'est pas vérifiée, alors il faut résoudre rigoureusement l'expression du  $K_a$ .

2. on a également supposé (implicitement) que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable. Il faut donc vérifier qu'on a bien  $pH \leq 6,5$ . Dans le cas contraire, il faut tenir compte de la réaction d'autoprotolyse.

### IX.3.4 Base faible

Pour une solution de base faible  $A^-$  de concentration  $C$ , on considère l'équation-bilan suivante :



La constante d'équilibre est la constante de basicité :

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{\omega^2}{C - \omega}$$

Une base faible réagissant faiblement avec l'eau, on peut faire l'hypothèse que  $\omega \ll C$  pour simplifier la résolution de cette équation. Ceci permet d'obtenir une expression pour le pOH similaire à celle obtenue pour le pH dans le cas d'un acide faible :

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b + \text{p}C)$$

On peut en déduire l'expression du pH :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a - \text{p}C)$$

Comme dans le cas de l'étude d'un acide faible, il y a deux hypothèses à valider :

1. la base  $A^-$  a peu réagi avec l'eau, c'est-à-dire qu'elle est majoritaire par rapport à l'acide AH, soit :

$$\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$$

2. l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, c'est-à-dire  $\text{pH} \geq 7,5$ .

### IX.3.5 Polyacides/polybases

Les polyacides (et leurs équivalents polybases) sont des espèces qui sont capables d'échanger plusieurs protons.

L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est un polyacide qui peut se déprotone deux fois successivement :



De manière symétrique,  $SO_4^{2-}$  est une polybase qui peut se protoner deux fois.

Dans un cadre plus général, on va raisonner sur le cas d'un polyacide présentant deux acidités successives :

$$H_2A / HA^- : K_{a1} = \frac{[HA^-] h}{[H_2A]} \qquad HA^- / A^{2-} : K_{a2} = \frac{[A^{2-}] h}{[HA^-]}$$

avec  $K_{a1} > K_{a2}$  (ou  $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$ ).

Deux cas vont alors se présenter :

1. Premier cas :  $K_{a1} \gg K_{a2}$  soit  $\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{a1} \geq 2$

Il suffit de ne considérer que la première acidité et on est ramené au cas d'un acide faible. Ceci fait, on vérifie en fonction du diagramme de prédominance s'il faut tenir compte de la seconde acidité.

2. Second cas :  $K_{a1} \sim K_{a2}$  soit  $\Delta pK_a \leq 2$

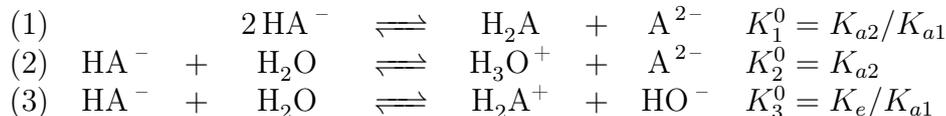
Il faut alors prendre en compte les deux équilibres simultanément et faire un bilan complet.

En pratique, on tient uniquement compte dans un premier temps de la première acidité pour calculer le pH. En fonction de la valeur obtenue (de sa position dans les diagrammes de prédominance), on avise...

### IX.3.6 Ampholytes/amphotères

Un ampholyte (ou amphotère) est une espèce chimique pouvant jouer à la fois le rôle de base et d'acide. C'est le cas d'une espèce  $HA^-$  engagée dans les couples  $AH_2/HA^-$  (en tant que base) et  $HA^-/A^{2-}$  (en tant qu'acide).

Trois réactions peuvent donc se dérouler dans le cas d'un amphotère :



Très souvent, on a  $K_1^0 \gg K_2^0$  et  $K_3^0$ , donc la RP est la réaction (1), et on a :

$$[A^{2-}] = [H_2A]$$

L'astuce pour calculer le pH consiste alors à multiplier les deux constantes d'acidité :

$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[A^{2-}] h}{[HA^-]} \times \frac{[AH^-] h}{[A_2H]} = h^2$$

On obtient ainsi :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

Afin de valider cette expression, il convient de vérifier que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, c'est-à-dire qu'on a :

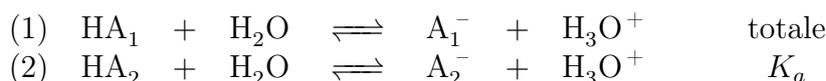
$$pH \leq 6,5 \quad \text{ou} \quad pH \geq 7,5$$

## IX.4 Calcul de pH de mélanges

### IX.4.1 Mélange d'acides

#### Mélange acide fort/acide faible

On considère un mélange contenant un acide fort  $\text{HA}_1$  de concentration  $C_1$  et un acide faible  $\text{HA}_2$  de concentration  $C_2$ . Les deux réactions possibles sont :



La première réaction prépondérante est la réaction (1). On a donc  $h = C_1$  et on peut calculer le pH selon :

$$\text{pH} = \text{p}C_1$$

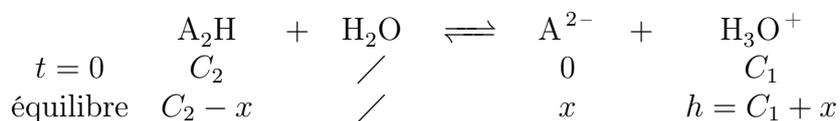
Cette expression est valable si la deuxième réaction est négligeable, c'est-à-dire si on a :

$$[\text{A}_2^-] \ll [\text{A}_2\text{H}]$$

Il faut donc vérifier qu'on a :

$$\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$$

Dans le cas contraire, il faut tenir compte de la réaction (2), en y incorporant le bilan de la réaction (1) (c'est-à-dire  $h = C_1$  initialement) :



On peut alors calculer la concentration en protons en résolvant rigoureusement<sup>1</sup> l'équation du second degré donné par le  $K_a$  :

$$K_a = \frac{(C_1 + x)x}{C_2 - x}$$

Après résolution de cette équation, il faut bien sûr vérifier que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

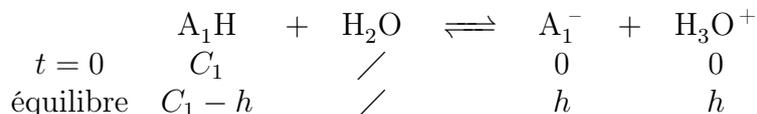
#### Mélange d'acides faibles

On se place maintenant dans le cas d'un mélange entre deux acides faibles  $\text{A}_1\text{H}$  et  $\text{A}_2\text{H}$  avec :

- couple  $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$  :  $K_{a1}$  et concentration  $C_1$
- couple  $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$  :  $K_{a2}$  et concentration  $C_2$
- on suppose  $K_{a1} > K_{a2}$  ( $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$ ).

1. L'approximation de faible dissociation de l'acide faible réalisée au paragraphe IX.3.3 ne sera pas vérifiée, car on sait d'ores-et-déjà que  $\text{pH} \geq \text{p}K_a - 1$

La réaction prépondérante est la réaction de  $A_1H$  sur l'eau :



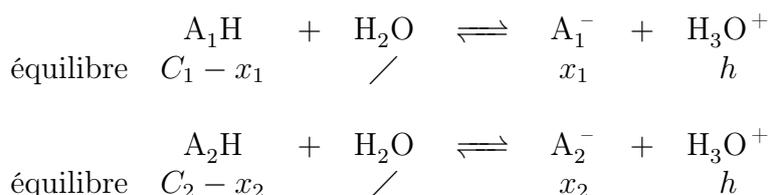
Le pH est donné, comme montré dans le paragraphe IX.3.3 par :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pC}_1)$$

Les hypothèses à vérifier sont les suivantes :

1.  $\text{pH} \leq \text{pK}_{a1} - 1$
2.  $\text{pH} \leq \text{pK}_{a2} - 1$

Si la deuxième inégalité n'est pas respectée, alors il faut aussi tenir compte de la réaction de  $A_2H$  sur l'eau. On obtient alors le système chimique couplé suivant :



$x_1$  et  $x_2$  correspondent aux avancements volumiques des réactions (1) et (2), et  $h$  est la concentration finale en protons qui résulte de ces deux équilibres, soit :

$$h = x_1 + x_2$$

Les deux constantes d'acidité s'écrivent :

$$K_{a1} = \frac{h x_1}{C_1 - x_1} \quad \text{et} \quad K_{a1} = \frac{h x_2}{C_2 - x_2}$$

d'où on en déduit les valeurs des avancements en fonction de la concentration en protons :

$$x_1 = \frac{K_{a1} C_1}{h + K_{a1}} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{K_{a2} C_2}{h + K_{a2}}$$

On obtient alors une équation de degré 3 en  $h$  à résoudre :

$$h = \frac{K_{a1} C_1}{h + K_{a1}} + \frac{K_{a2} C_2}{h + K_{a2}}$$

Afin de faciliter le calcul, on peut en première approximation supposer que  $A_1H$  et  $A_2H$  sont peu dissociés et donc qu'on a :

$$x_1 = \frac{K_{a1} C_1}{h} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{K_{a2} C_2}{h}$$

On a alors à résoudre l'équation :

$$h^2 = K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2$$

et on obtient finalement :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \log(K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2)$$

Les hypothèses à vérifier sont alors :

1.  $\text{pH} \leq \text{p}K_{a1} - 1$
2.  $\text{pH} \leq \text{p}K_{a2} - 1$
3.  $\text{pH} \leq 6,5$

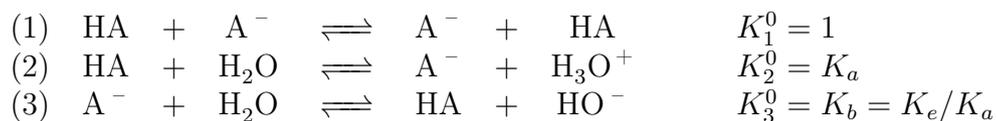
### IX.4.2 Mélange de bases

L'étude de mélanges de bases se fait de manière symétrique à l'étude des mélanges d'acides vus au paragraphe précédent.

### IX.4.3 Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

On considère maintenant une solution dans laquelle on introduit une concentration  $C_a$  d'acide HA et une concentration  $C_b$  de sa base conjuguée  $A^-$ .

Trois réactions peuvent être considérées dans ce cas :



Les réactions (2) et (3) sont négligeables si :

$$K_a \text{ et } K_b \ll 1$$

Dans ce cas, la réaction prépondérante est la réaction (1) et le tableau d'avancement donne :

$$[\text{A}^-] = C^{\text{te}} = C_b \quad \text{et} \quad [\text{AH}] = C^{\text{te}} = C_a$$

L'expression de la constante d'acidité donne alors :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] h}{[\text{AH}]} = \frac{C_b h}{C_a}$$

On obtient ainsi directement le pH de la solution :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b}{C_a} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Ce calcul est valable si  $K_a$  et  $K_b$  sont bien négligeables devant 1 et si l'autoprotolyse de l'eau est également négligeable.



## IX.4.4 Exemple d'étude d'un mélange quelconque

On considère une solution dans laquelle sont mélangés :

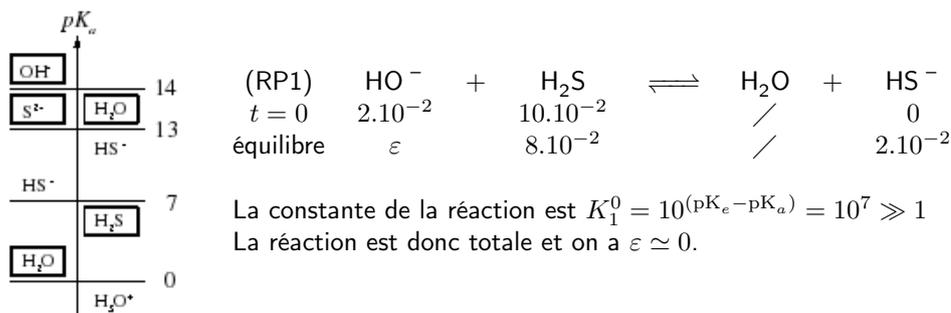
- 20 mL de soude KOH à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- 30 mL de sulfure de sodium  $\text{Na}_2\text{S}$  à  $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$
- 50 mL de sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  à  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$

On donne par ailleurs les constantes d'acidité suivantes :

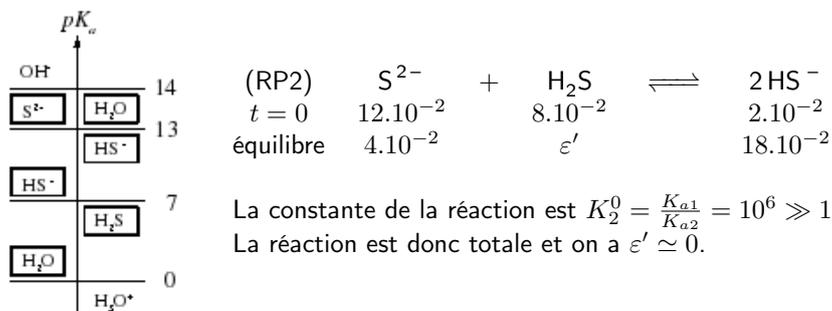
- couple  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$  :  $\text{pK}_{a1} = 7,0$
- couple  $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$  :  $\text{pK}_{a2} = 13,0$

À chaque étape les échelles d'acidité sont représentées en entourant les espèces présentes en solution.

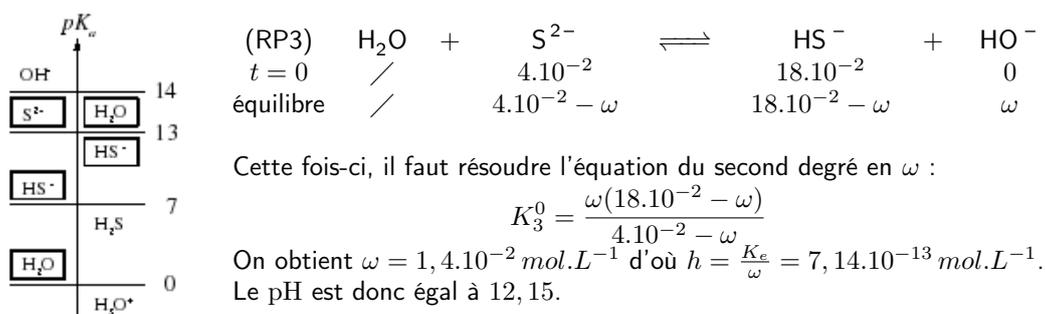
Première étape :



Deuxième étape :

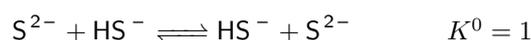


Troisième étape :



Remarque :

Pour la RP3, la réaction qui présentait la plus grande constante d'équilibre était la réaction :



Cependant, cette réaction ne modifiant pas le bilan des espèces, nous ne l'avons pas considérée.

# Chapitre X

## Dosages acido-basiques

### Sommaire

---

<b>X.1 Généralités</b>	<b>106</b>
X.1.1 Principe	106
X.1.2 Méthodes expérimentales	107
<b>X.2 Étude théorique de dosages</b>	<b>109</b>
X.2.1 Dosage d'un acide fort par une base forte	109
X.2.2 Dosage d'un acide faible par une base forte	111
X.2.3 Dosage d'un acide faible par une base faible	114
X.2.4 Dosage d'un polyacide	116
X.2.5 Dosage d'un acide aminé	119
<b>X.3 Effet tampon et solutions tampon</b>	<b>122</b>
X.3.1 Pouvoir tampon	122
X.3.2 Pouvoir tampon au voisinage de la demi-équivalence	122
X.3.3 Pouvoir tampon d'une solution d'un couple acide faible/base faible	123

---

## X.1 Généralités

### X.1.1 Principe

Un dosage est la détermination de la quantité d'un constituant chimique en solution. Dans ce chapitre, on s'intéresse au dosage d'un acide ou d'une base.

Le schéma expérimental du dosage d'un acide AH par une base B<sup>-</sup> est reproduit sur la figure X.1. Un volume V<sub>a</sub> de solution d'acide à une concentration C<sub>a</sub> inconnue est versé dans un bécher. On place dans une burette graduée une solution de base B<sup>-</sup> de concentration C<sub>b</sub> connue.

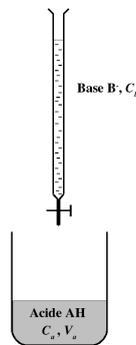
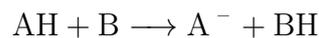


FIGURE X.1 – Schéma d'une expérience de dosage d'un acide par une base.

Lorsqu'on verse la solution basique, une réaction acido-basique se produit dans le bécher :



Quand la quantité de base versée est égale à la quantité d'acide présente initialement dans le bécher, on dit qu'on est à l'équivalence et on a alors :

$$n_{\text{AH}}^0 = n_{\text{B}^-}^{\text{versé}}$$

Le volume versé à l'équivalence est appelé volume équivalent et noté V<sub>eq</sub>. L'égalité précédente est équivalente à :

$$C_a V_a = C_b V_{eq}$$

Les grandeurs V<sub>a</sub>, C<sub>b</sub> et V<sub>eq</sub> étant connues, on peut en déduire la concentration initiale en acide :

$$C_a = \frac{C_b V_{eq}}{V_a}$$

On peut évidemment en inversant les rôles de la base et de l'acide réaliser le même raisonnement pour le dosage d'une base par un acide.

**POUR QUE LE DOSAGE SOIT "EFFICACE", IL FAUT QUE LA RÉACTION A/B SOIT TOTALE ET RAPIDE !**

## X.1.2 Méthodes expérimentales

La détermination du volume équivalent  $V_{eq}$  peut être réalisée expérimentalement à l'aide de différentes techniques. Certaines de ces méthodes sont générales (mesure du pH, indicateurs colorés), tandis que d'autres utilisent les propriétés particulières de certains réactifs. En pratique, l'expérimentateur choisit la méthode qui lui permet d'avoir une précision maximale sur  $V_{eq}$ .

### Mesure du pH (pH-métrie)

Lors d'une réaction de dosage acido-basique, on fait varier des quantités d'acide ou de base, ce qui modifie la valeur du pH de la solution dans le bécher. Le suivi de la valeur du pH permet ainsi de repérer l'équivalence. Plus précisément, à l'équivalence, on a un "saut de pH" qui correspond à une brusque variation de pH (et à un maximum de la dérivée).

En pratique, la mesure de pH correspond à la mesure d'une différence de potentiel entre une électrode de verre (dont le potentiel dépend du pH) et une électrode de référence (dont le potentiel est constant) comme l'électrode au calomel saturée (ECS).

La détermination du volume équivalent à partir de la courbe  $\text{pH} = f(V)$  peut se faire selon deux méthodes :

- dans le cas d'un dosage Acide fort/Base forte : méthode des tangentes.
- dans tous les cas : méthode du maximum de la dérivée.

### Conductimétrie

Les ions présents dans une solution aqueuse permettent à celle-ci de conduire le courant. En fonction de la nature des ions présents et de leur quantité, la solution conduit plus ou moins bien le courant. Expérimentalement, on peut mesurer la conductance  $G$  de la solution<sup>1</sup>. La mesure de cette conductance se fait dans une cellule de conductimétrie (constituée de deux plaques de platine Pt de surface  $S$  et séparées d'une distance  $l$ ) entre lesquelles on fait passer un courant alternatif (voir figure X.2).

La grandeur mesurée est la conductance  $G$  qui est reliée à la conductivité de la solution  $\sigma$  et aux paramètres géométriques de la cellule :

$$G = \sigma \frac{S}{l} = k \sigma$$

L'unité de  $G$  est le Siemens  $S$  ( $1S = 1\Omega^{-1}$ ), et  $\sigma$  est en  $S.m^{-1}$ .  $k$  est appelée constante de cellule. Elle dépend uniquement des dimensions du système de mesure et a pour dimension le mètre.

---

1. La conductance est l'inverse de la résistance

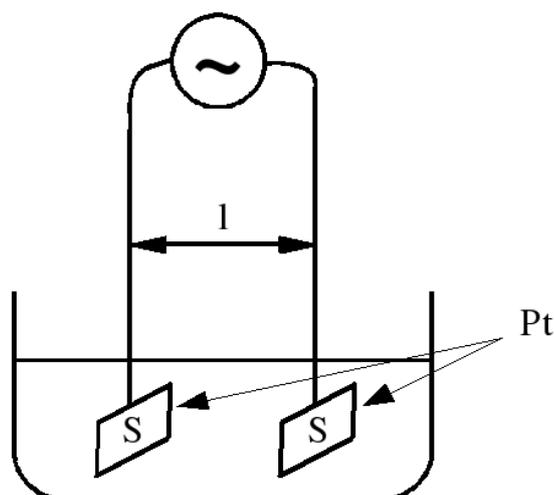


FIGURE X.2 – Schéma d'une cellule de conductimétrie.

La conductivité de la solution est liée aux concentrations des ions par :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_i^0 C_i$$

où  $z_i$  est la charge de l'ion  $i$ ,  $\lambda_i^0$  sa conductivité ionique molaire limite (en  $S.m^2.mol^{-1}$ ), et  $C_i$  sa concentration.

La conductivité ionique molaire limite dépend de l'ion considéré. Notamment, les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  ont une conductivité ionique molaire limite très supérieure à celle des autres ions :

$$\lambda_{H_3O^+}^0 = 35 mS.m^2.mol^{-1} > \lambda_{HO^-}^0 = 19,9 mS.m^2.mol^{-1} \gg \lambda_{autres\ ions}^0$$

Ceci permet de repérer facilement l'apparition ou la disparition de ces ions lors d'une réaction de dosage acido-basique. En pratique, on suit :

$$G(V + V_a) = f(V)$$

où  $V$  est le volume versé et  $V_a$  le volume initial de la solution dans le bécher. Souvent, on essaie d'avoir  $V \ll V_a$ , ce qui permet d'étudier  $G = f(V)$ .

### Indicateurs colorés

Un indicateur coloré est une espèce acido-basique dont la couleur de la forme acide  $InH$  est différente de la couleur de la forme basique  $In^-$ . La solution change donc de couleur aux alentours de  $pH = pK_a$ . Si le  $pK_a$  de l'indicateur coloré est proche du  $pH$  à l'équivalence, alors au moment du saut de  $pH$ , on a variation brutale de la couleur de la solution, ce qui permet de repérer l'équivalence (voir figure X.3).

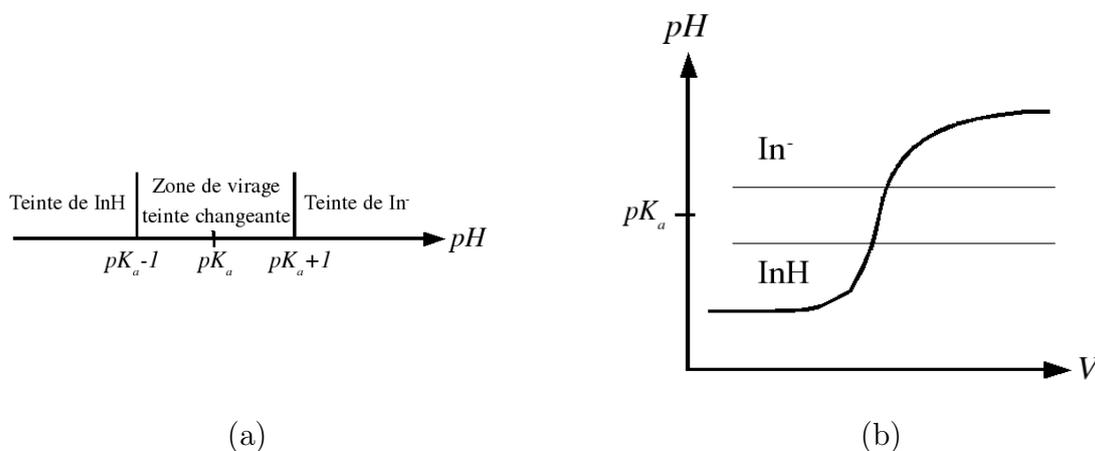


FIGURE X.3 – Principe de l'utilisation des indicateurs colorés. (a) : diagramme de prédominance des espèces acide et basique d'un indicateur coloré; (b) : domaines de prédominance de  $\text{In}^-$  et  $\text{InH}$  lors d'un dosage acido-basique.

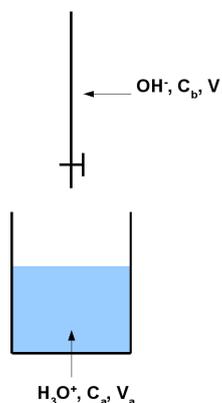
## X.2 Étude théorique de dosages

Le but de cette partie est d'obtenir l'expression du pH en fonction de l'avancement du dosage d'un acide par une base. Cet avancement est suivi par le taux d'avancement  $x$  défini par :

$$x = \frac{V}{V_{eq}}$$

Par ailleurs, l'évolution de la conductance de la solution dosée est également étudiée qualitativement pour quelques cas.

### X.2.1 Dosage d'un acide fort par une base forte



Réaction de dosage :



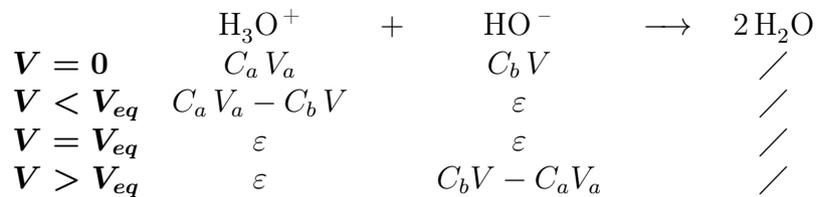
Équivalence :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 = n_{\text{OH}^-}^{\text{versé}} \iff C_a V_a = C_b V_{eq}$$

$$x = \frac{V}{V_{eq}} = \frac{C_b V}{C_a V_a}$$

**Dosage par pH-métrie**

Le tableau d'avancement de la réaction (en nombre de moles) au cours du dosage est :



Il y a donc plusieurs domaines du dosage à considérer en fonction de la valeur du taux d'avancement :

■  $x = 0$  (soit  $V = 0$ ) :

On a une solution d'acide fort à la concentration  $C_a$ , donc le pH est donné par :

$$\text{pH}_0 = \text{p}C_a = -\log C_a$$

■  $0 < x < 1$  (soit  $V < V_{eq}$ ) :

La concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est donnée par :

$$h = \frac{C_a V_a - C_b V}{V_a + V} = \frac{C_a V_a}{V_a + V} (1 - x)$$

D'où l'expression du pH :

$$\text{pH} = -\log \frac{C_a V_a}{V_a + V} - \log(1 - x)$$

Si on peut négliger le volume  $V$  versé devant le volume initial  $V_a$  d'acide, on a :

$$\text{pH} = -\log C_a - \log(1 - x)$$

■  $x = 1$  (soit  $V = V_{eq}$ ) :

À l'équivalence, on a  $n_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 = n_{\text{OH}^-}^{\text{versé}}$ , donc d'après la stœchiométrie de la réaction :

$$h = \omega \quad \text{soit} \quad \text{pH}_{eq} = 7$$

■  $x > 1$  (soit  $V > V_{eq}$ ) :

C'est maintenant la base qui est en excès et la concentration en ions  $\text{OH}^-$  est donnée par :

$$\omega = \frac{C_b V - C_a V_a}{V_a + V} = \frac{C_a V_a}{V_a + V} (x - 1)$$

Avec le produit ionique de l'eau, on déduit la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  :

$$h = \frac{K_e}{\omega} = \frac{K_e}{x - 1} \frac{V_a + V}{C_a V_a}$$

Le pH est finalement donné par :

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{C_a V_a}{V_a + V} + \log(x - 1)$$

Si on peut négliger le volume  $V$  versé devant le volume initial  $V_a$  d'acide, on a :

$$\text{pH} = 14 + \log C_a + \log(x - 1)$$

**Dosage par conductimétrie**

Le dosage d'un acide fort par une base forte peut être suivi par conductimétrie :

1.  $V < V_{eq}$  : tout se passe comme si on remplace les ions  $H_3O^+$  par les ions  $Na^+$ , avec  $\lambda_{H_3O^+}^0 \gg \lambda_{Na^+}^0$ , donc la conductance  $G$  diminue.
2.  $V > V_{eq}$  : tout se passe comme si on ajoute des ions  $OH^-$  et des ions  $Na^+$ , donc la conductance  $G$  augmente.

**Tracé des courbes de dosage**

La figure X.4 montre les courbes obtenues lors du suivi du dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude par pH-métrie (a), ou par conductimétrie (b).

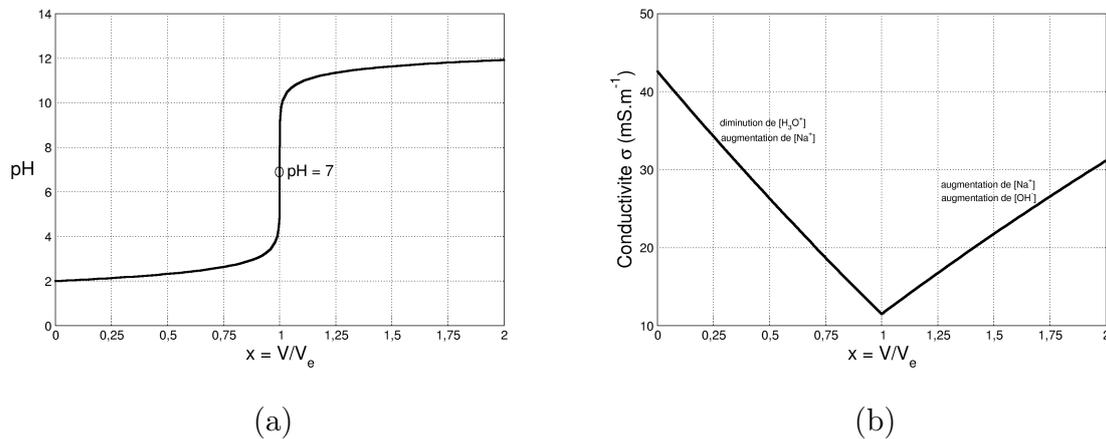
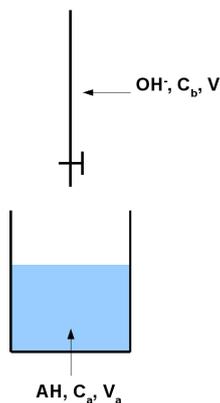


FIGURE X.4 – Suivi d'un dosage d'une solution de HCl par une solution de NaOH par pH-métrie (a) et par conductimétrie (b)

**X.2.2 Dosage d'un acide faible par une base forte**

**Dosage comme unique réaction prépondérante**



Réaction de dosage :

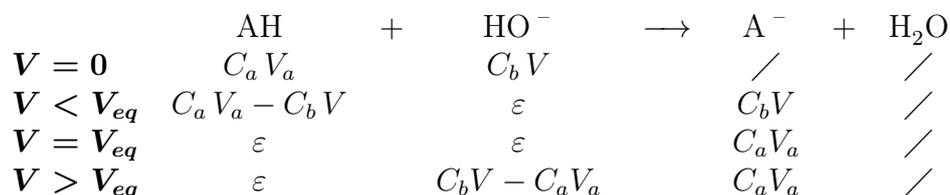


Équivalence :

$$n_{AH}^0 = n_{OH^-}^{versé} \iff C_a V_a = C_b V_{eq}$$

$$x = \frac{V}{V_{eq}} = \frac{C_b V}{C_a V_a}$$

Le tableau d'avancement de la réaction (en nombre de moles) au cours du dosage est :



Pour obtenir l'équation de la courbe de dosage, on considère une nouvelle fois différents domaines en fonction du taux d'avancement :

■ **x = 0 (soit V = 0) :**

On a une solution d'acide faible à la concentration  $C_a$ , donc le pH est donné par :

$$\text{pH}_0 = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pC}_a)$$

■ **0 < x < 1 (soit V < V<sub>eq</sub>) :**

Les concentrations des formes acides et basiques sont :

$$[\text{AH}] = \frac{C_a V_a - C_b V}{V_a + V} = \frac{C_a V_a}{V_a + V} (1 - x) \quad \text{et} \quad [\text{A}^-] = \frac{C_b V}{V_a + V} = \frac{C_a V_a}{V_a + V} x$$

D'où l'expression du pH :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{x}{1 - x} \right)$$

Notamment, à la demi-équivalence ( $V = V_{eq}/2$  soit  $x = 1/2$ ) :

$$\text{pH}_{1/2} = \text{pK}_a$$

■ **x = 1 (soit V = V<sub>eq</sub>) :**

À l'équivalence, on a une solution de base faible A<sup>-</sup> de concentration  $C' = \frac{C_a V_a}{V_a + V}$ , et le pH est donc donné par :

$$\text{pH}_{eq} = \frac{1}{2} (\text{pK}_e + \text{pK}_a - \text{pC}')$$

■ **x > 1 (soit V > V<sub>eq</sub>) :**

Après l'équivalence, on a dans le bécher un mélange de base faible et de base forte en excès, qui impose le pH. La concentration en ions OH<sup>-</sup> est donnée par :

$$\omega = \frac{C_b V - C_a V_a}{V_a + V} = \frac{C_a V_a}{V_a + V} (x - 1)$$

On en déduit le pH :

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{C_a V_a}{V_a + V} + \log (x - 1)$$

La figure X.5 montre le suivi, par pH-métrie et conductimétrie, du dosage d'un acide faible de  $\text{pK}_a$  égal à 5 par de la soude.

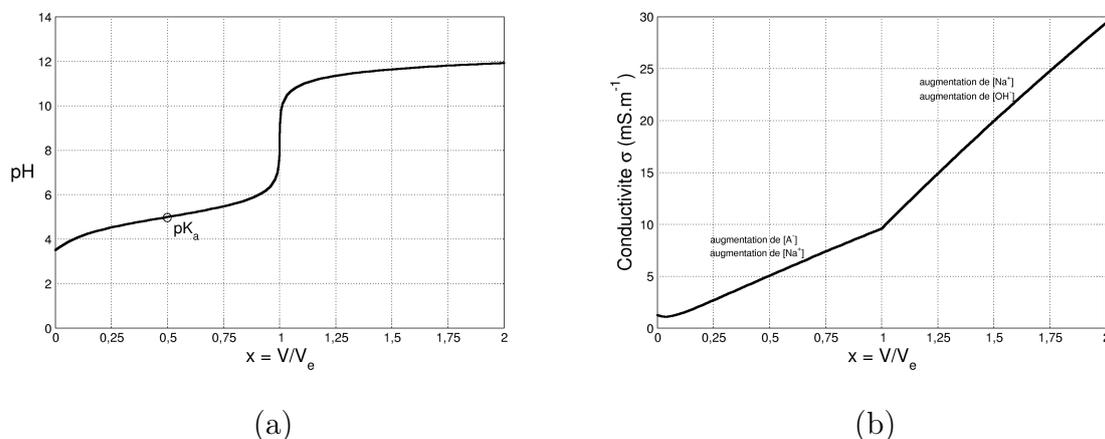


FIGURE X.5 – Suivi d’un dosage d’un acide faible AH ( $pK_a = 5$ ) par NaOH. (a) pH-métrie ; (b) conductimétrie

### Acidité non négligeable

Si l’acide faible est initialement assez fortement dissocié, on ne peut pas appliquer la formule d’Henderson pour obtenir le pH, et le traitement mathématique pour obtenir l’équation de la courbe de dosage devient complexe. On retiendra que dans ces cas-là, le pH n’est pas égal au  $pK_a$  à la demi-équivalence. Ceci survient dans deux cas :

1. L’acide faible est “relativement fort” (son  $pK_a$  est faible).
2. L’acide faible est très dilué.

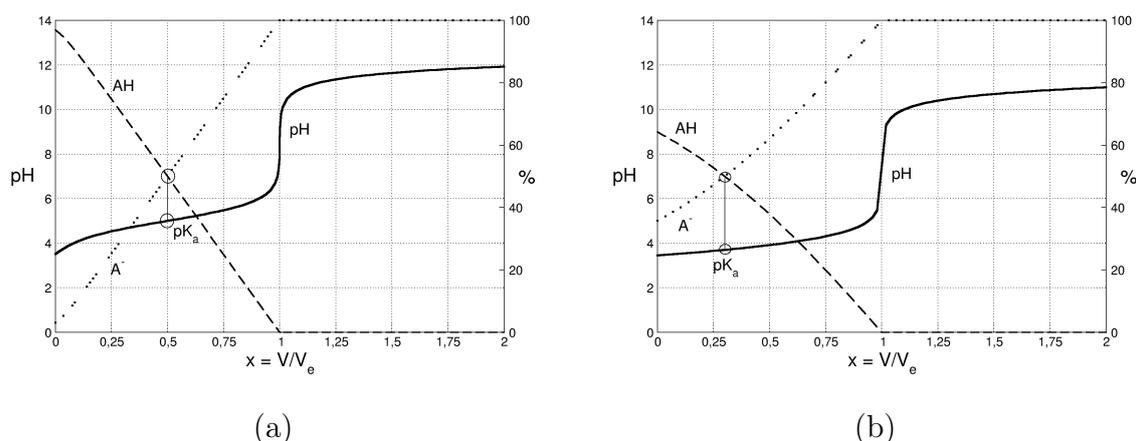


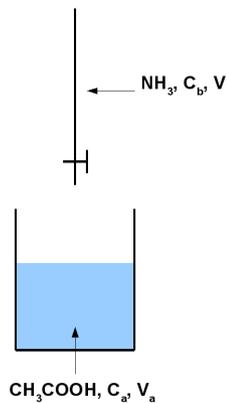
FIGURE X.6 – Suivi d’un dosage d’un acide faible AH par NaOH. (a) Acide faible peu dilué avec  $pK_a = 5$  ; (b) Acide faible très dilué avec  $pK_a = 3, 7$ .

Pratiquement, dans ces cas-là, on étudiera les courbes de dosage en utilisant les courbes précisant le pourcentage des différentes espèces au cours du dosage. La figure X.6 montre

la différence entre le dosage d'un acide faible peu dilué (a) et d'un acide faible très dilué (b). On note que dans le premier cas, le pourcentage de la base conjuguée est négligeable initialement ce qui n'est plus vrai dans le deuxième cas. Par ailleurs, à la demi-équivalence, on a bien  $\text{pH} = \text{pK}_a$  dans le cas (a) mais pas dans le cas (b). Enfin, pour déterminer le  $\text{pK}_a$  dans le cas (b), il suffit de lire la valeur du pH de la solution à l'instant où les courbes de pourcentages de AH et  $\text{A}^-$  se croisent.

### X.2.3 Dosage d'un acide faible par une base faible

Ce type de dosage est peu conseillé car la constante d'équilibre de la réaction de dosage est relativement faible, ce qui rend le dosage moins efficace. Nous travaillerons uniquement sur l'exemple du dosage de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  par l'ammoniaque  $\text{NH}_3$ .

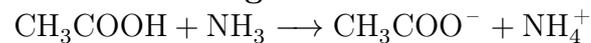


**Données :**

$$\text{pK}_{a1} = \text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

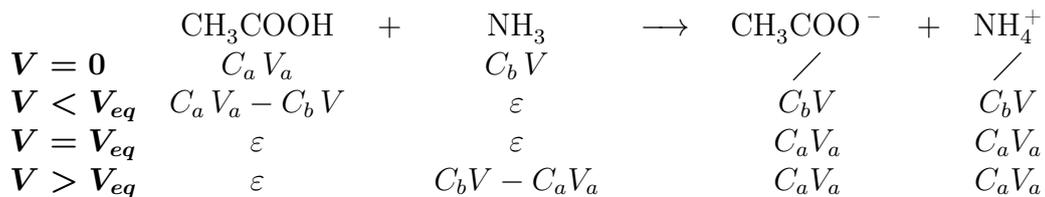
$$\text{pK}_{a2} = \text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

**Réaction de dosage :**



$$K^0 = 10^{\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1}} = 10^{4,4}$$

Le tableau d'avancement de la réaction (en nombre de moles) au cours du dosage est :



En analysant les différents domaines du dosage, on a :

- $x = 0$  (soit  $V = 0$ ) :

On a une solution d'acide faible  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à la concentration  $C_a$ , donc le pH est donné par :

$$\text{pH}_0 = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{p}C_a)$$

- $0 < x < 1$  (soit  $V < V_{eq}$ ) :

Les concentrations des formes acides et basiques de l'acide acétique sont :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_a V_a - C_b V}{V_a + V} \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_b V}{V_a + V}$$

D'où l'expression du pH :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{pK}_{a1} + \log \left( \frac{x}{1-x} \right)$$

Notamment, à la demi-équivalence ( $V = V_{eq}/2$  soit  $x = 1/2$ ) :

$$\text{pH}_{1/2} = \text{pK}_{a1}$$

■  $x = 1$  (soit  $V = V_{eq}$ ) :

Le pH peut s'obtenir en appliquant la formule de Henderson à l'un ou l'autre des deux couples acide/base :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

En sommant ces deux expressions, on obtient :

$$2\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{NH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{NH}_4^+]}$$

Or, d'après le tableau d'avancement, on a :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3] \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+]$$

L'expression précédente se simplifie donc et on obtient :

$$\text{pH}_{eq} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

■  $x > 1$  (soit  $V > V_{eq}$ ) :

Les concentrations des formes acide et basique de l'ammoniaque sont :

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{C_a V_a}{V_a + V} \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_b V - C_a V_a}{V_a + V}$$

D'où l'expression du pH :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{pK}_{a2} + \log (x - 1)$$

Notamment, pour  $x = 2$  :

$$\text{pH}_2 = \text{pK}_{a2}$$

La figure X.7 montre le suivi de ce dosage par pH-métrie et conductimétrie. Par rapport au dosage d'un acide faible par une base forte, on remarque que le saut de pH est moins prononcé, rendant la titration moins précise. En revanche, le suivi par conductimétrie reste efficace avec une nette rupture de pente à l'équivalence.

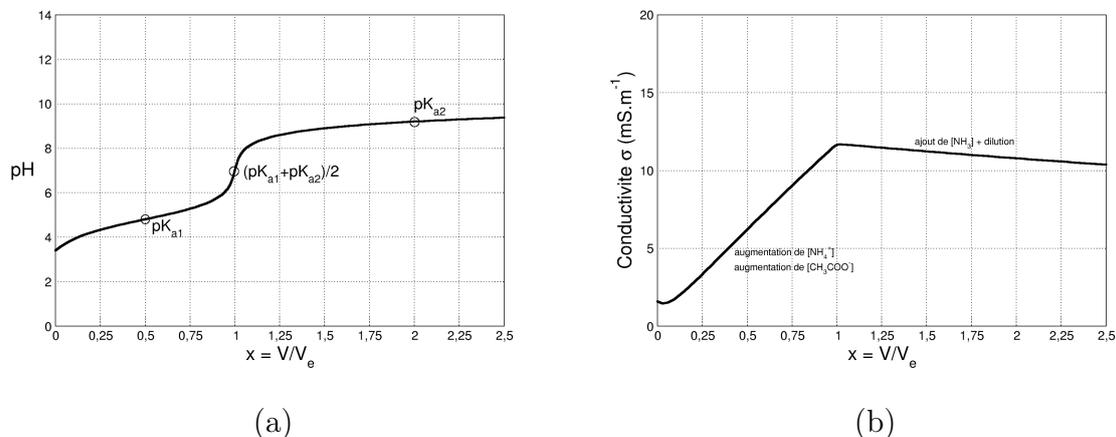
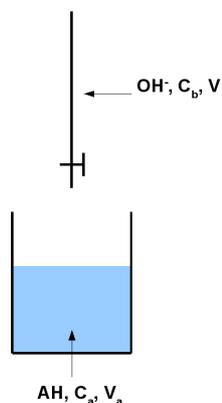


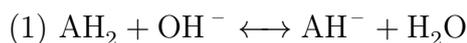
FIGURE X.7 – Suivi du dosage de l'acide acétique par l'ammoniaque. (a) Suivi par pH-métrie; (b) Suivi par conductimétrie.

## X.2.4 Dosage d'un polyacide

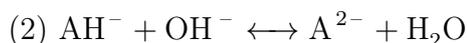
### Position du problème



Réactions lors de l'ajout de soude :



$$K_1^0 = 10^{\text{p}K_e - \text{p}K_{a1}}$$



$$K_2^0 = 10^{\text{p}K_e - \text{p}K_{a2}}$$

Deux cas peuvent se présenter :

- Les valeurs de  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  sont proches : les deux réactions ont lieu simultanément.  
 $\implies$  Un seul saut de pH
- $K_{a1} \gg K_{a2}$  : la réaction (1) est terminée avant que la réaction (2) ne débute.  
 $\implies$  Deux sauts de pH.

Dans la pratique, on considère que les deux dosages (1) et (2) sont successifs si, lorsque  $\text{AH}_2$  est titré à plus de 99%,  $\text{AH}^-$  est titré à moins de 1%. En termes mathématiques, cette condition s'écrit :

$$\frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]} \geq 100 \quad \text{et} \quad \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}^-]} \leq 0,01$$

En multipliant ces deux inégalités, on obtient :

$$\frac{[\text{AH}^-]^2}{[\text{AH}_2][\text{A}^{2-}]} \geq 10^4$$

Le terme de gauche est égal au quotient des constantes d'acidité ( $K_{a1}/K_{a2}$ ), donc la condition pour que les deux dosages s'effectuent successivement s'écrit :

$$\Delta \text{pK}_a = \text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1} \geq 4$$

*Remarque : ce raisonnement s'applique également pour le dosage d'un mélange d'acides, qui sont dosés séparément si la différence entre leurs  $\text{pK}_a$  est supérieure à 4.*

### Cas de deux acidités séparées ( $\Delta \text{pK}_a \geq 4$ )

- Première équivalence ( $V_{eq1}$ ) :  $n_{\text{OH}^-}^{\text{versé}} = n_{\text{AH}_2}^0$   
 $\implies$  Il reste seulement  $C_a V_a$  mol de  $\text{AH}^-$  dans le bécher.
- Deuxième équivalence ( $V_{eq2} = 2V_{eq1}$ ) :  $n_{\text{OH}^-}^{\text{versé}} = 2n_{\text{AH}_2}^0$   
 $\implies$  Il reste seulement  $C_a V_a$  mol de  $\text{A}^{2-}$  dans le bécher.
- Taux d'avancement :  $x = \frac{V}{V_{eq1}} = \frac{C_b V}{C_a V_a}$

Les deux réactions de dosage ayant lieu successivement, l'étude des tableaux d'avancement donnent les quantités suivantes pour les différentes espèces :

	$\text{AH}_2$	$\text{AH}^-$	$\text{A}^{2-}$	$\text{OH}^-$
$V = 0$	$C_a V_a$	/	/	/
$V < V_{eq1}$	$C_a V_a - C_b V$	$C_b V$	/	$\varepsilon$
$V = V_{eq1}$	$\varepsilon$	$C_a V_a$	/	$\varepsilon$
$V_{eq1} < V < V_{eq2}$	$\varepsilon$	$C_a V_a - C_b(V - V_{eq1})$	$C_b(V - V_{eq1})$	$\varepsilon$
$V = V_{eq2}$	$\varepsilon$	$\varepsilon$	$C_a V_a$	$\varepsilon$
$V > V_{eq2}$	$\varepsilon$	$\varepsilon$	$C_a V_a$	$C_b(V - 2V_{eq1})$

■  $x = 0$  (soit  $V = 0$ ) :

On a une solution d'acide faible  $\text{AH}_2$  à la concentration  $C_a$ , donc le pH est donné par :

$$\text{pH}_0 = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pC}_a)$$

■  $0 < x < 1$  (soit  $V < V_{eq1}$ ) :

Le pH est obtenu grâce au couple  $\text{AH}_2/\text{AH}^-$  :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]} = \text{pK}_{a1} + \log \left( \frac{x}{1-x} \right)$$

Notamment, à la demi-équivalence ( $V = V_{eq1}/2$  soit  $x = 1/2$ ) :

$$\text{pH}_{1/2} = \text{pK}_{a1}$$

- $x = 1$  (soit  $V = V_{eq1}$ ) :

On a une solution d'ampholyte  $AH^-$ , donc le pH est donné par :

$$pH_{eq} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

- $x > 1$  (soit  $V > V_{eq1}$ ) :

Le pH est obtenu grâce au couple  $AH^-/A^{2-}$  :

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[A^{2-}]}{[AH^-]} = pK_{a2} + \log \left( \frac{x-1}{2-x} \right)$$

Notamment, pour  $x = 1,5$  :

$$pH_{3/2} = pK_{a2}$$

- $x = 2$  (soit  $V = V_{eq2}$ ) :

On a une solution de base faible  $A^{2-}$ , dont la concentration est :

$$C' = [A^{2-}] = \frac{C_a V_a}{V_a + 2V_{eq1}}$$

Le pH est donc donné par :

$$pH_2 = \frac{1}{2} (pK_e + pK_{a2} - pC')$$

- $x > 2$  (soit  $V > V_{eq2}$ ) :

Après l'équivalence, on a dans le bécher un mélange de base faible et de base forte en excès, qui impose le pH. La concentration en ions  $OH^-$  est donnée par :

$$\omega = \frac{C_b(V - 2V_{eq1})}{V_a + V} = \frac{C_a V_a}{V_a + V} (x - 2)$$

On en déduit le pH :

$$pH = 14 + \log \frac{C_a V_a}{V_a + V} + \log (x - 2)$$

La courbe du pH en fonction du volume versé est montrée sur la figure X.8 dans le cas d'un diacide faible dont les deux acidités sont dosées séparément.

### Acidités non séparées

La résolution des équations étant complexe, on se contente d'analyser la courbe d'évolution du pH en fonction du volume versé en s'aidant des courbes donnant le pourcentage des différentes espèces. Dans le cas où le dosage des différentes acidités n'est pas séparé :

- on observe un seul saut de pH.
- les  $pK_a$  successifs des différents couples se lisent sur la courbe donnant le pH aux abscisses qui correspondent aux croisements des courbes de pourcentage des espèces.

La figure X.9 montre le résultat du dosage de l'acide phosphorique ( $pK_{a1} = 2,1$ ,  $pK_{a2} = 7,2$  et  $pK_{a3} = 12,1$ ) et de l'acide citrique ( $pK_{a1} = 3,1$ ,  $pK_{a2} = 4,8$  et  $pK_{a3} = 6,4$ ). Dans le premier cas (figure a), on observe deux sauts de pH bien nets, la troisième acidité n'étant pas dosée à cause du  $pK_{a3}$  très élevé. Dans le second cas (figure b), un seul saut de pH est observé, au moment où les trois acidités ont été dosées.

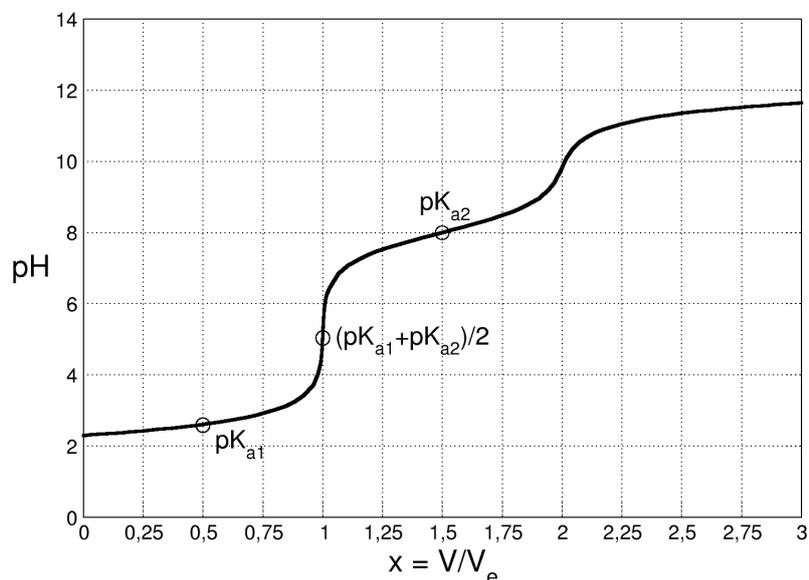


FIGURE X.8 – Dosage d'un diacide  $AH_2$  par de la soude à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  suivi par pH-métrie. Les  $pK_a$  des couples  $AH_2/AH^-$  et  $AH^-/A^{2-}$  sont respectivement 3 et 8.

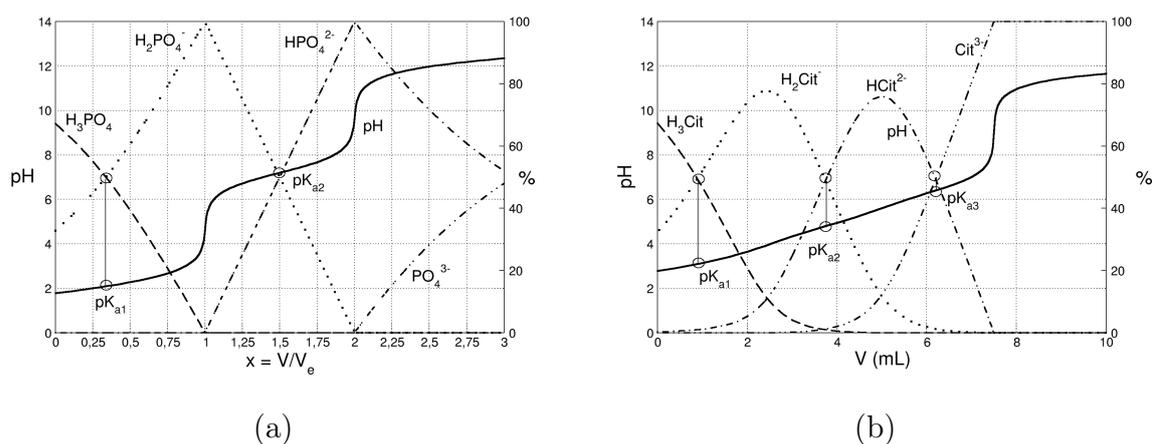


FIGURE X.9 – Suivi du dosage de deux triacides. (a) acide phosphorique  $H_3PO_4$  : acidités titrées séparément ; (b) acide citrique : acidités titrées simultanément.

### X.2.5 Dosage d'un acide aminé

Les acides aminés de formule générale  $H_2N-CHR-COOH$  présentent à la fois une fonction acide (acide carboxylique) et une fonction basique (amine). Les  $pK_a$  relatifs de ces deux fonctions font que cette formule développée ne représente pas l'état réel de protonation de

l'acide aminé à pH neutre. En effet, dans l'eau pure, la forme majoritaire de l'acide aminé est celle dans laquelle la fonction acide carboxylique est déprotonée et la fonction amine est protonée  $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COO}^-$ . Cette forme est appelée forme zwitterionique (un zwitterion est une espèce neutre globalement mais qui porte des charges formelles positives et négatives sur certains atomes).

Un acide aminé est donc un ampholyte qui intervient dans les deux couples suivants :

- $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COOH}/\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COO}^-$  (noté par la suite  $\text{AH}_2^+ / \text{AH}^\pm$ ). Pour cette première acidité,  $\text{pK}_{a1} \approx 2 - 3$
- $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COO}^-/\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COO}^-$  (noté par la suite  $\text{AH}^\pm / \text{A}^-$ ). Pour cette seconde acidité,  $\text{pK}_{a2} \approx 9 - 10$

### Dosage de l'espèce acide $\text{AH}_2^+$

La différence entre les deux  $\text{pK}_a$  est supérieure à 4. Si on dose  $\text{AH}_2^+$ , alors les deux acidités seront dosées successivement, et on obtiendra deux sauts de pH. La figure X.10 est le résultat du dosage d'une solution d'alanine protonée pour laquelle les deux  $\text{pK}_a$  successifs sont  $\text{pK}_{a1} = 2,3$  et  $\text{pK}_{a2} = 9,9$ . Le premier saut de pH est plus important que le second, et c'est donc lui qui permet de titrer l'acide aminé avec la plus grande précision.

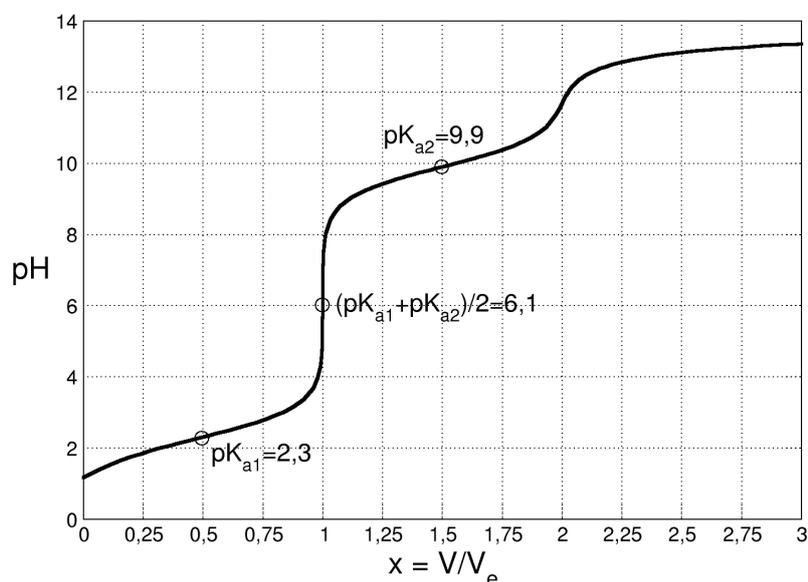


FIGURE X.10 – Suivi par pH-métrie du dosage de la forme protonée de l'alanine par de la soude.

**Dosage de l'acide aminé zwitterionique AH<sup>±</sup>**

On veut doser une solution d'alanine ( $pK_{a1} = 2,3$  et  $pK_{a2} = 9,9$ ) de concentration initiale  $C = [AH^{\pm}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On néglige les effets de dilution dans les expressions du pH.

L'acide aminé étant un ampholyte, on peut *a priori* le titrer par une base forte ou par un acide fort.

**1. Dosage par une base forte :**

La réaction de dosage est :



Les différentes expressions du pH de la solution au cours du dosage sont données dans le tableau suivant :

Avancement du dosage	Espèce(s) fixant le pH	Expression du pH
$x = 0$	Ampholyte AH <sup>±</sup>	$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = 6,1$
$0 < x < 1$	Couple AH <sup>±</sup> /A <sup>-</sup>	$pH = pK_{a2} + \log \left( \frac{x}{1-x} \right)$
$x = 1$	Base faible A <sup>-</sup>	$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_{a2} - pC) = 11,95$
$x > 1$	OH <sup>-</sup> en excès	$pH = pK_e - pC + \log(x-1)$

**2. Dosage par un acide fort :**

La réaction de dosage est :



Les différentes expressions du pH de la solution au cours du dosage sont données dans le tableau suivant :

Avancement du dosage	Espèce(s) fixant le pH	Expression du pH
$x = 0$	Ampholyte AH <sup>±</sup>	$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = 6,1$
$0 < x < 1$	Couple AH <sub>2</sub> <sup>+</sup> /AH <sup>±</sup>	$pH = pK_{a1} + \log \left( \frac{1-x}{x} \right)$
$x = 1$	Acide faible AH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pC) = 1,15$
$x > 1$	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> en excès	$pH = pC - \log(x-1)$

Les courbes du pH en fonction de l'avancement du dosage sont représentées sur la figure X.11. Dans le cas du dosage par une base forte (trait plein), on distingue un faible saut de pH, tandis qu'aucun saut de pH n'est observé à l'équivalence dans le cas du dosage par un acide fort (en tirets). Seul le dosage par une base forte permettra donc de titrer un acide aminé.

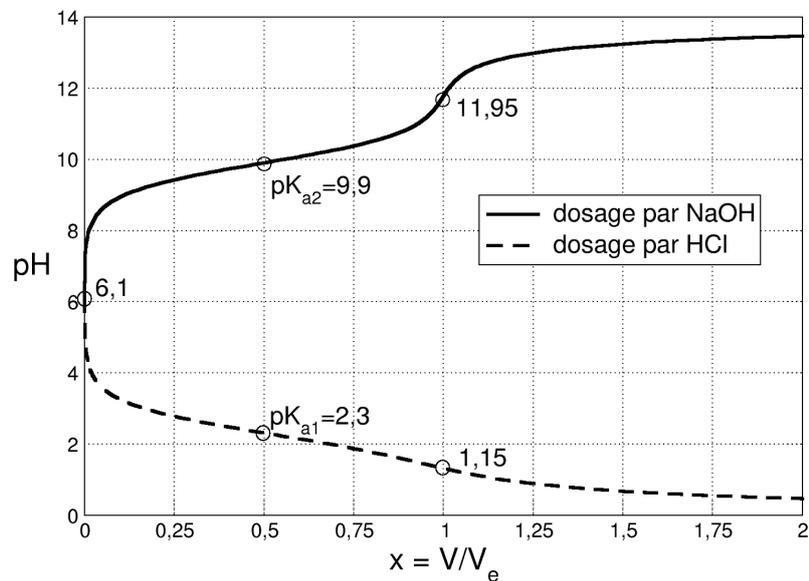


FIGURE X.11 – Courbes de dosage de l’alanine par une base forte (trait plein) ou par un acide fort (tirets).

## X.3 Effet tampon et solutions tampon

### X.3.1 Pouvoir tampon

Une solution présente un effet tampon si son pH varie très peu :

- par addition de petites quantités d’acide ou de base
- par dilution modérée.

Pour quantifier l’effet tampon d’une solution, on définit le pouvoir tampon  $\beta$  par :

$$\beta = \left| \frac{dC_a}{d\text{pH}} \right| = \left| \frac{dC_b}{d\text{pH}} \right|$$

où  $dC_a$  et  $dC_b$  sont respectivement des variations de concentration en ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Plus le pouvoir tampon est grand, et plus l’effet tampon de la solution est important.

### X.3.2 Pouvoir tampon au voisinage de la demi-équivalence

Quand on dose un acide faible, avant l’équivalence ( $0 < x < 1$ ), le pH de la solution est donné par :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{x}{1-x}$$

Pour une variation de la quantité de soude  $dC'_b$ , le pouvoir tampon s'écrit :

$$\beta = \left| \frac{dC'_b}{d\text{pH}} \right| = \left| \frac{dC'_b}{dx} \frac{dx}{d\text{pH}} \right|$$

$\frac{dx}{d\text{pH}}$  est obtenu en dérivant l'expression du pH en fonction de  $x$ , qui donne :

$$\frac{d\text{pH}}{dx} = \frac{1}{\ln 10} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{1-x} \right) = \frac{1}{x(1-x) \ln 10}$$

Lorsqu'on verse un volume  $V$  de soude, cela correspond à une augmentation instantanée (avant réaction) de la concentration d'ions  $\text{OH}^-$  égale à :

$$C'_b = \frac{C_b V}{V + V_a}$$

Si on néglige  $V$  devant  $V_a$ , on obtient :

$$C'_b \approx \frac{C_b V}{V_a} = x \frac{C_b V_{eq}}{V_a} \quad \text{d'où} \quad dC'_b = \frac{C_b V_{eq}}{V_a} dx$$

On obtient donc :

$$\beta = \left| \frac{C_b V_{eq}}{V_a} x(1-x) \ln 10 \right| = Ax(1-x)$$

où  $A$  est une constante positive.

Le pouvoir tampon de la solution est maximal quand sa dérivée s'annule, c'est-à-dire quand :

$$\frac{d\beta}{dx} = A(1-x) - Ax = 0$$

On obtient finalement que le pouvoir tampon de la solution dosée est maximal pour  $x = 1/2$ , ce qui correspond à la demi-équivalence.

### X.3.3 Pouvoir tampon d'une solution d'un couple acide faible/base faible

On considère une solution contenant un couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  avec des concentrations respectives à l'équilibre  $C_a$  et  $C_b$ . Ces concentrations sont reliées par :

$$K_a = \frac{h C_b}{C_a}$$

Sachant que la concentration totale en "élément" A (sous forme AH ou  $\text{A}^-$ ) est égale à  $C = C_a + C_b$ , on a :

$$C_b = \frac{K_a C}{K_a + h}$$

On ajoute un peu de base et on néglige la dilution. La variation de la concentration en base  $A^-$  est alors donnée par :

$$dC_b = d\left(\frac{K_a C}{K_a + h}\right) = \frac{K_a C dh}{(K_a + h)^2}$$

Sachant que  $\text{pH} = -\log h$ , on calcule alors le pouvoir tampon de la solution :

$$\beta = \left| \frac{dC_b}{d\text{pH}} \right| = \left| \frac{dC_b}{dh} \frac{dh}{d\text{pH}} \right| = \left| \frac{K_a C dh}{(K_a + h)^2} \times (-2, 3h) \right|$$

On a donc finalement <sup>1</sup> :

$$\beta = \frac{2, 3K_a C h}{(K_a + h)^2}$$

Ce pouvoir tampon est maximal lorsque sa dérivée s'annule :

$$\frac{d\beta}{dh} = \frac{2, 3K_a C}{(K_a + h)^2} - \frac{2(2, 3K_a C h)}{(K_a + h)^3} = \frac{2, 3K_a C (K_a - h)}{(K_a + h)^3}$$

Cette dérivée s'annule pour  $h = K_a$ , c'est-à-dire  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , ce qui correspond à l'égalité des concentrations des espèces  $AH$  et  $A^-$ . Ceci est tout à fait cohérent avec le résultat obtenu dans le paragraphe X.3.2.

---

1. On aurait eu le même résultat si on avait choisi de calculer le pouvoir tampon avec  $\left| \frac{dC_a}{d\text{pH}} \right|$

# Chapitre XI

## Équilibres de solubilisation - Précipitation

### Sommaire

---

<b>XI.1 Solubilité et réactions de précipitation . . . . .</b>	<b>126</b>
XI.1.1 Solubilité d'un composé moléculaire . . . . .	126
XI.1.2 Solubilité d'un composé ionique . . . . .	127
<b>XI.2 Facteurs influençant la solubilité . . . . .</b>	<b>129</b>
XI.2.1 Température . . . . .	129
XI.2.2 Effet d'ions communs . . . . .	129
XI.2.3 Complexation . . . . .	130
XI.2.4 Influence du pH . . . . .	134
<b>XI.3 Applications . . . . .</b>	<b>136</b>
XI.3.1 Précipitation des hydroxydes métalliques $M(OH)_n$ . . . . .	136
XI.3.2 Dosage des ions chlorures par la méthode de Mohr . . . . .	138

---

## XI.1 Solubilité et réactions de précipitation

### XI.1.1 Solubilité d'un composé moléculaire

#### Solubilité d'un solide

Lorsqu'on verse des cristaux violets de diiode dans de l'eau, la solution devient jaune du fait des molécules de diiode dissoutes dans l'eau. Si on continue à verser les cristaux, il arrive un moment où ces cristaux ne se dissolvent plus dans l'eau et se déposent au fond du bécher (voir figure XI.1). On dit que la solution est saturée en diiode et on a alors un équilibre de solubilisation qui s'établit :



- La constante de cet équilibre est appelée **produit de solubilité** et noté  $K_s = [\text{I}_2(\text{aq})]$ .
- La quantité maximale de diiode qu'on peut solubiliser dans un litre d'eau est nommée **solubilité**.

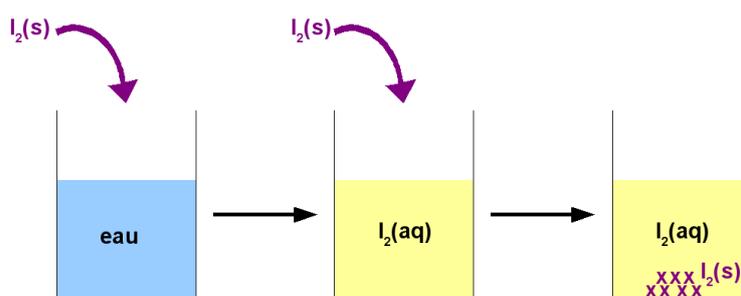
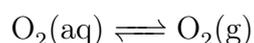


FIGURE XI.1 – Solubilisation du diiode dans l'eau.

#### Solubilité d'un gaz

Lorsqu'une solution est en équilibre avec une atmosphère gazeuse, une partie des molécules de gaz sont solubilisées et passent en solution aqueuse. Dans un verre d'eau laissé à l'air libre, il existe donc des molécules de dioxygène qui proviennent de l'atmosphère. Il y a établissement de l'équilibre suivant :



La constante de cet équilibre est appelée constante de Henry :

$$K_H = \frac{P(\text{O}_2)}{[\text{O}_2]}$$

La concentration du gaz solubilisé est donc proportionnelle à la pression partielle du gaz.

*Remarques :*

- cette relation linéaire entre la concentration de l'espèce dissoute et sa pression partielle n'est valable que dans la mesure où la concentration en gaz dissous reste faible.
- la constante de Henry est parfois définie en utilisant la fraction molaire du composé dissous en solution plutôt que sa concentration.

## XI.1.2 Solubilité d'un composé ionique

### Définition

Lorsqu'on dissout du chlorure de sodium dans l'eau, celui-ci se dissocie en deux ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Si on continue à verser  $\text{NaCl}$ , il arrive un moment à partir duquel le solide ne se dissout plus dans l'eau et précipite au fond du bécher (voir figure XI.2).

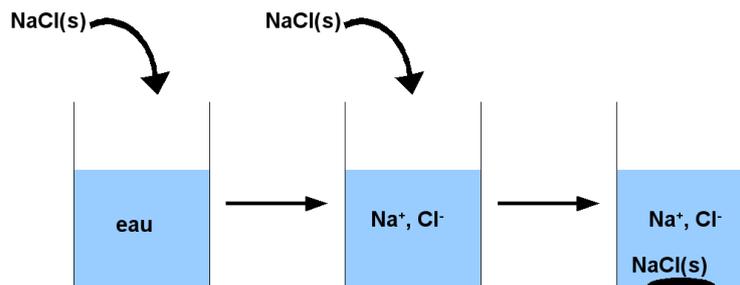
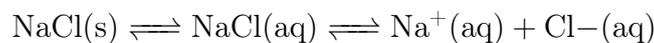


FIGURE XI.2 – Solubilisation du chlorure de sodium dans l'eau.

En réalité, la dissolution de  $\text{NaCl}$  dans l'eau se passe en deux étapes avec existence de deux équilibres :



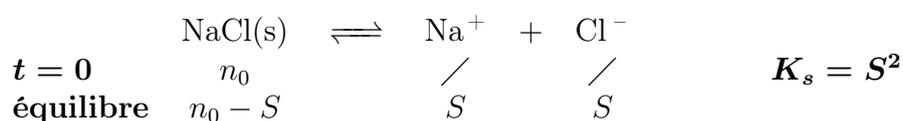
Le premier équilibre correspond à la solubilisation du composé moléculaire  $\text{NaCl}$  dans l'eau et le second à la dissociation de ce composé en deux ions, équilibre rendu favorable par le caractère hautement polaire de l'eau. En règle générale, pour les composés ioniques, la concentration du composé moléculaire solvaté (ici  $\text{NaCl(aq)}$ ) est négligeable devant la concentration en chacun de ses ions constitutifs. On écrira donc directement l'équilibre suivant, dit de précipitation :



- La constante de cet équilibre est appelée produit de solubilité et notée  $K_s = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$ . On définit également  $\text{p}K_s = -\log K_s$
- La solubilité  $S$  est définie comme la quantité maximale de solide qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau. Elle peut être donnée en  $\text{mol.L}^{-1}$  ou en  $\text{g.L}^{-1}$ .

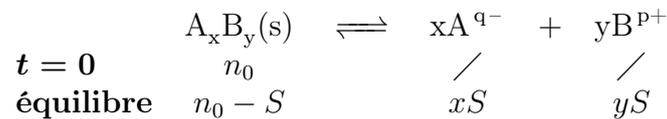
ATTENTION : L'ÉQUILIBRE DE PRÉCIPITATION ET LE PRODUIT DE SOLUBILITÉ N'EXISTENT QUE LE PRÉCIPITÉ  $\text{NaCl(s)}$  EXISTE !

Il existe un lien entre la solubilité et le produit de solubilité. Dans le cas de  $\text{NaCl}$ , si on introduit  $n_0$  moles de solide dans un litre d'eau et que la solution est alors saturée, on a :



### Cas général

On considère un composé ionique  $A_xB_y(s)$  qu'on dissout dans un litre d'eau. L'équilibre de précipitation s'écrit :



Le produit de solubilité est donné par :

$$K_s = [A^{q-}]^x [B^{p+}]^y = (xS)^x (yS)^y$$

Le produit de solubilité reflète la capacité d'un composé ionique à se dissoudre dans l'eau. Plus  $K_s$  est grand ( $pK_s$  petit), plus la solubilité du composé est grande :

- NaCl(s) est très soluble :  $K_s = 38,93$  soit  $S = 365 \text{ g.L}^{-1} = 6,24 \text{ mol.L}^{-1}$
- AgCl(s) est très peu soluble :  $K_s = 2.10^{-10}$  soit  $S = 1,4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

ATTENTION : POUR COMPARER LA SOLUBILITÉ DE DEUX SOLIDES IONIQUES, IL FAUT COMPARER LA SOLUBILITÉ ET PAS LE  $K_s$  !

*Exemple : Comparaison des solubilités de AgCl(s) et Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s)*

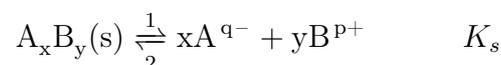
1.  $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$   $K_{s1} = S_1^2 = 2.10^{-10}$   
 La solubilité de AgCl(s) est donc  $S_1 = \sqrt{K_{s1}} = 1,4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
2.  $Ag_2C_2O_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+ + C_2O_4^{2-}$   $K_{s2} = (2S_2)^2 S_2 = 10^{-11}$   
 $n_0 - S_2$   $2S_2$   $S_2$

La solubilité de Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s) est donc  $S_2 = (K_{s2}/4)^{1/3} \approx 2,9.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Bien que  $K_{s2} < K_{s1}$ ,  $S_2 > S_1$  : on peut dissoudre une plus grande quantité de Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que de AgCl(s) dans l'eau. Autrement dit, Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est plus soluble que AgCl.

### Condition de précipitation

On considère un équilibre de précipitation s'écrivant :



Supposons qu'on connaît les concentrations des deux ions  $A^{q-}$  et  $B^{p+}$ . Il y aura précipitation si la réaction se déroule dans le sens 2 (de droite à gauche), ce qui a lieu si le quotient de réaction  $Q$  est supérieure à la constante d'équilibre, c'est-à-dire au produit de solubilité.

On en déduit la **condition de précipitation** :

- $Q \geq K_s$  : il y a précipitation et l'équilibre existe !
- $Q < K_s$  : l'équilibre n'existe pas ! (le solide  $A_xB_y(s)$  n'existe pas)

Pour démontrer cette condition de précipitation, on raisonne sur l'affinité de l'équilibre (quand celui-ci existe), qui a pour valeur :

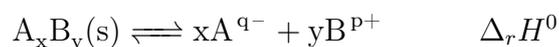
$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K_s}{Q}$$

- $Q < K_s$  : l'affinité est alors positive, donc l'équilibre est déplacé dans le sens 1 (dissolution) jusqu'à avoir  $Q = K_s$ . Deux cas de figure peuvent se produire :
  1. Il y a assez de solide pour atteindre  $Q = K_s$  : on atteint alors l'équilibre.
  2. Il n'y a pas assez de solide et on a dissolution totale, donc plus d'équilibre.
- $Q > K_s$  : l'affinité est alors négative, donc l'équilibre est déplacé dans le sens 2 (formation du solide) jusqu'à avoir  $Q = K_s$ . L'équilibre sera atteint et on aura coexistence du solide et de ses ions constitutifs.

## XI.2 Facteurs influençant la solubilité

### XI.2.1 Température

On considère la dissolution d'un composé ionique  $A_xB_y(s)$  :



L'enthalpie standard de réaction comporte deux contributions opposées :

- une contribution endothermique ( $\Delta_r H_1^0 > 0$ ) qui provient de la destruction des liaisons du cristal.
- une contribution exothermique ( $\Delta_r H_2^0 < 0$ ) qui provient de l'hydratation stabilisante des ions par l'eau.

Au final, l'enthalpie standard de réaction peut être soit positive, soit négative en fonction de la balance entre ces deux contributions.

Le plus souvent, la réaction de dissolution est endothermique<sup>1</sup> ( $\Delta_r H^0 > 0$ ). D'après la loi de van't Hoff, l'équilibre est donc déplacé dans le sens de la dissolution quand on augmente la température. Une application très courante de l'influence de la température sur les équilibres de solubilisation est la technique de recristallisation en chimie organique. Il existe néanmoins quelques exemples de précipitations exothermiques, comme par exemple la précipitation du calcaire  $CaCO_3$ .

### XI.2.2 Effet d'ions communs

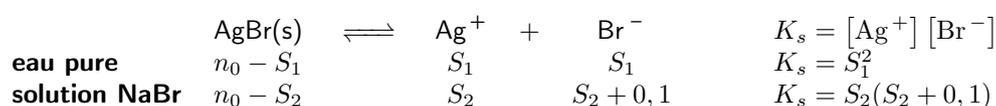
On dit qu'il y a effet d'ions communs quand on dissout un composé ionique  $A_xB_y$  dans une solution contenant déjà des ions  $A^{q-}$  ou  $B^{p+}$ . **L'effet d'ions communs diminue la solubilité d'un solide**<sup>2</sup>.

---

1. Le caractère endothermique défavorise la dissolution, mais celle-ci est par ailleurs très favorisée entropiquement.

2. En effet, si on considère un solide en équilibre avec ces ions et qu'on ajoute des ions  $A^{q-}$ , alors le quotient de réaction va devenir supérieur à  $K_s$ , et l'équilibre va se déplacer dans le sens de la formation du solide.

Exemple : Effet d'ions communs sur la solubilité de  $\text{AgBr}(s)$  On considère l'équilibre de précipitation de  $\text{AgBr}(s)$  dans l'eau pure (solubilité  $S_1$ ) et dans une solution de  $\text{NaBr}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  :



Dans l'eau pure, on a :  $S_1 = \sqrt{K_s} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans la solution de  $\text{NaBr}$ , on a :  $K_s = S_2(S_2 + 0,1) \approx 0,1S_2$  d'où  $S_2 \approx 5 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

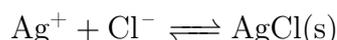
On obtient bien  $S_2 < S_1$  comme attendu !

### XI.2.3 Complexation

#### Mise en évidence expérimentale

La figure XI.3 montre le résultat d'une expérience mettant en jeu le précipité  $\text{AgCl}$ . Cette expérience se déroule en deux étapes :

1. on introduit des ions  $\text{Ag}^+$  dans une solution contenant des ions  $\text{Cl}^-$ . Ceci provoque la formation d'un précipité de chlorure d'argent  $\text{AgCl}(s)$  peu soluble dans l'eau :



2. on verse de l'ammoniaque  $\text{NH}_3$  qui peut former un complexe avec les ions  $\text{Ag}^+$ . Les ions  $\text{Ag}^+$  qui sont utilisés proviennent de la dissolution du précipité  $\text{AgCl}(s)$  selon :

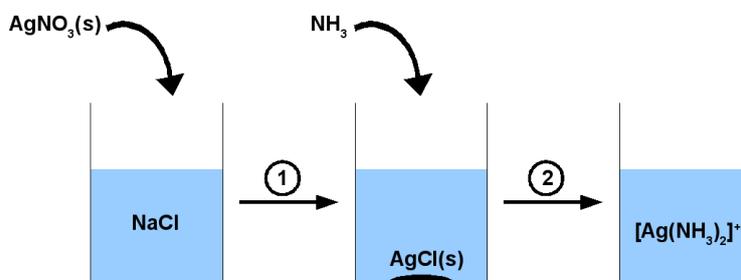
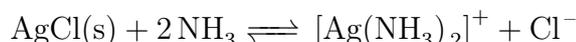
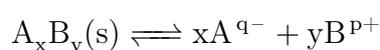


FIGURE XI.3 – Effet de la complexation sur la solubilité.

#### Généralisation

On considère un composé ionique  $\text{A}_x\text{B}_y(s)$ , qui se solubilise selon :



On suppose que le cation  $\text{B}^{p+}$  peut former un complexe avec  $n$  ligands  $\text{L}$  :





### 3. Expression de $S$ en fonction de $[\text{CN}^-]$

Le précipité  $\text{AgCN(s)}$  peut se dissoudre sous forme d'ions  $\text{Ag}^+$  ou de complexe  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Sa solubilité est donc égale à :

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = \frac{K_s}{[\text{CN}^-]} + \beta_2 K_s [\text{CN}^-]$$

### 4. Simplification en fonction des valeurs de $[\text{CN}^-]$

La solubilité est la somme de deux termes :  $[\text{Ag}^+]$  et  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$ . On va obtenir des expressions simplifiées dans le cas où un des deux termes prédomine, c'est-à-dire quand la concentration d'un des deux composés est au moins 10 fois supérieure à celle de l'autre :

– Si  $[\text{Ag}^+] \gg [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$  :

La solubilité s'exprime alors :  $S = \frac{K_s}{[\text{CN}^-]}$  soit :

$$\log S = \log K_s - \log [\text{CN}^-] = \text{pCN} - \text{p}K_s = \text{pCN} - 15,9$$

Cette expression est valable si :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{CN}^-]} \geq 10 [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 10\beta_2 K_s [\text{CN}^-] \iff \text{pCN} \geq 11$$

ce qui donne :

$$\text{pCN} \geq 11 : \log S = \text{pCN} - 15,9$$

– Si  $[\text{Ag}^+] \ll [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$  :

La solubilité s'exprime alors :  $S = \beta_2 K_s [\text{CN}^-]$  soit :

$$\log S = \log (K_s \beta_2) + \log [\text{CN}^-] = 5,1 - \text{pCN}$$

Cette expression est valable si :

$$10 [\text{Ag}^+] = 10 \frac{K_s}{[\text{CN}^-]} \leq [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = \beta_2 K_s [\text{CN}^-] \iff \text{pCN} \leq 10$$

ce qui donne :

$$\text{pCN} \leq 10 : \log S = 5,1 - \text{pCN}$$

### 5. Fin de précipitation de $\text{AgCN(s)}$

Lorsque la dernière molécule de  $\text{AgCN(s)}$  disparaît, l'espèce prédominante pour l'argent est  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  qui a alors pour concentration la concentration initiale en ions argent soit  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On en déduit la concentration en ions cyanure :

$$[\text{CN}^-] = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{K_2^0} = 7,7 \cdot 10^{-8} \quad \text{soit} \quad \text{pCN} = 7,1$$

## 6. Minimum de solubilité

La solubilité de  $\text{AgCN(s)}$  est minimale lorsque :

$$\frac{dS}{d[\text{CN}^-]} = 0 = \frac{-K_s}{[\text{CN}^-]^2} + \beta_2 K_s$$

Ceci est obtenu quand :

$$[\text{CN}^-] = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} \quad \text{soit} \quad \text{pCN} = \frac{\log \beta_2}{2} = 10,5$$

La solubilité vaut alors :

$$S_{\min} = 2K_s \sqrt{\beta_2} = 8.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{soit} \quad \log S_{\min} = -5,1$$

 7. Tracé de  $\log S$  en fonction de pCN

Ce tracé est obtenu en utilisant les résultats obtenus lors des différentes questions. Pour les valeurs de pCN comprises entre 10 et 11, la courbe est complétée par continuité en la faisant passer par la valeur minimale. On obtient alors la figure XI.4

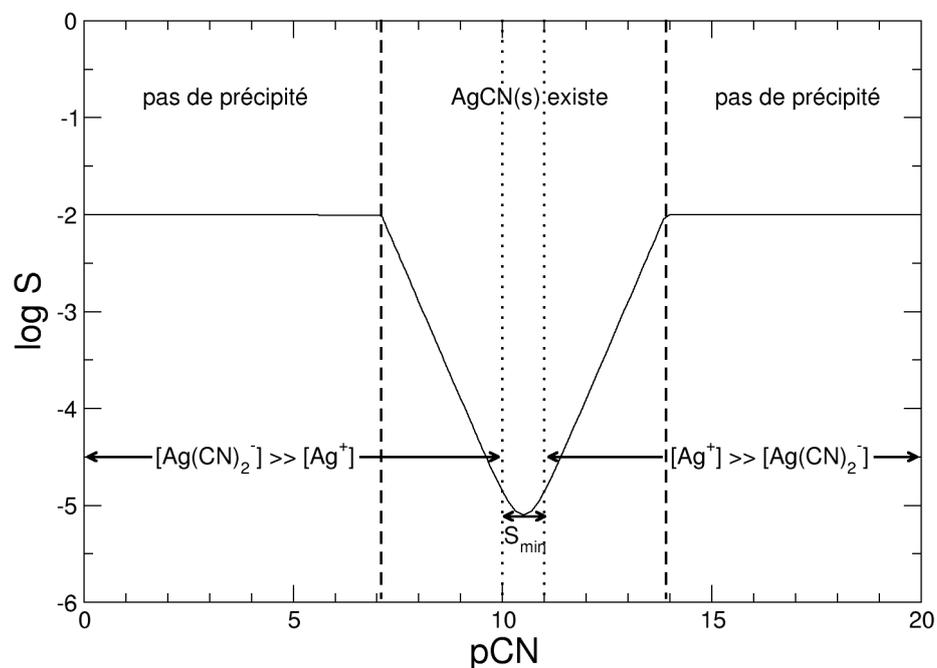
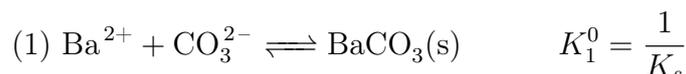


FIGURE XI.4 – Évolution de la solubilité de  $\text{AgCN(s)}$  en fonction de la concentration en ions cyanures.

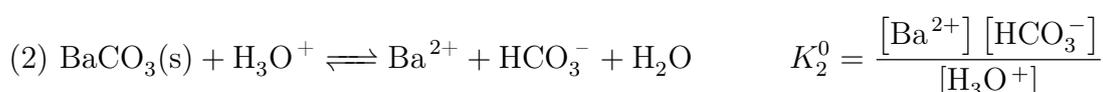
## XI.2.4 Influence du pH

### Mise en évidence expérimentale

La figure XI.5 montre le résultat d'une expérience sur la solubilité du carbonate de baryum  $\text{BaCO}_3$ . Lors de la première étape, il y a formation du précipité à partir des ions  $\text{Ba}^{2+}$  présents en solution et des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  apportés par solubilisation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  :



Dans la deuxième étape, le précipité est dissous par ajout d'acide selon la réaction :



La constante de ce second équilibre peut s'exprimer en fonction du  $K_s$  et de la constante d'acidité  $K_a$  du couple  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  :

$$K_2^0 = \frac{[\text{Ba}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_s}{K_a}$$

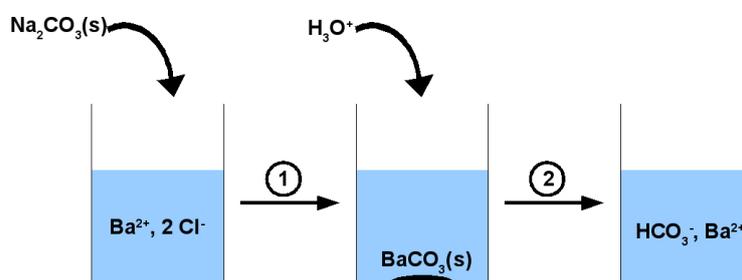
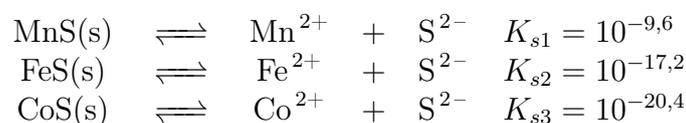


FIGURE XI.5 – Effet du pH sur la solubilité.

Cette observation se généralise à tous les composés ioniques dont l'anion est également une base faible. Lorsque le pH baisse (ajout d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), l'équilibre acide/base est déplacé dans le sens de la consommation de la base, ce qui tire l'équilibre de précipitation dans le sens de la dissolution.

### Application : précipitation sélective des sulfures métalliques

L'anion sulfure  $\text{S}^{2-}$  est une dibase qui forme avec certains métaux des précipités, et notamment :



Mais l'anion sulfure est également une dibase faible impliquée dans les couples :



Ces deux propriétés sont intéressantes, car elles permettent de séparer différents cations présents dans un minerai après dissolution de celui-ci en modulant le pH de la solution.

On considère une solution dans laquelle sont présents les trois ions  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  en concentrations égales à  $C_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . On fait buller dans la solution du sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  de telle sorte que la concentration en  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  dans la solution est maintenue constante et égale à  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On va montrer qu'il est possible, en modifiant le pH de la solution, de séparer les différents cations. On va calculer pour cela le pH de début de précipitation de chacun des sulfures métalliques, ainsi que le pH à partir duquel 99% de chacun des ions a précipité.

La condition de précipitation pour un sulfure MS s'écrit :

$$[\text{M}^{2+}] [\text{S}^{2-}] \geq K_s$$

En se servant du fait que la concentration en  $\text{H}_2\text{S}$  dans la solution est constante, on peut exprimer la concentration en ions sulfures en fonction du pH :

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{S}^{2-}] h}{[\text{HS}^-]} \frac{[\text{HS}^-] h}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{K_{a1} K_{a2} C}{h^2}$$

On peut donc réécrire la condition de précipitation :

$$\frac{K_{a1} K_{a2} C}{h^2} [\text{M}^{2+}] \geq K_s \quad \text{soit} \quad h^2 \leq \frac{K_{a1} K_{a2} C [\text{M}^{2+}]}{K_s}$$

ce qui donne, en fonction du pH :

$$\text{pH} \geq \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} - \log C - \log [\text{M}^{2+}] - \text{pK}_s) = 11 - \log [\text{M}^{2+}] - \frac{\text{pK}_s}{2}$$

■ **pH de début de précipitation  $\text{pH}_i$  :**

Au moment où le sulfure métallique commence à précipiter, on a  $[\text{M}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , donc :

$$\text{pH}_i = 13 - \frac{\text{pK}_s}{2}$$

Pour chacun des sulfures étudiés, on obtient :

$$\text{pH}_i(\text{CoS}) = 2,8 \quad ; \quad \text{pH}_i(\text{FeS}) = 4,4 \quad ; \quad \text{pH}_i(\text{MnS}) = 8,2$$

■ **pH pour lequel 99% des ions  $\text{M}^{2+}$  ont précipités  $\text{pH}_f$  :**

À ce moment, il reste 1% des ions en solution soit  $[\text{M}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , donc :

$$\text{pH}_f = 14 - \frac{\text{pK}_s}{2}$$

Pour chacun des sulfures étudiés, on obtient :

$$\text{pH}_f(\text{CoS}) = 3,8 \quad ; \quad \text{pH}_f(\text{FeS}) = 5,4 \quad ; \quad \text{pH}_f(\text{MnS}) = 9,2$$

Les domaines de pH dans lesquels on fait précipiter les différents ions métalliques sont disjoints (voir figure XI.6), donc on peut bien faire précipiter sélectivement ces trois cations à l'aide de cette méthode en augmentant graduellement le pH de la solution (par ajout d'acide chlorhydrique concentré par exemple).

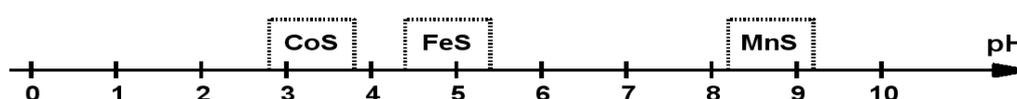
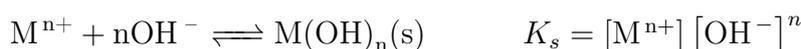


FIGURE XI.6 – Précipitation sélective des sulfures métalliques.

## XI.3 Applications

### XI.3.1 Précipitation des hydroxydes métalliques $M(OH)_n$

De très nombreux cations métalliques forment des précipités en présence d'ions hydroxydes. Ces précipités ont pour formule générale  $M(OH)_n$  et sont formés selon :



Ces précipités faisant intervenir les ions hydroxydes, leur dissolution dépend du pH.

#### pH de précipitation

On considère une solution dans laquelle on dissout une quantité d'ions métalliques  $M^{n+}$  de sorte qu'en absence de précipité la concentration en cations est  $[M^{n+}]_0$ . La condition de précipitation de l'hydroxyde s'écrit :

$$[M^{n+}]_0 \omega^n \geq K_s$$

Utilisant le fait que  $h\omega = K_e$ , on obtient la condition d'apparition du précipité :

$$h^n \leq \frac{[M^{n+}]_0 (K_e)^n}{K_s} \quad \text{ou} \quad \text{pH} \geq \text{p}K_e - \frac{\text{p}K_s + \log [M^{n+}]_0}{n}$$

Le pH de précipitation dépend de la concentration totale en ions métalliques. La figure XI.7 montre le pH de précipitation de quelques hydroxydes métalliques courants pour une concentration totale en ions métalliques  $[M^{n+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Il est intéressant de noter que, bien que les précipités impliquent des ions hydroxydes, les pH de précipitation sont souvent inférieurs à 7, et que certains hydroxydes précipitent à des pH très faibles.

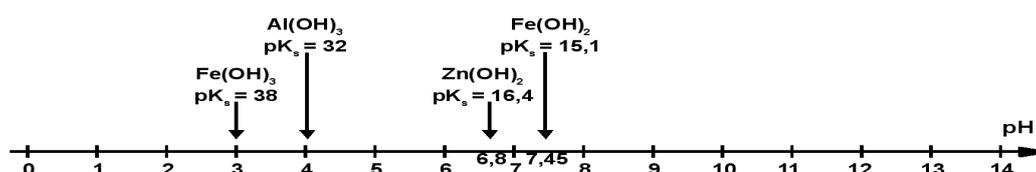


FIGURE XI.7 – pH de précipitation de quelques hydroxydes métalliques.

### Cas des hydroxydes amphotères

Les hydroxydes métalliques se forment à partir d'un certain pH. Dans certains cas néanmoins, si on continue à augmenter le pH, le précipité se redissout en formant un complexe. Ces hydroxydes sont alors dits amphotères. C'est le cas par exemple de l'hydroxyde l'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (voir figure XI.8). Les deux réactions successives qui ont lieu sont :

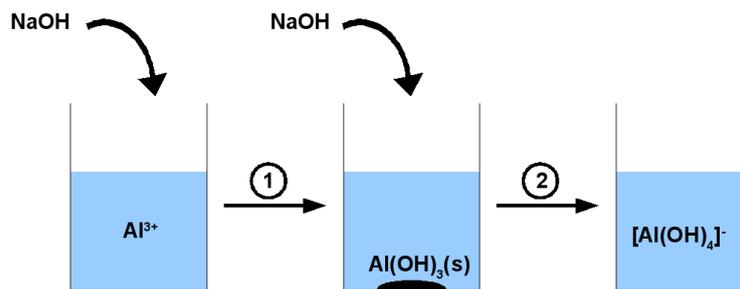
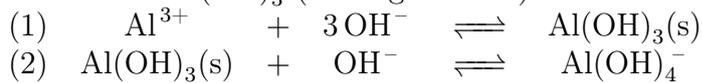


FIGURE XI.8 – Redissolution des hydroxydes amphotères.

### Étude quantitative de la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium

On considère une solution de chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  de concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , à laquelle on ajoute une solution concentrée de soude. On néglige la dilution et on donne  $\text{p}K_s(\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})) = 32$  et  $\log \beta_4(\text{Al}(\text{OH})_4^-) = 34$ .

#### 1. pH d'apparition et de disparition de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$

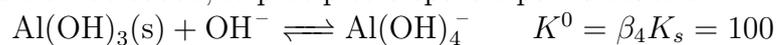
- Au moment où le précipité apparaît, on a :

$$K_s = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 \quad \text{et} \quad [\text{Al}^{3+}] = C$$

d'où :

$$[\text{OH}^-] = \left( \frac{K_s}{C} \right)^{1/3} = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{soit} \quad \text{pH}_1 = 4$$

- Lors de l'addition de soude, le précipité disparaît par la réaction :



Au moment de la disparition, on a :

$$K^0 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]} = \beta_4 K_s \quad \text{et} \quad [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = C$$

d'où :

$$[\text{OH}^-] = \frac{C}{\beta_4 K_s} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{soit} \quad \text{pH}_2 = 10$$

2. Expression de la solubilité  $S$  en fonction du pH :

- $\text{pH} \leq \text{pH}_1$  ou  $\text{pH} \geq \text{pH}_2$  : il n'y a pas de précipité, donc  $S = C$ .
- $\text{pH}_1 \leq \text{pH} \leq \text{pH}_2$  : la solubilité  $S$  est la somme des concentrations des espèces solubles de l'aluminium, soit  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . On a donc :

$$S = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \frac{K_s}{\omega^3} + \beta_4 K_s \omega$$

En introduisant  $K_e = h\omega$ , on obtient :

$$S = \frac{K_s}{K_e^3} h^3 + \frac{\beta_4 K_s K_e}{h} = 10^{10} h^3 + \frac{10^{-12}}{h}$$

On peut étudier deux cas limites en fonction de la prédominance de chacun des termes :

- a)  $[\text{Al}^{3+}] \gg [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$  :  $S \approx 10^{10} h^3$  soit  $\log S = 10 - 3 \text{pH}$   
 Validité :  $10^{10} h^3 \geq 10 \frac{10^{-12}}{h}$  soit  $\text{pH} \leq 5,25$
- b)  $[\text{Al}^{3+}] \ll [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$  :  $S \approx \frac{10^{-12}}{h}$  soit  $\log S = \text{pH} - 12$   
 Validité :  $10 \times 10^{10} h^3 \leq \frac{10^{-12}}{h}$  soit  $\text{pH} \geq 5,75$

## 3. Solubilité minimale :

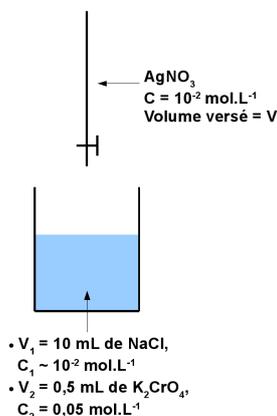
La solubilité est minimale quand sa dérivée s'annule, c'est-à-dire :

$$\frac{dS}{dh} = 0 = 3 \cdot 10^{10} h^2 - \frac{10^{-12}}{h^2} \quad \text{soit} \quad h^4 = \frac{10^{-22}}{3} \approx 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

La solubilité est donc minimale pour  $\text{pH} = 5,6$  et on a alors  $\log S_{\min} = 6,3$ .

## XI.3.2 Dosage des ions chlorures par la méthode de Mohr

### Principe du dosage


**Données :**

$$\begin{aligned} \text{p}K_s &= \text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7 \\ \text{p}K'_s &= \text{p}K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,8 \end{aligned}$$

**Description du dosage :**

Dès la première goutte : précipité blanc de  $\text{AgCl}(\text{s})$ .  
 $V \geq V_{eq} = 7,8 \text{ mL}$  : précipité rouge de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

L'apparition du précipité blanc  $\text{AgCl}(\text{s})$  avant le précipité rouge  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  s'explique en calculant la concentration minimale d'ions  $\text{Ag}^+$  pour avoir précipitation :

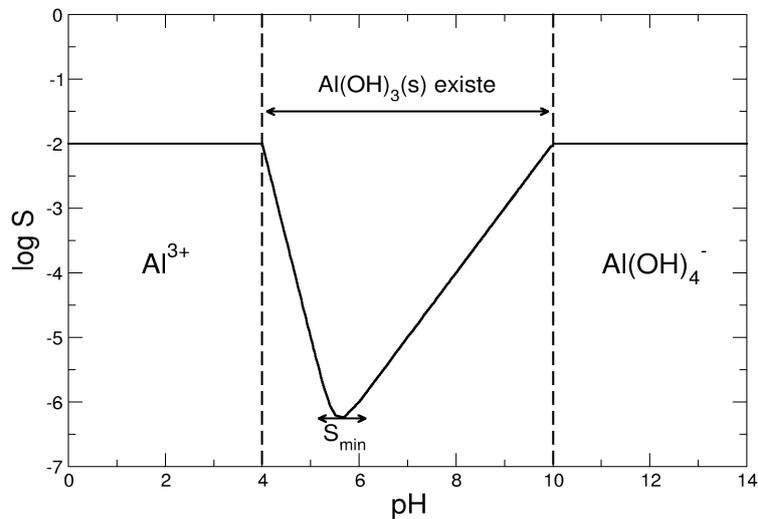


FIGURE XI.9 – Évolution de la solubilité de l’hydroxyde d’aluminium  $\text{Al(OH)}_3$  en fonction du pH.

– Précipitation de  $\text{AgCl(s)}$  :

$$[\text{Ag}^+]_{\min} = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \quad \text{avec} \quad [\text{Cl}^-] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} \approx 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On a donc :

$$[\text{Ag}^+]_{\min} \approx 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

– Précipitation de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  :

$$[\text{Ag}^+]_{\min} = \sqrt{\frac{K'_s}{[\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}]}} \quad \text{avec} \quad [\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} \approx 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On en déduit :

$$[\text{Ag}^+]_{\min} \approx 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration nécessaire en ions  $\text{Ag}^+$  pour avoir précipitation est plus faible pour  $\text{AgCl(s)}$ , donc c’est lui qui précipitera en premier<sup>1</sup>. On considère qu’on a atteint l’équivalence à l’instant où le précipité rouge de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  apparaît.

### Précision du dosage

On considère que le dosage par la méthode de Mohr est précis si, à l’équivalence (apparition de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ), on a fait réagir plus de 99% des ions  $\text{Cl}^-$  présents initialement. Pour le savoir, il faut calculer la quantité d’ions  $\text{Cl}^-$  encore présents à l’équivalence, ce qui se fait en plusieurs étapes.

1. Sachant que le volume d’une goutte est d’environ  $0,05 \text{ mL}$ , on peut montrer que la concentration minimale d’ions  $\text{Ag}^+$  pour faire précipiter  $\text{AgCl(s)}$  est atteinte dès la première goutte.

1. Détermination de  $C_1$  :

À l'équivalence, on a :

$$n_{\text{Ag}^+}^{\text{versé}} = n_{\text{Cl}^-}^0 \iff CV_{eq} = C_1V_1$$

On en déduit :

$$C_1 = \frac{CV_{eq}}{V_1} \approx 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

 2. Concentration en ions  $\text{Ag}^+$  lors de la précipitation de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  :

Lorsque  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  précipite, on a :

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K'_s}{[\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}]}}$$

avec  $[\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2 + V_{eq}} \approx 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  On en déduit :

$$[\text{Ag}^+] \approx 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

 3. Concentration résiduelle en ions  $\text{Cl}^-$  à l'équivalence :

La concentration en ions  $\text{Cl}^-$  s'obtient en appliquant l'expression du produit de solubilité :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-9,7}}{3,4 \cdot 10^{-5}} \approx 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = C'_1$$

ce qui correspond à la quantité d'ions  $\text{Cl}^-$  n'ayant pas réagi à l'équivalence. On en déduit le pourcentage  $p$  d'ions n'ayant pas réagi :

$$p = 100 \times \frac{n_{\text{Cl}^-}^{\text{restant}}}{n_{\text{Cl}^-}^0} = \frac{C'_1(V_1 + V_2 + V_{eq})}{C_1V_1} \approx 0,11\%$$

Lorsque le précipité de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  apparaît, 99,89% des ions  $\text{Cl}^-$  ont déjà réagi. On peut donc considérer que le dosage réalisé ici permet de titrer précisément la concentration en ions chlorure dans la solution.

# Chapitre XII

## Réactions d'oxydoréduction

### Sommaire

---

<b>XII.1 Définitions</b> . . . . .	<b>142</b>
XII.1.1 Oxydant - Réducteur - Réactions rédox . . . . .	142
XII.1.2 Nombre ou degré d'oxydation . . . . .	142
XII.1.3 Équilibrage des réactions rédox . . . . .	143
<b>XII.2 Potentiel rédox et formule de Nernst</b> . . . . .	<b>144</b>
XII.2.1 Demi-piles et électrodes . . . . .	144
XII.2.2 Cellules électrochimiques et force électromotrice . . . . .	145
XII.2.3 Potentiel d'électrode ou potentiel rédox . . . . .	148
XII.2.4 Formule de Nernst . . . . .	150
XII.2.5 Les différents types d'électrode . . . . .	151
<b>XII.3 Thermodynamique des réactions rédox</b> . . . . .	<b>153</b>
XII.3.1 Force électromotrice et affinité chimique . . . . .	153
XII.3.2 Prévision des réactions rédox . . . . .	155
XII.3.3 Échelle des potentiels rédox . . . . .	156
<b>XII.4 Applications</b> . . . . .	<b>157</b>
XII.4.1 Calcul d'un nouveau potentiel rédox standard pour un élément - exemple du cuivre . . . . .	157
XII.4.2 Facteurs influençant les réactions rédox . . . . .	158
XII.4.3 Titrages rédox . . . . .	161

---

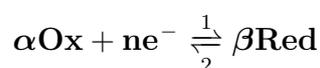
## XII.1 Définitions

### XII.1.1 Oxydant - Réducteur - Réactions rédox

**Oxydant** (noté Ox) : espèce capable de capter un ou plusieurs électrons.

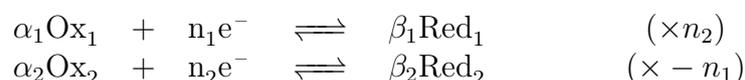
**Réducteur** (noté Red) : espèce capable de céder un ou plusieurs électrons.

Ces définitions symétriques font qu'à un oxydant est associé un réducteur, qui correspond à l'espèce obtenue au cours du gain d'électron par l'oxydant. On parle donc de couple oxydant/réducteur (ou couple rédox), qu'on symbolise Ox/Red. Pour schématiser cet échange d'électron(s) entre l'oxydant et le réducteur, on écrira la demi-équation suivante :

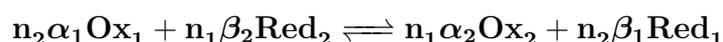


Lorsque la réaction se déroule dans le sens direct (sens 1), on dit qu'il y a **réduction**. Dans le sens indirect (sens 2), il y a **oxydation**.

Le nom de demi-équation provient du fait que l'électron n'existe pas en solution, et donc que l'équilibre écrit ci-dessus n'est pas réellement réalisé au sein d'une solution. Pour réaliser en solution l'oxydation (resp. la réduction) d'une espèce, il faut pour capter (resp. céder) les électrons qu'une autre espèce soit dans le même temps réduite (resp. oxydée). On écrit ainsi une réaction d'oxydoréduction (ou réaction rédox) à partir des deux demi-réactions correspondantes aux deux couples, en égalisant le nombre d'électrons transférés :



ce qui donne :



### XII.1.2 Nombre ou degré d'oxydation

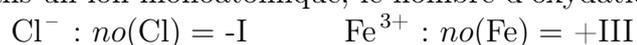
#### Définition

Le **nombre** (ou degré) **d'oxydation** (noté *no*) est un nombre qui caractérise l'état d'oxydation d'un atome dans une molécule. Il se note en chiffres romains et correspond à la charge formelle portée par l'atome dans la molécule considérée.

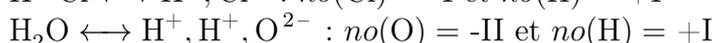
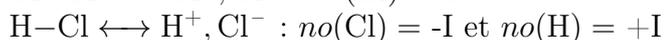
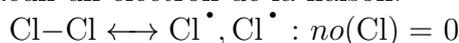
Quand une molécule possède plusieurs atomes identiques, on calcule en général un nombre d'oxydation pour l'élément dans cette molécule. Celui-ci est égal à la moyenne des nombres d'oxydation de chacun des atomes concernés.

#### Règles de calcul du nombre d'oxydation

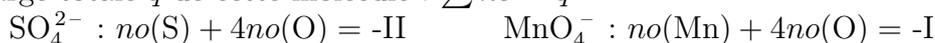
1. Dans un ion monoatomique, le nombre d'oxydation est égal à la charge de l'ion :



2. Dans une molécule, lorsque deux atomes sont liés, on attribue les électrons de la liaison à l'atome le plus électronégatif. Si les deux atomes sont identiques, ils récupèrent chacun un électron de la liaison.



3. La somme des nombres d'oxydation de tous les atomes d'une molécule est égale à la charge totale  $q$  de cette molécule :  $\sum no = q$



Dans les molécules usuelles, en raison de leur électron, les éléments hydrogène et oxygène possèdent des nombres d'oxydation particuliers :

- **Oxygène** :  $no(\text{O}) = -\text{II}$  sauf dans  $\text{O}_2$  ( $no(\text{O}) = 0$ ) et dans les peroxydes  $\text{ROOR}$ . ( $no(\text{O}) = -\text{I}$ )
- **Hydrogène** :  $no(\text{H}) = +\text{I}$  sauf dans  $\text{H}_2$  ( $no(\text{H}) = 0$ ) et dans les hydrures métalliques  $\text{MH}$  ( $no(\text{H}) = -\text{I}$ )

Un élément peut avoir des nombres d'oxydation très différents d'une molécule à l'autre. La figure XII.1 illustre par exemple différents états d'oxydation accessibles au soufre.

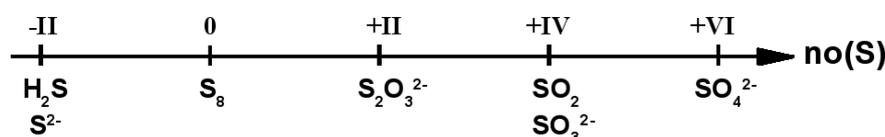


FIGURE XII.1 – Différents degrés d'oxydation du soufre.

### Lien entre nombre d'oxydation et nombre d'électrons transférés

Dans une demi-équation, le nombre d'oxydation d'un des éléments (au moins) est modifié :



**Le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation est égal en valeur absolue à la variation du nombre d'oxydation de l'élément.**

### XII.1.3 Équilibrage des réactions rédox

L'équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction entre un oxydant  $\text{Ox}_1$  et un réducteur  $\text{Red}_2$ , impliqués dans les couples rédox  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  se fait en deux étapes :

1. Écrire et équilibrer les demi-équations relatives aux deux couples.

2. Écrire la réaction rédox en égalisant le nombre d'électrons transférés.

Exemple : Réaction entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Les deux couples mis en présence sont les couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .

1. **Demi-équations :**

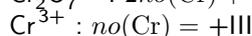
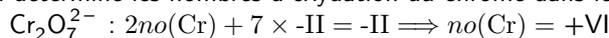
Pour le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , la demi-équation est évidente :



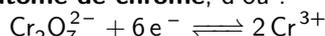
Pour le couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ , on peut utiliser deux méthodes :

– Utilisation des nombres d'oxydation :

On détermine les nombres d'oxydation du chrome dans les deux espèces du couple :



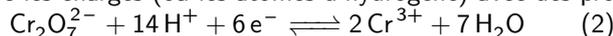
La variation du nombre d'oxydation du chrome entre les deux espèces est  $\|\Delta no\| = +\text{III}$ . Il y a donc  $3 \text{e}^-$  échangés **par atome de chrome**, d'où :



On équilibre ensuite les atomes d'oxygène en ajoutant des molécules d'eau :

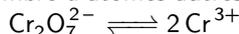


Enfin, on équilibre les charges (ou les atomes d'hydrogène) avec des protons  $\text{H}^+$  :

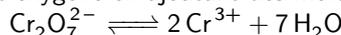


– Utilisation de la conservation des éléments :

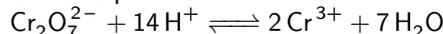
On commence par équilibrer le nombre d'atomes autres que O et H :



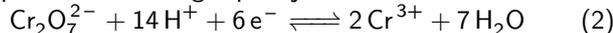
On équilibre ensuite l'élément oxygène en ajoutant des molécules d'eau :



puis l'élément hydrogène avec des protons :

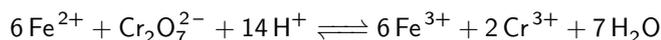


On termine en équilibrant les charges par ajout d'électrons :



2. **Équilibrage des électrons transférés :**

L'équation (1) met en jeu  $1 \text{e}^-$ , tandis que la réaction (2) en met 6. La réaction rédox entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est donc  $(2) - 6 \times (1)$  :



## XII.2 Potentiel rédox et formule de Nernst

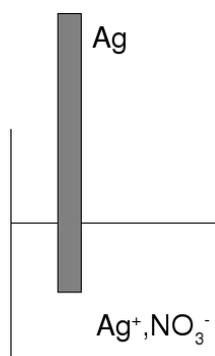
### XII.2.1 Demi-piles et électrodes

#### Définitions

Une **demi-pile** est un ensemble constitué par un conducteur électronique (métal, semi-conducteur,...) en contact avec un conducteur ionique (solution, polymère chargé,...) et un couple Ox/Red (le conducteur électronique peut être l'une des espèces Ox ou Red). Le conducteur électronique d'une demi-pile est appelé **électrode**. Dans la pratique, ces deux notions sont parfois confondues.

#### Exemple

La figure XII.2 montre le schéma d'une demi-pile  $\text{Ag}|\text{AgNO}_3$ , composée d'une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ .

FIGURE XII.2 – Schéma d'une demi-pile  $\text{Ag}|\text{AgNO}_3$ 

### Intérêt

L'intérêt des demi-piles est de pouvoir réaliser des réactions d'oxydoréduction avec un seul couple au voisinage de l'électrode. En effet, si dans une solution, l'électron n'existe pas, il existe au sein d'un conducteur électronique qui peut l'accueillir (si on veut faire une oxydation) ou le céder (si on veut faire une réduction). Deux cas vont ainsi se présenter :

- Oxydation au voisinage de l'électrode ( $\beta\text{Red} \rightarrow \alpha\text{Ox} + ne^-$ ) : l'électrode est nommée **anode**.
- Réduction au voisinage de l'électrode ( $\alpha\text{Ox} + ne^- \rightarrow \beta\text{Red}$ ) : l'électrode est nommée **cathode**.

## XII.2.2 Cellules électrochimiques et force électromotrice

### Définitions

Une **cellule électrochimique** est constituée par l'association de deux demi-piles reliées le plus souvent par une jonction électrolytique (qui laisse passer les ions conducteurs de courant, comme une paroi poreuse ou un pont salin). Un schéma de cellule électrochimique est représenté sur la figure XII.3.

Il existe une représentation schématique des cellules électrochimiques basées sur les règles suivantes :

- on note les conducteurs rencontrés de gauche à droite.
- une barre verticale représente une jonction entre deux phases différentes.
- un double trait vertical représente une jonction électrolytique (pont salin ou paroi poreuse).

La cellule représentée sur la figure XII.3 est ainsi schématiquement notée :



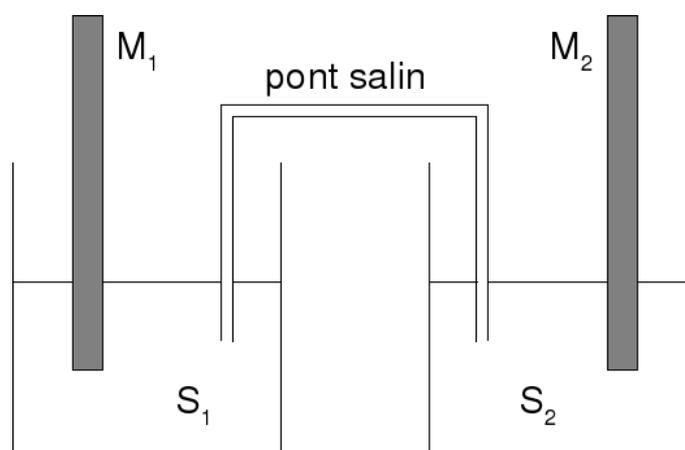


FIGURE XII.3 – Schéma d'une cellule électrochimique avec jonction.

Exemple de la pile Daniell :

Dans le cas de la pile Daniell, le métal  $M_1$  est une lame de zinc, la solution  $S_1$  une solution de sulfate de zinc, le métal  $M_2$  une lame de cuivre, et la solution  $S_2$  une solution de sulfate de cuivre. La notation schématique de la pile Daniell est donc :



Lorsqu'on place un voltmètre entre les deux électrodes  $M_1$  (du compartiment de gauche) et  $M_2$  (du compartiment de droite), on observe une différence de potentiel appelée force électromotrice, notée  $fem$  (ou  $e$ ) :

$$fem = e = V_D - V_G$$

Si les constituants de la cellule électrochimique sont dans leur état standard, alors on mesure une  $fem$  standard notée  $fem^0$  ou  $e^0$  :

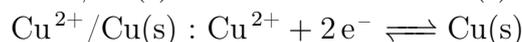
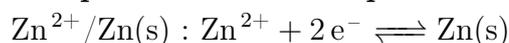
$$fem^0 = e^0 = V_D^0 - V_G^0$$

### Fonctionnement en mode générateur (pile)

Si on referme le circuit sur une résistance, la différence de potentiel (notée  $ddp$ ) initiale (c'est-à-dire la  $fem$ ) va provoquer l'apparition d'un courant (passage d'électrons dans le circuit extérieur) de façon à diminuer la  $ddp$ . La cellule fonctionne ainsi en mode générateur et est appelée **cellule galvanique** ou **pile**. Par convention, on place le pôle négatif de la pile à gauche.

La figure XII.4a montre l'exemple de la pile Daniell en fonctionnement générateur. La détermination de la réaction chimique qui a lieu se fait de la façon suivante :

1. **Demi-équations des demi-piles :**



2. **Détermination de la polarité des électrodes (voir chapitre XII.2) :**

Ici, l'électrode de zinc est le pôle  $\ominus$  et l'électrode de cuivre est le pôle  $\oplus$ .

3. **Sens des électrons et de l'intensité :**

Les électrons se déplacent du pôle positif vers le pôle négatif *par le circuit extérieur*. L'intensité va dans le sens contraire.

4. **Reconnaissance de la cathode et de l'électrode :**

Les électrons arrivent sur l'électrode de cuivre, la réaction qui a lieu à cet électrode est :



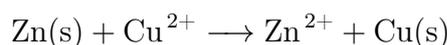
il y a réduction : l'électrode de cuivre est la cathode ! Les électrons partent de l'électrode de zinc, la réaction qui a lieu à cet électrode est :



il y a oxydation : l'électrode de zinc est l'anode !

5. **Bilan de la pile :**

Il est obtenu en combinant les réactions aux deux électrodes de façon à faire disparaître les électrons :



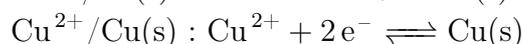
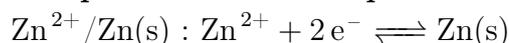
DANS LE CAS D'UNE PILE, LA RÉDUCTION A LIEU AU PÔLE  $\oplus$ , QUI EST ALORS LA CATHODE. LE PÔLE  $\ominus$  EST DONC L'ANODE. CECI N'EST VALABLE QUE POUR LE FONCTIONNEMENT EN MODE GÉNÉRATEUR !

### Fonctionnement en mode récepteur (électrolyse)

Si on referme le circuit sur un générateur, celui-ci impose le sens du courant. L'intérêt de ce fonctionnement est de réaliser une réaction dans le sens opposé au sens "naturel".

La figure XII.4b montre l'exemple de la pile Daniell en fonctionnement récepteur. La détermination de la réaction chimique qui a lieu se fait de la façon suivante :

1. **Demi-équations des demi-piles :**



2. **Sens des électrons et de l'intensité :**

Il est imposé par le générateur. Les électrons quittent le pôle  $\ominus$ . Le sens de l'intensité est le sens opposé.

### 3. Reconnaissance de la cathode et de l'électrode :

Les électrons arrivent sur l'électrode de zinc, la réaction qui a lieu à cet électrode est :



il y a réduction : l'électrode de zinc est la cathode ! Les électrons partent de l'électrode de cuivre, la réaction qui a lieu à cet électrode est :



il y a oxydation : l'électrode de cuivre est l'anode !

### 4. Bilan de la pile :

Il est obtenu en combinant les réactions aux deux électrodes de façon à faire disparaître les électrons :

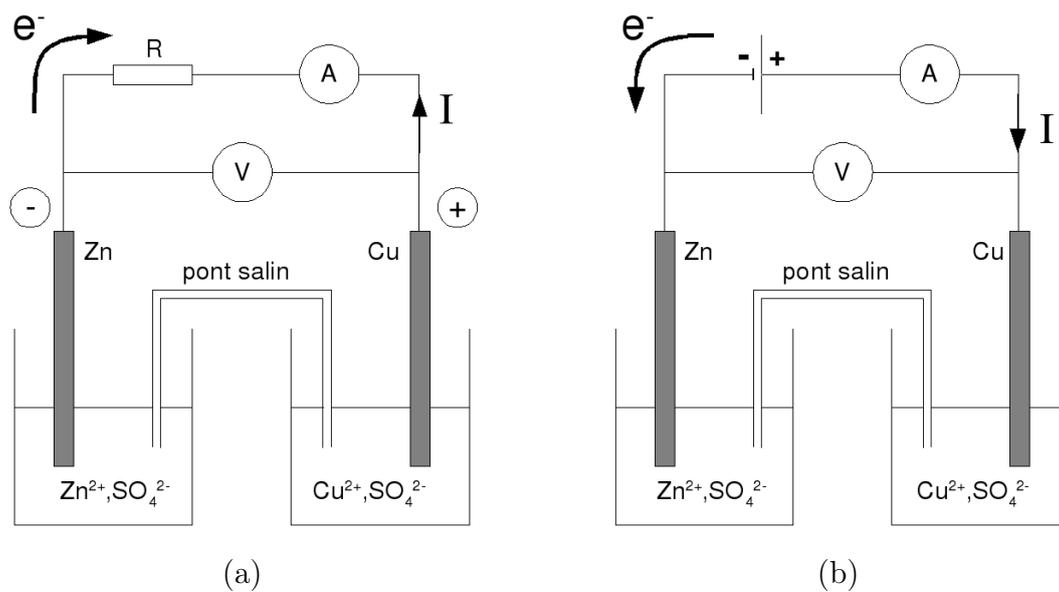
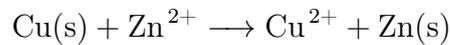


FIGURE XII.4 – Schéma de la pile Daniell. (a) fonctionnement en mode générateur ; (b) fonctionnement en mode récepteur.

## XII.2.3 Potentiel d'électrode ou potentiel rédox

### Définition

Le **potentiel d'électrode** est le potentiel qui caractérise une demi-pile. Il caractérise donc le couple rédox de cette demi-pile et est aussi appelé **potentiel rédox**. Il est défini comme :

$$E_{\text{Ox/Red}} = V_{\text{métal}} - V_{\text{solution}}$$

où  $V_{\text{métal}}$  est le potentiel du conducteur électronique et  $V_{\text{solution}}$  celui du conducteur ionique de la demi-pile.

On peut alors exprimer la force électromotrice de la cellule électrochimique de la figure XII.3 en fonction des potentiels d'électrode des deux demi-piles qui la constituent :

$$e = V_D - V_G = (V_D - V_{S1}) + (V_{S1} - V_{S2}) + (V_{S2} - V_G)$$

Les trois termes de cette somme sont respectivement :

- $(V_D - V_{S1})$  : potentiel de l'électrode de droite  $(E_{\text{Ox/Red}})_D$
- $(V_{S2} - V_G)$  : opposée du potentiel de l'électrode de gauche  $(E_{\text{Ox/Red}})_G$
- $(V_{S1} - V_{S2})$  : potentiel de jonction  $E_j$ .

Les ponts salins ou parois poreuses sont telles qu'on peut négliger le plus souvent le potentiel de jonction. Ainsi, on peut exprimer la *fem* selon :

$$e = (E_{\text{Ox/Red}})_D - (E_{\text{Ox/Red}})_G$$

### Référence et convention de mesure

L'expression de la *fem* obtenue précédemment montre qu'il est possible de déterminer le potentiel d'une électrode donnée par rapport au potentiel d'une autre électrode. En choisissant une électrode de référence, on peut alors avoir accès à une mesure absolue du potentiel rédox.

L'électrode de référence choisie est l'électrode standard à hydrogène (ESH), qui met en jeu le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  dans les conditions standards. Elle est constituée d'une électrode de platine qui trempe dans une solution acide infiniment diluée<sup>1</sup> avec  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans laquelle on fait buller du dihydrogène sous une pression  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$  (voir figure XII.5). Par convention, on fixe le potentiel de l'ESH à 0 pour toute température :

$$\forall T, E^0(\text{ESH}) = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

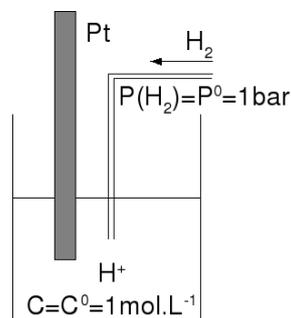


FIGURE XII.5 – Schéma de l'électrode standard à hydrogène.

1. L'ESH est une électrode fictive car une solution d'acide à cette concentration n'est pas une solution infiniment diluée.

Le potentiel d'une électrode liée à un couple Ox/Red est alors défini comme la *fem* d'une pile dont le compartiment de gauche est l'ESH et le compartiment de droite est l'électrode considérée :

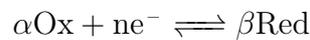
$$e = E_{\text{Ox/Red}} - E^0(\text{ESH}) = E_{\text{Ox/Red}}$$

Si les constituants de la demi-pile de droite sont dans leur état standard, alors on mesure le potentiel rédox standard  $E_{\text{Ox/Red}}^0$  :

$$e^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 - E^0(\text{ESH}) = E_{\text{Ox/Red}}^0$$

### XII.2.4 Formule de Nernst

On considère une électrode mettant en jeu le couple Ox/Red, dont la demi-équation s'écrit :



La formule de Nernst permet de calculer le potentiel rédox de ce couple :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta}$$

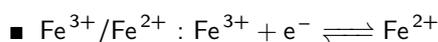
$E^0(\text{Ox/Red})$  est le potentiel rédox standard du couple,  $\mathcal{F}$  est le Faraday qui vaut 96485 C, et  $a(\text{Ox})$  et  $a(\text{Red})$  sont les activités de Ox et Red.

À 25 °C,  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \approx 0,05916 \text{ V}$ , et la formule de Nernst peut alors s'écrire :

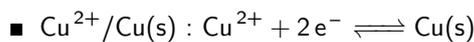
$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta}$$

**SI LA DEMI-ÉQUATION FAIT INTERVENIR D'AUTRES CONSTITUANTS QUE Ox, ET Red, ILS INTERVIENNENT ÉGALEMENT DANS LA FORMULE DE NERNST !**

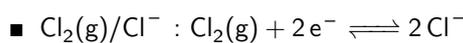
Exemples :



$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$



$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{P(\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2}$$



$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

### XII.2.5 Les différents types d'électrode

On classe les électrodes en trois grandes catégories selon la nature du couple rédox et du conducteur électronique.

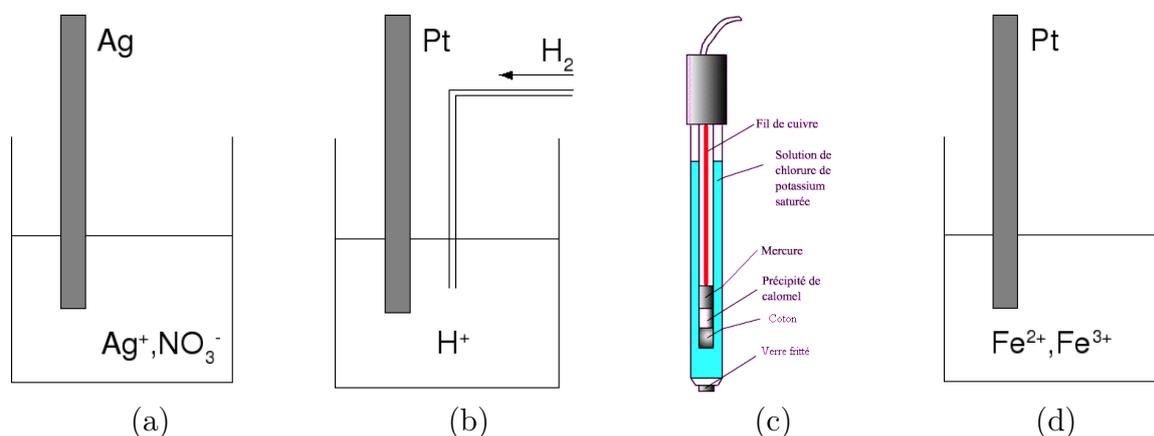


FIGURE XII.6 – Types d'électrodes : (a) électrode d'argent (1<sup>e</sup> espèce métallique); (b) électrode à hydrogène (1<sup>e</sup> espèce à gaz); (c) électrode au calomel saturé (2<sup>e</sup> espèce); (d) : électrode de 3<sup>e</sup> espèce avec le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

#### Électrode de première espèce

Les électrodes de première espèce se divisent en deux sous-catégories :

1. Électrode métallique : un métal M plonge dans une solution contenant ses ions  $\text{M}^{n+}$ , formant ainsi la demi-pile  $\text{M}^{n+}/\text{M}$ .

Exemple : électrode d'argent (figure XII.6 a)

Cette électrode est formée par un fil d'argent plongeant dans une solution d'ions  $\text{Ag}^+$  (par exemple une solution de nitrate d'argent).

Le couple mis en jeu est le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  :  $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$

L'application de la loi de Nernst donne le potentiel de cette électrode :

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [\text{Ag}^+]$$

2. Électrode à gaz : une lame de platine plonge dans une solution contenant l'une des formes réduite ou oxydée du couple rédox, l'autre forme étant un gaz barbotant dans la solution.

Exemple : électrode à hydrogène (figure XII.6 b)

Cette électrode est constituée d'une lame de platine plongeant dans une solution acide, et dans laquelle barbote du dihydrogène.

Le couple mis en jeu est le couple  $H^+/H_2(g)$  :  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$

L'application de la loi de Nernst donne le potentiel de cette électrode :

$$E(H^+/H_2) = E^0(H^+/H_2) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{[H^+]^2}{P(H_2)}$$

L'ESH est une électrode à hydrogène dans les conditions standards, c'est-à-dire pour laquelle la concentration en ions  $H^+$  vaut  $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH = 0), et  $P(H_2) = P^0 = 1 \text{ bar}$ .

### Électrode de deuxième espèce

Une électrode de deuxième espèce est constituée d'un métal M en contact avec un composé ionique peu soluble contenant l'un de ses ions formant ainsi la demi-pile :  $M_xA_y/M$ .

Exemple : électrode au calomel (figure XII.6 c)

Cette électrode met en jeu le couple  $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$  :  $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$

L'application de la loi de Nernst donne le potentiel de cette électrode :

$$E_{\text{cal}} = E(Hg_2Cl_2/Hg) = E^0(Hg_2Cl_2/Hg) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

Le potentiel de l'électrode au calomel ne dépend donc que de la concentration en ions  $Cl^-$ . L'électrode au calomel saturée (ECS) est une électrode au calomel dans laquelle on sature la solution de KCl. Ainsi, la concentration en ions  $Cl^-$  est fixée à  $[Cl^-] = \sqrt{K_s(KCl)}$ . Le potentiel de l'ECS vaut alors  $E_{ECS} = 0,24 \text{ V} = C^{te}$  et l'électrode peut servir de référence.

Les électrodes de référence sont très souvent des électrodes de deuxième espèce (électrode au calomel saturé, électrode au chlorure d'argent  $Ag(s) | AgCl(s) | K^+Cl^-, \dots$ ).

### Électrode de troisième espèce

Une électrode de troisième espèce (parfois appelée électrode rédox) est constituée d'un métal inerte, généralement le platine, plongeant dans une solution contenant les espèces Ox et Red du couple en solution.

Exemple : électrode constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  (figure XII.6 d).

Le couple rédox mis en jeu est le couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  :  $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$

L'application de la loi de Nernst donne le potentiel de cette électrode :

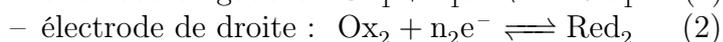
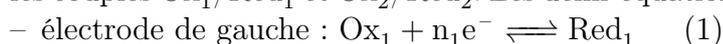
$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

## XII.3 Thermodynamique des réactions rédox

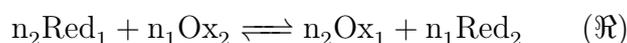
### XII.3.1 Force électromotrice et affinité chimique

#### Pile en fonctionnement

On considère la pile représentée sur la figure XII.7, constituée de deux demi-piles impliquant les couples  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ . Les demi-équations ayant lieu aux deux électrodes sont :



Le bilan de la pile s'écrit :



Au cours de cette réaction, le nombre d'électrons échangés est  $n = n_1 \times n_2$ . Ainsi, pour un avancement  $\xi$ , la charge qui circule dans le circuit est  $n\mathcal{F}\xi$ .

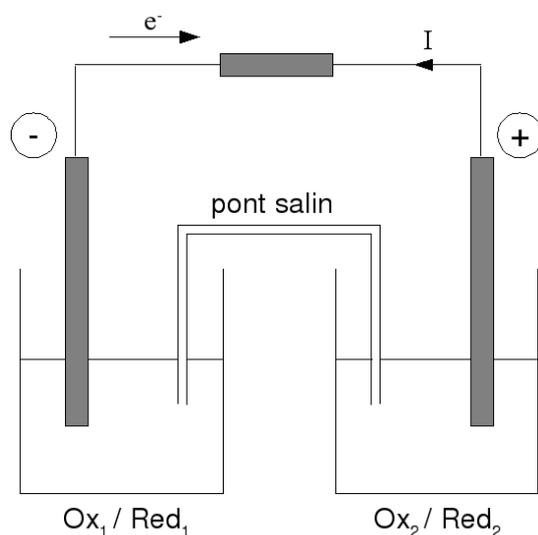


FIGURE XII.7 – Représentation schématique d'une pile.

D'après le sens de circulation des électrons sur la figure XII.7, la *fem* ( $E_2 - E_1$ ) est positive, et la réaction ( $\mathfrak{R}$ ) s'effectue de gauche à droite, c'est-à-dire que l'affinité doit être positive. Il existe donc un lien entre affinité et *fem*. Pour l'obtenir, on applique le premier principe de la thermodynamique à la pile :

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta W_P + \delta W_{el} + \delta Q$$

On suppose que la réaction suit un chemin réversible à pression et température constants. Dans ce cas, on connaît déjà l'expression du travail des forces de pression et de la quantité de chaleur échangée :

$$\delta W_P = -P dV \quad \text{et} \quad \delta Q = -T dS$$

Le travail électrique reçu par la pile est donnée par <sup>1</sup> :

$$\delta W_{el} = -e dq$$

On a donc :

$$dU = T dS - P dV - e dq$$

On en déduit la différentielle de l'enthalpie libre :

$$dG = d(U + PV - TS) = V dP - S dT - e dq$$

Par ailleurs, en considérant la différentielle totale exacte de  $G(T, P, \xi)$ , on a :

$$dG = V dP - S dT + \Delta_r G d\xi$$

En combinant ces deux dernières égalités, on obtient :

$$\Delta_r G d\xi = -e dq$$

Pour un avancement  $d\xi$ , la quantité de charges  $dq$  qui traverse le circuit est donnée par  $n\mathcal{F}d\xi$ . On en déduit donc l'affinité de la pile :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e \quad \text{ou} \quad \mathcal{A} = n\mathcal{F}e$$

On retrouve sur cette expression que si la *fem* est positive, alors l'affinité aussi et la réaction est donc spontanée.

L'expression précédente est également vraie dans les conditions standards, d'où :

$$\mathcal{A}^0 = -\Delta_r G^0 = n\mathcal{F}e^0$$

Comme  $\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln Q$ , on en déduit :

$$e = e^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q$$

### Grandeurs thermodynamiques d'équilibre

Quand la pile est usée, on est à l'équilibre (il n'y a plus de courant débité), donc  $e = 0$  et  $Q = K^0$ . On en déduit :

$$K^0 = \exp\left(\frac{n\mathcal{F}e^0}{RT}\right)$$

Par ailleurs, on peut déterminer les grandeurs standards de réaction  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  en utilisant les formules de thermodynamique :

$$\frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\Delta_r S^0 \quad \text{et} \quad \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

---

1. L'énergie potentielle d'une charge  $q$  soumise à un potentiel  $V$  est égale à  $qV$ . Lorsqu'une quantité de charges  $dq$  est débitée du pôle  $\oplus$  au pôle  $\ominus$ , la variation d'énergie potentielle électrique de la pile est égale à  $dq(V_+ - V_-) = e dq$ . Le travail reçu par le système est égal à l'opposée de sa variation d'énergie potentielle.

On en déduit :

$$\Delta_r S^0 = n \mathcal{F} \frac{de^0}{dT} \quad \text{et} \quad \Delta_r H^0 = n \mathcal{F} \left( T \frac{de^0}{dT} - e^0 \right)$$

$\frac{de^0}{dT}$  est appelée **coefficient de température** de la pile.

### Demi-équations rédox

La réaction ( $\mathfrak{R}$ ) est une combinaison linéaire des deux demi-équations (1) et (2) selon :

$$(\mathfrak{R}) = n_1(2) - n_2(1)$$

D'après la loi de Hess, on a donc :

$$\Delta_r G = n_1 \Delta_r G_2 - n_2 \Delta_r G_1$$

Or on vient de voir que :

$$\Delta_r G = -n \mathcal{F} e = -n_1 n_2 \mathcal{F} (E_2 - E_1) = n_1 (-n_2 \mathcal{F} E_2) - n_2 (-n_1 \mathcal{F} E_1)$$

Par identification, on peut écrire :

$$\Delta_r G_1 = -n_1 \mathcal{F} E_1 \quad \text{et} \quad \Delta_r G_2 = -n_2 \mathcal{F} E_2$$

ce qui est également valable dans les conditions standards :

$$\Delta_r G_1^0 = -n_1 \mathcal{F} E_1^0 \quad \text{et} \quad \Delta_r G_2^0 = -n_2 \mathcal{F} E_2^0$$

De façon générale, pour un couple rédox Ox/Red, **dans le sens de la réduction** :

$$\alpha \text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \beta \text{Red} \quad \Delta_r G^0 = -n \mathcal{F} E^0$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln \frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta}$$

## XII.3.2 Prédiction des réactions rédox

### Évolution et équilibre

On considère deux couples rédox Ox<sub>1</sub>/Red<sub>1</sub> et Ox<sub>2</sub>/Red<sub>2</sub> en solution, dont les demi-équations s'écrivent :



L'équation-bilan de la réaction entre les deux couples est donc :

$$\alpha_1 n_2 \text{Ox}_1 + \beta_2 n_1 \text{Red}_2 \xrightleftharpoons{\frac{1}{2}} \beta_1 n_2 \text{Red}_1 + \alpha_2 n_1 \text{Ox}_2 \quad \Delta_r G^0 = n_1 n_2 \mathcal{F} (E_2^0 - E_1^0)$$

L'affinité de la réaction est ainsi :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = n\mathcal{F}(E_2 - E_1)$$

Trois cas sont à considérer :

- $E_2 > E_1 \implies \mathcal{A} > 0$  : évolution de la réaction dans le sens 2.
- $E_2 < E_1 \implies \mathcal{A} < 0$  : évolution de la réaction dans le sens 1.
- $E_2 = E_1 \implies \mathcal{A} = 0$  : système à l'équilibre.

Cette étude permet de tirer trois conclusions :

1. LE SENS D'ÉVOLUTION EST DONC DONNÉ PAR LE SIGNE DE  $(E_2 - E_1)$
2.  $(E_2^0 - E_1^0)$  RENSEIGNE SUR L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE
3. À L'ÉQUILIBRE, IL Y A ÉGALITÉ DES POTENTIELS RÉDOX DE TOUS LES COUPLES RÉDOX PRÉSENTS EN SOLUTION.

### Calcul de la constante d'équilibre

On peut utiliser deux méthodes pour calculer la constante d'équilibre d'une réaction entre deux couples rédox :

- Méthode "directe" :

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{n_1 n_2 \mathcal{F}(E_1^0 - E_2^0)}{RT}\right)$$

Si  $E_1^0 > E_2^0$ , alors  $K^0 > 1$  : la réaction est plutôt déplacée vers la droite.

- Méthode "indirecte" : on applique la loi de Nernst pour les deux couples et on utilise l'égalité des potentiels à l'équilibre.

$$E_1 = E_2 \iff E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}}{a(\text{Red}_1)^{\beta_1}} = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2}}{a(\text{Red}_2)^{\beta_2}}$$

Après réarrangement, on obtient :

$$K^0 = \frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2} a(\text{Red}_1)^{\beta_1}}{a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1} a(\text{Red}_2)^{\beta_2}} = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_1^0 - E_2^0)}{0,06}}$$

### XII.3.3 Échelle des potentiels rédox

La constante d'équilibre d'une réaction entre deux couples est liée à la différence des potentiels rédox standards  $E^0$  des deux couples.  $E^0$  est donc une mesure de la force des oxydants et des réducteurs. Plus  $E^0$  est grand, plus l'oxydant de couple est fort. Inversement, plus  $E^0$  est faible, plus le réducteur du couple est puissant.

On peut alors classer les couples rédox suivant leur potentiel rédox standard comme sur la figure XII.8. La réaction spontanée a alors lieu entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort<sup>1</sup>.

1. Cette règle est souvent appelée règle du *gamma*, car on forme un  $\gamma$  en reliant les espèces rédox concernées par la réaction spontanée lorsqu'on a bien reporté les oxydants à gauche de l'axe et les réducteurs à droite.

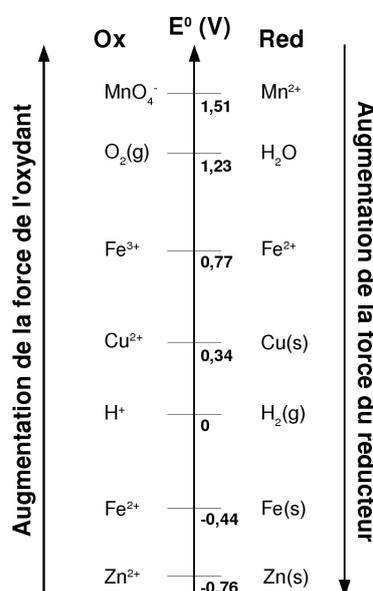


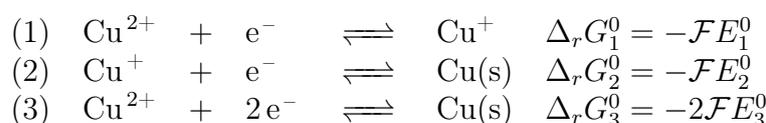
FIGURE XII.8 – Classement de quelques couples rédox en fonction de leur potentiel rédox standard.

## XII.4 Applications

### XII.4.1 Calcul d'un nouveau potentiel rédox standard pour un élément - exemple du cuivre

À l'aide des potentiels rédox standards des couples  $Cu^{2+}/Cu^+$  ( $E_1^0 = 0,16 V$ ) et  $Cu^+/Cu(s)$  ( $E_2^0 = 0,52 V$ ), on va calculer le potentiel rédox standard  $E_3^0$  du couple  $Cu^{2+}/Cu(s)$ .

Les demi-équations correspondant aux trois couples sont :



Ces trois équations-bilan sont reliées selon  $(3) = (1) + (2)$ , donc :

$$\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 \quad \text{d'où} \quad E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$$

On peut aussi obtenir ce résultat en écrivant l'égalité des potentiels de tous les couples à l'équilibre soit :

$$E_1 = E_2 = E_3 \quad \text{d'où} \quad E_3 = \frac{E_1 + E_2}{2}$$

En utilisant la formule de Nernst pour les trois couples, on retombe sur le résultat précédent :

$$E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$$

## XII.4.2 Facteurs influençant les réactions rédox

### Influence du pH

Pour équilibrer des demi-équations rédox, on a parfois besoin d'ajouter des protons  $H^+$ , qui intervient alors dans l'expression du potentiel rédox du couple. Pour le couple  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ , on a par exemple :



La formule de Nernst donne :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}] h^{14}}{[Cr^{3+}]^2} = E^0 - 0,14 \text{ pH} + 0,01 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$$

$E^0$  est le potentiel standard du couple rédox, qui correspond à  $h = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , c'est-à-dire  $\text{pH} = 0$ . On définit maintenant le potentiel standard apparent  $E'^0$  comme :

$$E'^0 = E^0 - 0,14 \text{ pH}$$

Le potentiel rédox du couple s'écrit alors :

$$E = E'^0 + 0,01 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$$

Le potentiel standard apparent dépend du pH, et c'est lui qui indique le pouvoir rédox d'un couple à un pH différent de 0. En toute rigueur, si on veut déterminer le sens spontané d'une réaction à un pH différent de 0, c'est le potentiel standard  $E'^0$  qu'il faut regarder au lieu de  $E^0$  (en pratique, la correction due au pH est souvent faible, et  $E'^0 \approx E^0$ ).

En milieu biologique, les réactions ont lieu à une température de  $37^\circ \text{C}$  et à  $\text{pH} = 7$ . Ces conditions constituent la **convention biochimique**. Suivant cette convention :

- les potentiels standards apparents sont donnés à  $\text{pH} = 7$
- on définit l'enthalpie libre de réaction standard à  $\text{pH} = 7$  et  $37^\circ \text{C}$  par :

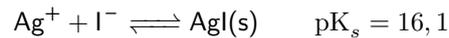
$$\Delta_r G'^0 = -n \mathcal{F} E'^0$$

- l'équation de Nernst s'écrit sans faire intervenir les protons et en remplaçant  $E^0$  par  $E'^0$ . Le facteur  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10$  vaut toujours environ  $0,06 \text{ V}$ .
- on définit des constantes d'équilibre apparentes  $K'^0$  qui ont la même expression que les constantes d'équilibre  $K^0$ , en supprimant les protons. Ces constantes d'équilibre apparentes dépendent du pH.

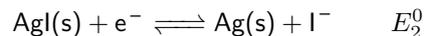
## Précipitation ou complexation

Exemple du couple  $\text{Ag(I)}/\text{Ag(0)}$  en milieu iodure

Le potentiel rédox standard du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$  étant  $E_1^0 = 0,80 \text{ V}$ , l'argent n'est pas oxydé en milieu acide, car  $E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$ . En revanche, en présence d'ions iodures, il y a oxydation. Ceci s'explique par la formation d'un précipité  $\text{AgI(s)}$  par la réaction :



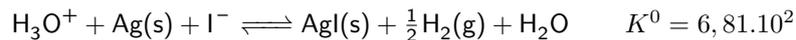
Ainsi, il existe un nouveau couple rédox pour l'argent, le couple  $\text{AgI(s)}/\text{Ag(s)}$  :



Le potentiel rédox de ce couple vaut :

$$E_2^0 = E_1^0 - 0,06 \text{ p}K_s = -0,17 \text{ V}$$

La formation d'un précipité par l'espèce oxydante du couple a donc diminué le pouvoir oxydant de cette espèce. Comme  $E_2^0 < E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g}))$ , on a maintenant oxydation de l'argent en milieu acide en présence d'ions  $\text{I}^-$  selon :



Le résultat obtenu sur l'exemple de l'argent se généralise pour un couple  $\text{Ox}/\text{Red}$  :

- Si l'espèce  $\text{Ox}$  du couple peut réagir par une réaction de précipitation ou de complexation pour donner  $\text{Ox}'$ , alors le pouvoir oxydant de cette nouvelle espèce est diminuée, c'est-à-dire :

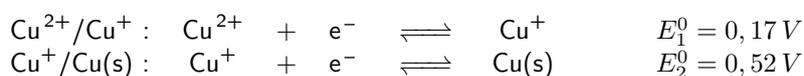
$$E^0(\text{Ox}'/\text{Red}) < E^0(\text{Ox}/\text{Red})$$

- Si l'espèce  $\text{Red}$  du couple peut réagir par une réaction de précipitation ou de complexation pour donner  $\text{Red}'$ , alors le pouvoir réducteur de cette nouvelle espèce est diminuée, c'est-à-dire :

$$E^0(\text{Ox}/\text{Red}') > E^0(\text{Ox}/\text{Red})$$

Application : stabilisation du cuivre au degré d'oxydation I en milieu  $\text{NH}_3$

En solution aqueuse, les espèces du cuivre correspondant aux degrés d'oxydation 0, I, et II sont respectivement  $\text{Cu(s)}$ ,  $\text{Cu}^+$ , et  $\text{Cu}^{2+}$ . Les couples rédox sont donc :

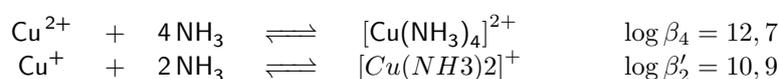


L'ordre des potentiels rédox standards montre que  $\text{Cu}^+$  est à la fois le meilleur oxydant et le meilleur réducteur. La réaction spontanée entre les deux couples est donc :

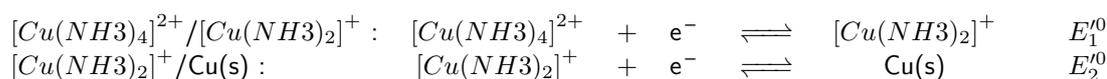


L'espèce  $\text{Cu}^+$  n'est donc pas stable et réagit sur elle-même : on dit qu'il y a **dismutation**.

En présence d'ammoniaque (milieu  $\text{NH}_3$ ), les ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  forment des complexes selon :



Les nouveaux couples du cuivre à considérer en milieu  $\text{NH}_3$  sont donc :

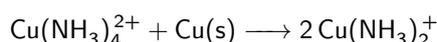


Les valeurs des nouveaux potentiels rédox standards sont obtenus en utilisant l'égalité des potentiels rédox en solution ( $E_1 = E_1'$  et  $E_2 = E_2'$ ) et en appliquant la loi de Nernst. On obtient :

$$E_1'^0 = E_1^0 - 0,06 \log \beta'_2 = -0,13 \text{ V}$$

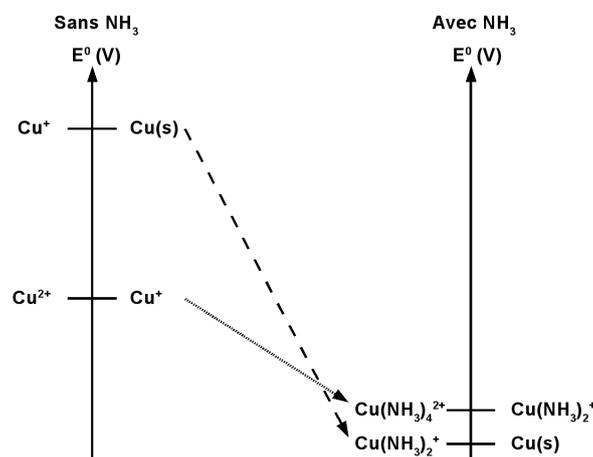
$$E_2'^0 = E_2^0 + 0,06 \log \frac{\beta_4}{\beta_2} = 0,06 \text{ V}$$

Cette fois, on a  $E_1'^0 < E_2'^0$ , donc la réaction spontanée en milieu  $\text{NH}_3$  est :



Cette réaction est une réaction de médiamutation ou rétrodismutation, qui est la réaction inverse de la dismutation. Le degré d'oxydation I du cuivre est stable en milieu  $\text{NH}_3$ .

La figure ci-dessous résume l'évolution des potentiels rédox standards des couples du cuivre lors du passage en milieu  $\text{NH}_3$ .



### XII.4.3 Titrages rédox

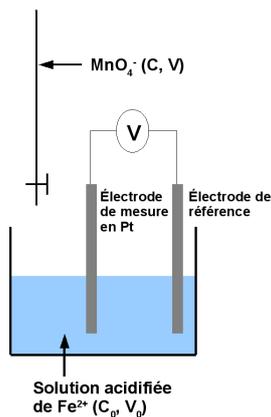
#### Introduction

Lorsqu'une espèce présente des propriétés rédox particulières, elle peut être dosée à l'aide d'une réaction rédox. Le principe des dosages rédox est le même que celui des dosages acido-basiques, mais il s'en distingue par deux points :

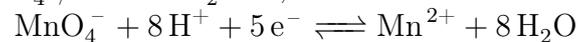
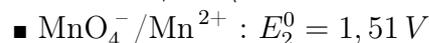
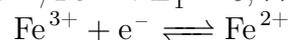
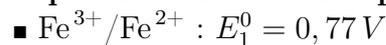
- les coefficients stœchiométriques des réactifs titrants et titrés pour la réaction de dosage ne sont généralement pas dans un rapport 1 : 1. Ceci revêt une importance capitale pour la traduction de l'équivalence en termes de quantités de matière.
- on suit le dosage en mesurant l'évolution du potentiel  $E$  de la solution (potentiométrie).

#### Exemple : dosage des ions ferreux par les ions permanganates

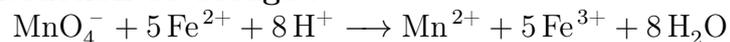
On étudie ici l'exemple du dosage des ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  par les ions permanganates  $\text{MnO}_4^-$  :



#### Couples rédox et demi-équations :



#### Réaction de dosage :



$$K^0 = 10^{\frac{5(E_2^0 - E_1^0)}{0,06}} = 4,6 \cdot 10^{61}$$

L'équivalence correspond à l'instant où tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ont été consommés. En raison de la stœchiométrie 5 : 1 entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et les ions  $\text{MnO}_4^-$  dans la réaction de dosage, l'équivalence est caractérisée par :

$$n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{versé}} = \frac{1}{5} n_{\text{Fe}^{2+}}^0$$

On a donc :

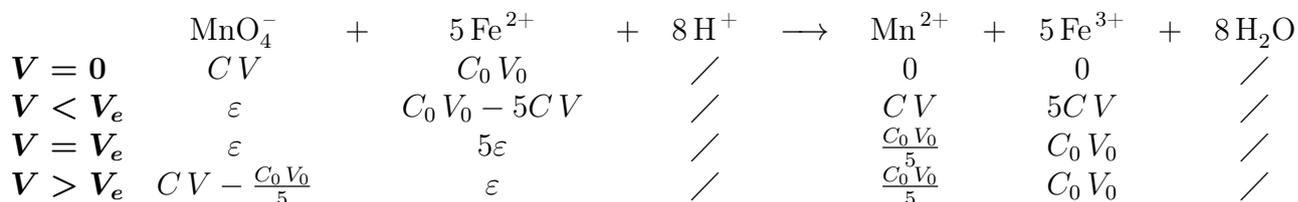
$$CV_{eq} = \frac{C_0 V_0}{5} \iff V_{eq} = \frac{C_0 V_0}{5 C}$$

Le taux d'avancement du dosage déjà défini lors de l'étude des dosages acido-basiques est alors :

$$x = \frac{V}{V_{eq}} = \frac{5 C V}{C_0 V_0}$$

Le but de l'étude est de déterminer l'évolution du potentiel  $E$  mesuré à l'électrode de platine, en fonction du taux d'avancement du dosage.

Le tableau d'avancement de la réaction (en nombre de moles) au cours du dosage est :



■  $x = 0$  :

Il n'y a que des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans la solution, donc une seule des formes du couple rédox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . On ne peut donc pas calculer  $E$  avec la formule de Nernst<sup>1</sup>.

■  $0 < x < 1$  (soit  $V < V_e$ ) :

La solution contient des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  avec :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_0 V_0 - 5CV}{(V + V_0)} \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{3+}] = \frac{5CV}{(V + V_0)}$$

Le potentiel de l'électrode est donc imposé par le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et vaut :

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_1^0 + 0,06 \log \frac{5CV}{C_0 V_0 - 5CV}$$

c'est-à-dire, en fonction du taux d'avancement :

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{x}{1 - x}$$

En particulier, à la demi-équivalence ( $x = 1/2$ ) :

$$E_{1/2} = E_1^0$$

■  $x = 1$  :

À l'équivalence,  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Fe}^{2+}$  ont réagi en quantités stœchiométriques, donc à l'équilibre, les quantités de matière des différentes espèces sont reliées par :

$$5 n_{\text{MnO}_4^-}^{eq} = n_{\text{Fe}^{2+}}^{eq} \quad \text{et} \quad 5 n_{\text{Mn}^{2+}}^{eq} = n_{\text{Fe}^{3+}}^{eq}$$

ce qui donne pour les concentrations :

$$5 [\text{MnO}_4^-]_{eq} = [\text{Fe}^{2+}]_{eq} \quad \text{et} \quad 5 [\text{Mn}^{2+}]_{eq} = [\text{Fe}^{3+}]_{eq}$$

Le potentiel rédox étant le même pour tous les couples rédox en solution, on peut le calculer en utilisant le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ou le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  :

$$E_{eq} = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{eq}}{[\text{Fe}^{2+}]_{eq}} = E_2^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]_{eq} h^8}{[\text{Mn}^{2+}]_{eq}}$$

---

1. En fait, il existe des traces d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  qui proviennent de l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par le dioxygène dissous, mais il n'est pas possible d'évaluer cette quantité.

L'astuce consiste à tirer parti des relations entre les concentrations des différents réactifs à l'équivalence en calculant :

$$6E_{eq} = E_1 + 5E_2 = \left( E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{eq}}{[\text{Fe}^{2+}]_{eq}} \right) + 5 \left( E_2^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]_{eq} h^8}{[\text{Mn}^{2+}]_{eq}} \right)$$

ce qui donne :

$$6E_{eq} = E_1^0 + 5E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{eq} [\text{MnO}_4^-]_{eq} h^8}{[\text{Fe}^{2+}]_{eq} [\text{Mn}^{2+}]_{eq}}$$

Après simplification, on obtient :

$$6E_{eq} = E_1^0 + 5E_2^0 + 0,06 \log h^8 = 6E_{eq} = E_1^0 + 5E_2^0 - 0,06 \times 8 \text{pH}$$

d'où :

$$E_{eq} = \frac{E_1^0 + 5E_2^0}{6} - 0,08 \text{ pH}$$

■  $x > 1$  (soit  $V > V_e$ ) :

Le bilan des espèces chimiques donne directement les concentrations des ions  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Mn}^{2+}$  :

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{CV - C_0 V_0}{(V + V_0)} \quad \text{et} \quad [\text{Mn}^{2+}] = \frac{C_0 V_0}{(V + V_0)}$$

On peut donc calculer le potentiel de l'électrode en appliquant la formule de Nernst pour le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  :

$$E = E_2^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] h^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Après simplification, on obtient :

$$E = E_2^0 + \frac{0,06}{5} \log (x - 1) - 0,096 \text{ pH}$$

En particulier, pour  $x = 2$  ( $V = 2V_{eq}$ ) :

$$E_2 = E_2^0 - 0,096 \text{ pH}$$

La courbe potentiométrique obtenue pour ce dosage est présentée sur la figure XII.9 pour  $\text{pH} = 0$ . L'équivalence est repérée par un saut de potentiel, et il est possible de déterminer à partir de cette courbe les valeurs des potentiels rédox standard des deux couples en lisant la valeur du potentiel en des points bien choisis.

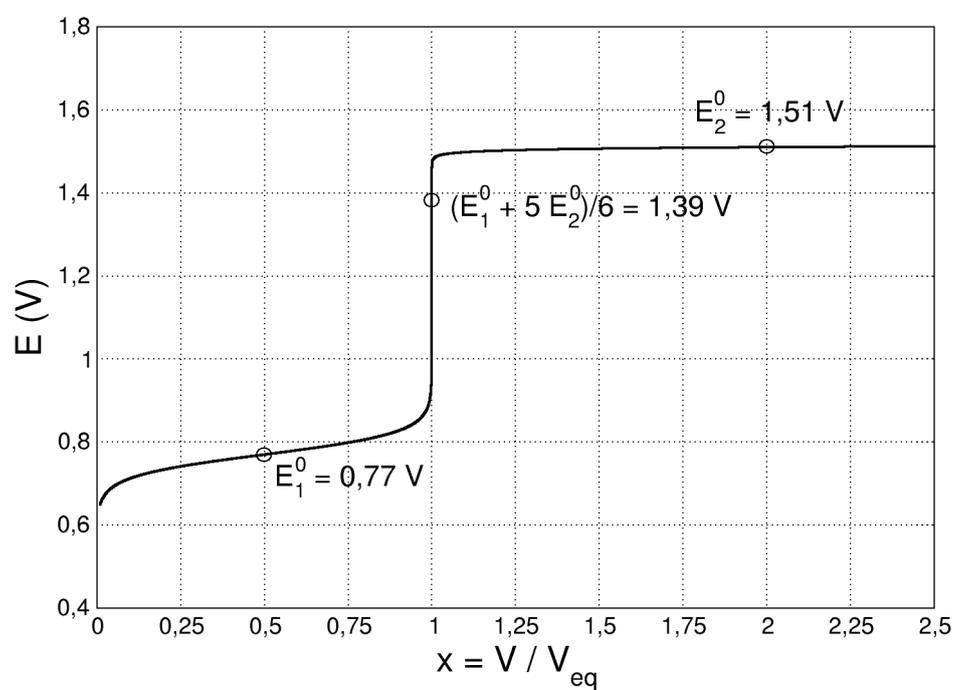


FIGURE XII.9 – Suivi potentiométrique du dosage d'une solution de  $\text{Fe}^{2+}$  par une solution de  $\text{MnO}_4^-$ .

# Chapitre XIII

## Équilibres de complexation

### Sommaire

---

<b>XIII. Présentation</b> . . . . .	<b>166</b>
XIII.1.1. Définition . . . . .	166
XIII.1.2. Nomenclature . . . . .	166
XIII.1.3. Géométrie des complexes . . . . .	167
<b>XIII. Équilibres de complexation</b> . . . . .	<b>168</b>
XIII.2.1. Constantes de formation et dissociation globales . . . . .	168
XIII.2.2. Constantes de formation et de dissociation successives . . . . .	169
XIII.2.3. Domaines de prédominance . . . . .	170
<b>XIII. Déplacement de l'équilibre de complexation</b> . . . . .	<b>172</b>
XIII.3.1. Permutation de ligands . . . . .	172
XIII.3.2. Compétition entre deux ions métalliques . . . . .	174
XIII.3.3. Influence du pH sur la formation des complexes . . . . .	174
<b>XIII. Dosages complexométriques</b> . . . . .	<b>176</b>

---

## XIII.1 Présentation

### XIII.1.1 Définition

Un **complexe** (ou composé de coordination) est un édifice polyatomique composé d'un atome ou d'un ion métallique central auquel sont liées des molécules ou des ions appelés **ligands** ou coordinats.

*Exemples :  $Fe(CO)_5$  (un atome de fer central entouré de 5 ligands carbonyle),  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  (un ion  $Fe^{2+}$  central entouré de 6 ligands cyanure  $CN^-$ ).*

Le métal et les ligands doivent posséder les propriétés électroniques suivantes :

- L'atome ou cation central doit posséder une ou plusieurs lacunes électroniques. C'est souvent un métal de transition.

*Exemples :  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$*

- Les ligands possèdent un ou plusieurs doublets non liants. Ils peuvent être neutres ou chargés.

*Exemples :  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $NH_3$ ,  $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$*

*Remarques :*

- *Les complexes sont très souvent des espèces colorées.*
- *Les ligands possédant des doublets non liants sont également des bases !*

### XIII.1.2 Nomenclature

#### Nom des ligands

- Les noms des ligands anioniques comportent la terminaison "o" :

$F^-$	fluoro	$O^{2-}$	oxo	$CN^-$	cyano
$Cl^-$	chloro	$H^-$	hydruro	$SCN^-$	thiocyano
$Br^-$	bromo	$OH^-$	hydroxo	$SO_4^{2-}$	sulfato
$I^-$	iodo	$S^{2-}$	thio	$S_2O_3^{2-}$	thiosulfato

- Les noms des ligands neutres sont les noms usuels des molécules :

$CH_3NH_2$  méthylamine       $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$  1,2-diaminoéthane (en)

- Exceptions notables :

$H_2O$  aqua       $NH_3$  ammine      CO carbonyle

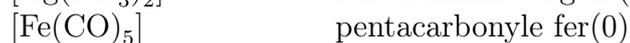
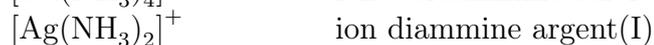
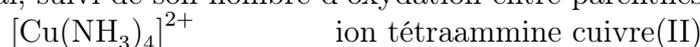
Si le ligand met en jeu un seul doublet non liant ( $OH^-$ ,  $NH_3$ ,...), on dit qu'il est **monodentate**. S'il met en jeu plusieurs doublets ( $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ ,...), on dit qu'il est **polydentate** (bi, tri, ...). La formation de complexes avec des ligands polydentates est très favorable entropiquement (c'est l'**effet chélate**).

#### Nombre de ligands

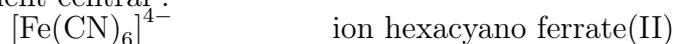
Le nombre de ligands identiques fixés à l'atome central est indiqué par un préfixe : mono, di, tri, tétra, penta, hexa,...

**Nom du complexe**

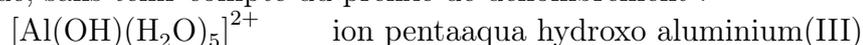
- Si le complexe a une charge globale positive ou nulle, on précise le nom de l'élément central, suivi de son nombre d'oxydation entre parenthèses :



- Si le complexe a une charge globale négative, on ajoute la terminaison “ate” au nom de l'élément central :



- S'il y a plusieurs ligands de nature différente, ceux-ci sont nommés dans l'ordre alphabétique, sans tenir compte du préfixe de dénombrement :

**Notation**

En toute rigueur, on note les complexes entre crochets, avec la charge globale portée en exposant :  $[\text{ML}_n]^{q+}$ . Néanmoins, afin d'alléger la notation, les crochets sont souvent “oubliés”, notamment lorsque qu'on traite de la concentration des complexes.

**XIII.1.3 Géométrie des complexes**

Les complexes possèdent des géométries qui varient en fonction du nombre de ligands, ainsi que de la nature du métal et des ligands :

- 2 ligands : géométrie linéaire (figure XIII.1a)
- 3 ligands : géométrie trigonale plane (figure XIII.1b)
- 4 ligands : géométrie plan carré (figure XIII.1c) ou tétraédrique (figure XIII.1d)
- 5 ligands : géométrie bipyramide trigonale (figure XIII.1e)
- 6 ligands : géométrie octaédrique (figure XIII.1f)

Dans les géométries bipyramides trigonales et octaédriques, on distingue les positions axiales (ligands à l'extrémité des liaisons verticales) des positions équatoriales (les autres ligands qui sont tous dans un même plan).

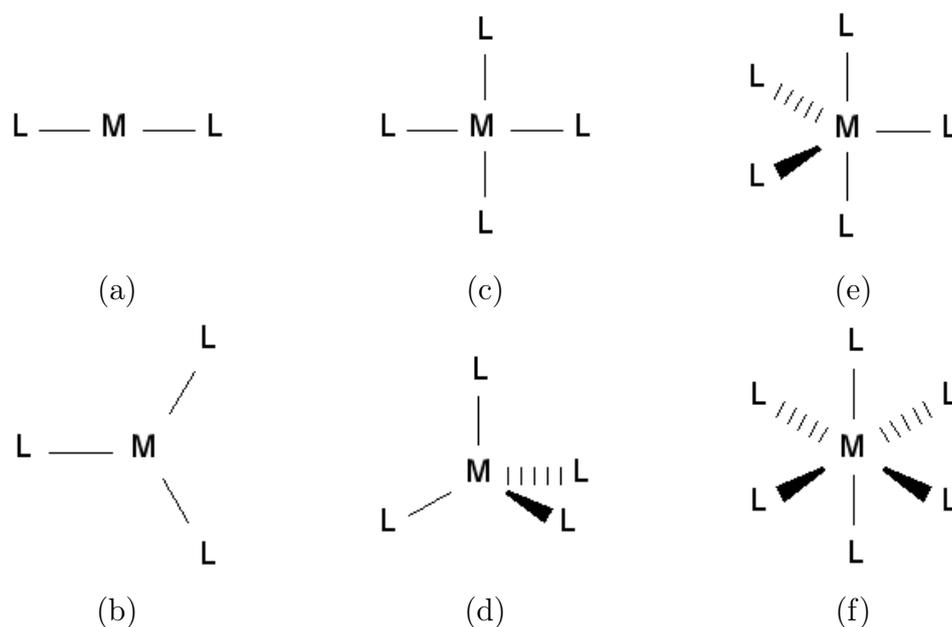
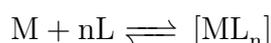


FIGURE XIII.1 – Géométries des complexes. (a)  $[\text{ML}_2]$  linéaire; (b)  $[\text{ML}_3]$  trigonal plan; (c)  $[\text{ML}_4]$  plan carré; (d)  $[\text{ML}_4]$  tétraédrique; (e)  $[\text{ML}_5]$  bipyramide trigonale; (f)  $[\text{ML}_6]$  octaédrique.

## XIII.2 Équilibres de complexation

### XIII.2.1 Constantes de formation et dissociation globales

L'équilibre de formation d'un complexe  $[\text{ML}_n]$  s'écrit :



La constante de formation globale  $\beta_n$  est la constante de l'équilibre dans le sens de la formation :

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] [\text{L}]^n}$$

La constante de dissociation globale  $K_d$  est la constante de l'équilibre dans le sens de la dissociation :

$$K_d = \frac{1}{\beta_n} = \frac{[\text{M}] [\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]}$$

On ne définit un complexe que s'il existe réellement. De ce fait, les constantes de formation globales des complexes seront toujours supérieures à 1, et très souvent  $\beta_n \gg 1$ .

Pour caractériser la thermodynamique de formation d'un complexe, on donne souvent  $\log \beta_n$  ou bien  $\text{p}K_d = -\log K_d$ .

### XIII.2.2 Constantes de formation et de dissociation successives

En réalité, un complexe  $[ML_n]$  ne se forme pas forcément en une unique étape, mais il y a formation successive de complexes intermédiaires  $[ML_i]$  (avec  $1 \leq i \leq n$ ) au fur et à mesure que la concentration en ligands L augmente. Pour chacun des complexes  $[ML_i]$ , on définit une constante de formation  $K_{fi}$  et une constante de dissociation successive  $K_{di}$  :

Réaction			$K_{fi}$	$K_{di}$
M	+ L	$\rightleftharpoons [ML]$	$K_{f1} = \frac{[ML]}{[M][L]}$	$K_{d1} = \frac{[M][L]}{[ML]}$
[ML]	+ L	$\rightleftharpoons [ML_2]$	$K_{f2} = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$	$K_{d2} = \frac{[ML][L]}{[ML_2]}$
$[ML_{i-1}]$	+ L	$\rightleftharpoons [ML_i]$	$K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}$	$K_{di} = \frac{[ML_{i-1}][L]}{[ML_i]}$
$[ML_{n-1}]$	+ L	$\rightleftharpoons [ML_n]$	$K_{fn} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$	$K_{dn} = \frac{[ML_{n-1}][L]}{[ML_n]}$

La constante de formation globale peut être reliée aux constantes de formations successives :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \times \frac{[ML_{n-1}]}{[ML_{n-2}][L]} \times \dots \times \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \times \frac{[ML]}{[M][L]}$$

soit :

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi}$$

On peut renverser ce type de relation pour obtenir la constante de formation successive  $K_{fi}$  en fonction des constantes de formation globales des complexes  $[ML_i]$  et  $[ML_{i-1}]$  :

$$K_{fi} = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}}$$

De même, la constante de dissociation globale est reliée aux constantes de dissociation successives par :

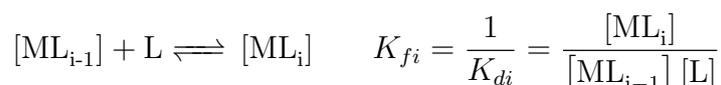
$$K_d = \prod_{i=1}^n K_{di}$$

### XIII.2.3 Domaines de prédominance

#### Définition

On considère un métal M capable de former des complexes successifs  $[ML_i]$  avec un ligand L. On veut pouvoir déterminer, en fonction de la concentration en ligands [L], lequel des complexes est majoritaire.

Quand on considère deux complexes successifs  $[ML_{i-1}]$  et  $[ML_i]$ , on a :



En passant au logarithme, on obtient :

$$\log K_{fi} = \log \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}]} - \log [L]$$

Par analogie avec le pH, on définit :

$$pL = -\log [L]$$

L'équation précédente se réécrit alors :

$$pL = \log K_{fi} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]} = pK_{di} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

Cette relation est semblable à la formule de Henderson qui relie le pH au  $pK_a$  et aux concentrations des espèces d'un couple  $AH/A^-$ . On en déduit donc par analogie avec les couples acido-basiques les domaines de prédominance et de majorité entre  $ML_{i-1}$  et  $ML_i$  présentés sur la figure XIII.2.

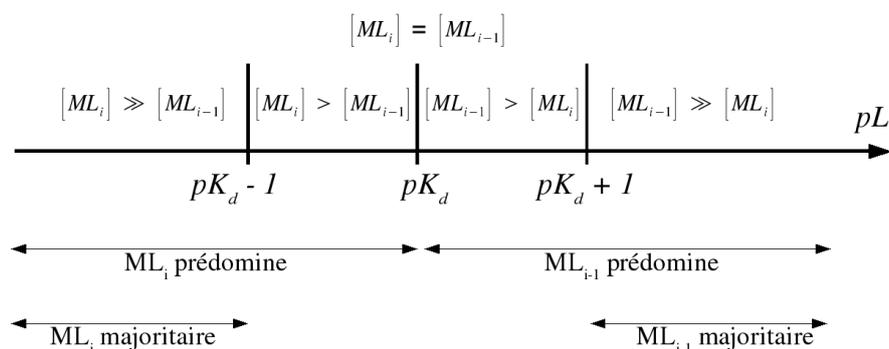


FIGURE XIII.2 – Diagramme de prédominance pour deux complexes successifs

Quand on considère tous les complexes successifs, on peut, par superposition des diagrammes de prédominance entre deux complexes successifs, construire le diagramme de prédominance total présenté sur la figure XIII.3.

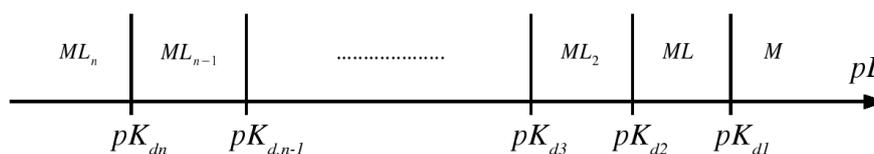


FIGURE XIII.3 – Diagramme de prédominance général des complexes successifs  $ML_i$

**Lien avec la stabilité des complexes**

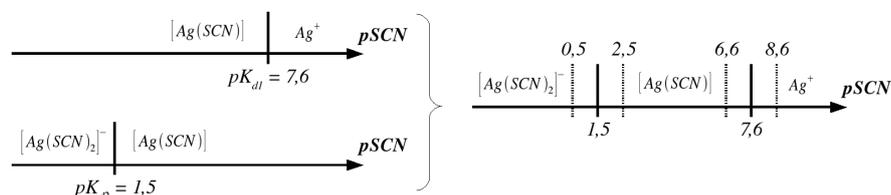
Le diagramme général présenté sur la figure XIII.3 suppose que les constantes  $pK_{di}$  suivent un ordre décroissant, ce qui n'est pas forcément le cas. Différents cas peuvent être observés, qui sont présentés ci-dessous sur des exemples :

– **Complexes de  $Ag^+$  avec  $SCN^-$  :**

Les ions  $Ag^+$  forment avec les ions  $SCN^-$  deux complexes successifs :



Les diagrammes de prédominance partiels et total peuvent donc être construits :



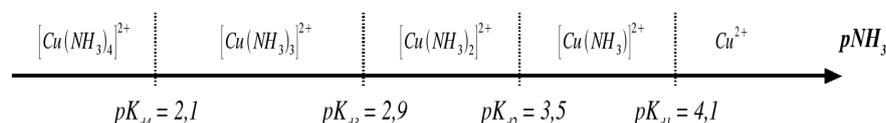
Dans ce cas, tous les complexes possèdent un domaine de prédominance car les  $pK_{di}$  sont décroissants. De plus, les  $pK_{di}$  sont suffisamment espacés pour que chaque complexe ait également un domaine dans le quel il est majoritaire.

– **Complexes de  $Cu^{2+}$  avec  $NH_3$  :**

Les ions  $Cu^{2+}$  forment avec des complexes successifs avec l'ammoniaque (1 à 4 molécules de  $NH_3$ ) avec les constantes de formation suivantes :

$$\log(K_{f1}) = 4,1 \quad ; \quad \log(K_{f2}) = 3,5 \quad ; \quad \log(K_{f3}) = 2,9 \quad ; \quad \log(K_{f4}) = 2,1$$

La suite des  $\log K_{fi} = pK_{di}$  est strictement décroissante, donc tous les complexes successifs ont un domaine de prédominance. Par contre, l'écart entre les  $pK_{di}$  est faible (inférieure à 2) et les complexes intermédiaires n'ont pas de domaine dans lesquels ils sont majoritaires. Le diagramme de prédominance est donc le suivant :

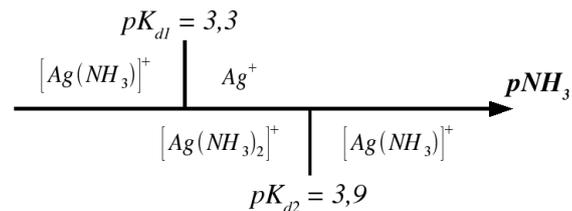


– Complexes de  $\text{Ag}^+$  avec  $\text{NH}_3$  :

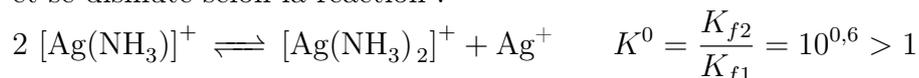
Les ions  $\text{Ag}^+$  forment deux complexes successifs avec l'ammoniaque :



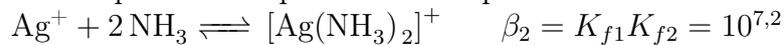
Cette fois, les  $pK_{di}$  sont croissants. Les diagrammes de prédominance partiels sont représentés ci-dessous :



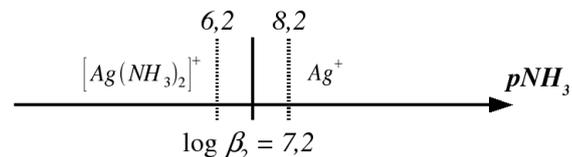
Le complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  est majoritaire par rapport à  $\text{Ag}^+$  si  $p\text{NH}_3 \leq 3,3$  et majoritaire par rapport à  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  si  $p\text{NH}_3 \geq 3,9$ . En d'autres termes, il possède deux domaines de prédominance disjoints ce qui n'est pas acceptable. Ceci signifie que cette espèce n'est pas stable et se dismute selon la réaction :



Dans ce type de cas, où un complexe intermédiaire n'est pas stable, on néglige sa formation. Ici, il n'y a donc qu'un seul équilibre de complexation :



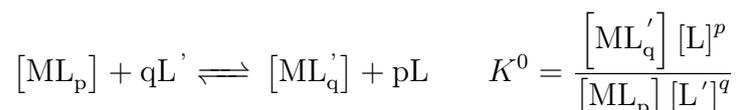
Le diagramme de prédominance se résume alors à :



## XIII.3 Déplacement de l'équilibre de complexation

### XIII.3.1 Permutation de ligands

Lorsque deux ligands  $L$  et  $L'$  peuvent former des complexes avec le même cation central  $M$ , l'équilibre suivant s'établit :

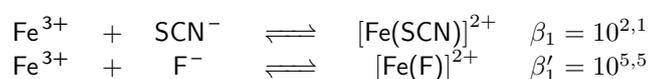


La constante de cet équilibre peut s'exprimer en fonction des constantes de formation globales  $\beta$  et  $\beta'$  des deux complexes :

$$K^0 = \frac{\beta'_q}{\beta_p}$$

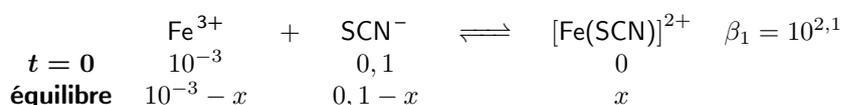
Exercice d'application :

Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  peuvent former avec les ions  $\text{SCN}^-$  et les ions  $\text{F}^-$  les complexes suivants :



Le complexe thiocyanato fer(III) donne une coloration rouge en solution, visible pour une concentration de l'ion complexe supérieure ou égale à  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. On considère un litre de solution S contenant  $0,1 \text{ mol}$  de thiocyanate de potassium KSCN et  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'alun ferrique (sel de formule  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ ). Quelles sont les concentrations molaires des différentes espèces de S à l'équilibre? La solution S est-elle colorée? Le tableau d'avancement (en concentrations) de l'équilibre de formation de  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  est :



On calcule l'avancement en posant la constante d'équilibre :

$$\beta_1 = \frac{x}{(10^{-3} - x)(0,1 - x)}$$

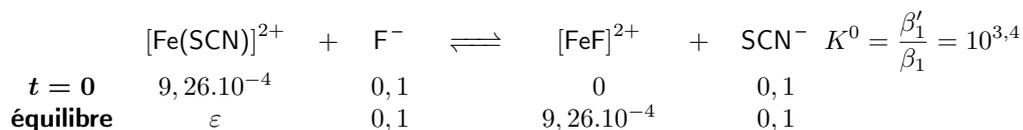
La résolution de l'équation du second degré en  $x$  donne  $x \approx 9,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (la seconde racine est  $x_2 \approx 0,108 > 10^{-3}$ ). On en déduit les valeurs des concentrations des différentes espèces à l'équilibre :

$$[\text{SCN}^-] \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{Fe}^{3+}] \approx 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] \approx 9,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en ion complexe thiocyanato fer(III) est supérieure à  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , donc la solution est colorée.

2. On ajoute à la solution S une mole de fluorure de potassium sans dilution. La solution S' ainsi obtenue est-elle colorée?

La concentration en ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans la solution S étant négligeable, la réaction prépondérante qui a lieu lors de l'ajout d'ions fluorures est l'échange de ligands :



Dans le tableau d'avancement, on a considéré la réaction comme totale car la constante d'équilibre est très grande devant 1. La concentration en complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  est obtenue en résolvant :

$$K^0 = \frac{[\text{SCN}^-][\text{Fe}(\text{F})^{2+}]}{[\text{F}^-][\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]} = \frac{0,1 \times 10^{-3}}{0,1 \times \varepsilon}$$

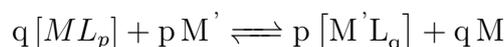
On obtient finalement :

$$[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = \varepsilon = \frac{9,26 \cdot 10^{-4}}{10^{3,4}} \approx 9,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

La solution S' n'est donc pas colorée car la concentration en ion complexe est trop faible.

### XIII.3.2 Compétition entre deux ions métalliques

Quand deux atomes centraux M et M' peuvent chacun former un complexe avec le même ligand L, l'équilibre suivant s'établit :



La constante de cet équilibre s'écrit :

$$K^0 = \frac{[M'L_q]^p [M]^q}{[ML_p]^q [M']^p}$$

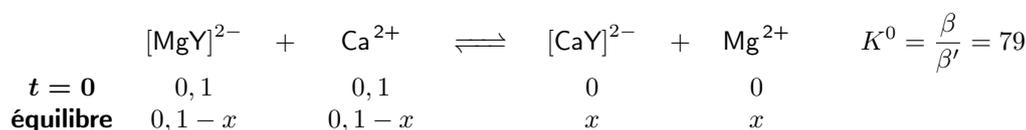
En multipliant cette expression au numérateur et au dénominateur par  $[L]^{p \times q}$ , on reconnaît :

$$K^0 = \frac{(\beta'_q)^p}{(\beta_p)^q}$$

Application directe :

L'ion EDTA (éthylènediaminotétracétate, ligand hexadentate), noté  $Y^{4-}$ , donne des complexes avec de très nombreux ions métalliques. En particulier, il forme avec l'ion calcium un complexe  $[CaY]^{2-}$  ( $\log \beta = 10,6$ ) et avec l'ion magnésium un complexe  $[MgY]^{2-}$  ( $\log \beta' = 8,7$ ). À 10 mL d'une solution contenant le complexe  $[MgY]^{2-}$  à  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute 10 mL d'une solution de chlorure de calcium à  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ . Quelle est la composition de la solution à l'équilibre ?

La réaction prépondérante est :



L'avancement de la réaction à l'équilibre est obtenu en résolvant l'équation du second degré :

$$K^0 = \frac{x^2}{(0,1 - x)^2}$$

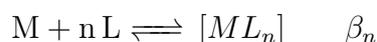
La seule racine acceptable (la seconde racine est négative) est  $x \approx 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les concentrations des différentes espèces à l'équilibre sont donc :

$$[MgY^{2-}] = [Ca^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [CaY^{2-}] = [Mg^{2+}] = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$$

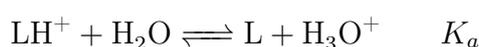
### XIII.3.3 Influence du pH sur la formation des complexes

#### Principe

On considère un complexe  $[ML_n]$  dont l'équilibre de formation s'écrit :



Le ligand L possède par définition un doublet libre. Il est donc aussi une base dans un couple  $LH^+/L$  :



Lorsque le pH augmente, l'équilibre acido-basique est déplacé vers la formation de  $\text{LH}^+$  donc la disparition de L. Ceci déplace à son tour l'équilibre de complexation dans le sens de la dissociation de celui-ci.

Lorsqu'on ajoute de l'acide à une solution qui contient le complexe  $[\text{ML}_n]$ , la réaction prépondérante est ainsi la dissociation du complexe selon :



La constante d'équilibre s'exprime en fonction des constantes thermodynamiques :

$$K^0 = \frac{1}{\beta_n (K_a)^n}$$

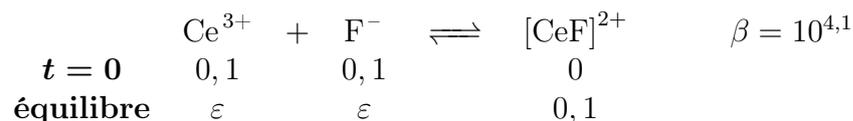
### Exercice d'application

À 10 mL d'une solution de fluorure de sodium NaF à  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute 10 mL de solution de sulfate de cérium(III)  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient ainsi la solution S. À cette solution S, on ajoute ensuite sans dilution une quantité  $n$  d'acide chlorhydrique HCl jusqu'à ce que 50% du cérium(III) soit complexé.

On donne :  $\log(\beta([\text{CeF}]^{2+})) = 4,1$  et  $\text{p}K_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$ .

- Déterminer la composition de la solution S.
- Déterminer la composition de la solution après l'ajout d'acide chlorhydrique.
- En déduire le pH de la solution et  $n$ .

- Lors du mélange des solutions initiales, la réaction prépondérante est :



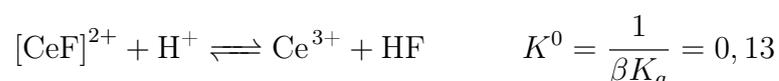
La constante de formation du complexe étant très grande, la réaction est quasi-totale, et  $\varepsilon$  est déterminé à partir de :

$$\beta = \frac{0,1}{\varepsilon^2}$$

La composition de la solution S est donc :

$$[\text{CeF}^{2+}] \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{Ce}^{3+}] = [\text{F}^-] \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Lors de l'ajout d'acide chlorhydrique, la réaction prépondérante est la dissociation du complexe selon la réaction :



À l'équilibre, on sait que 50% du cérium(III) est complexé, et donc le reste est sous forme  $\text{Ce}^{3+}$ . On en déduit donc directement :

$$[\text{Ce}^{3+}] = [\text{CeF}^{2+}] = \frac{[\text{Ce(III)}]_{\text{tot}}}{2} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en ions  $F^-$  s'obtient en utilisant la constante de formation du complexe :

$$[F^-] = \frac{[CeF^{2+}]}{[Ce^{3+}]\beta} = \frac{1}{\beta} \approx 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. La conservation de la concentration totale en ions fluorures s'écrit :

$$[F^-]_0 = [F^-] + [HF] + [CeF^{2+}]$$

Ceci permet d'obtenir la concentration de HF :

$$[HF] = [F^-]_0 - [F^-] - [CeF^{2+}] = 0,1 - 7,9 \cdot 10^{-5} - 0,05 \approx 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

Comme on connaît maintenant les concentrations de HF et  $F^-$ , on en déduit le pH :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[F^-]}{[HF]} \approx 0,4$$

Ce pH correspond à une concentration en ions  $H^+$  égale à  $h = 10^{-0,4} \approx 0,38 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ces ions  $H^+$  sont ceux qui restent après la réaction prépondérante, dont l'avancement était de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  donc :

$$h = \frac{n}{V} - 0,05 = 0,38$$

Sachant que le volume de la solution est  $V = 20 \text{ mL}$ , on obtient :

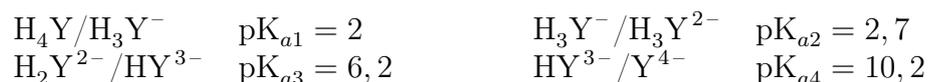
$$n \approx 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

## XIII.4 Dosages complexométriques

### Présentation

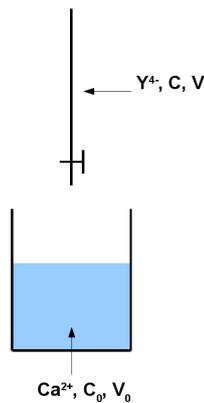
Les dosage complexométriques sont particulièrement adaptés à la détermination de la concentration en ions métalliques dans une solution. La réaction de dosage est alors la réaction de formation du complexe entre les cations de la solution et les ligands présents dans la solution titrante.

On traite ici l'exemple du dosage des ions  $Ca^{2+}$  par l'EDTA (ion éthylènediaminetétraacétate), noté par la suite  $Y^{4-}$ . L'EDTA est également une tétrabase :



Pour s'affranchir des propriétés basiques de  $Y^{4-}$ , on tamponne les solutions à  $\text{pH} = 12$ , de telle sorte qu'on considère tout au long du dosage que  $Y^{4-}$  est majoritaire, et on considère que c'est la seule forme de l'EDTA présente en solution<sup>1</sup>.

1. On note que ce pH élevé n'est pas suffisant pour former un précipité d'hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2(s)$  ( $\text{pK}_s = 5,2$ ) si la concentration en ions calcium est inférieure à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (le pH de précipitation de l'hydroxyde vaut alors 12,4).



Réaction de dosage :



Équivalence :

$$n_{\text{Ca}^{2+}}^0 = n_{\text{Y}^{4-}}^{\text{versé}} \iff C_0 V_0 = C V_{eq}$$

$$x = \frac{V}{V_{eq}} = \frac{CV}{C_0 V_0}$$

Pour suivre le dosage, on étudie l'évolution de  $pY = -\log [Y^{4-}]$  en fonction de l'avancement du dosage.

### Expression de pY en fonction du taux d'avancement

Le tableau d'avancement de la réaction (en nombre de moles) au cours du dosage est :

	$\text{Ca}^{2+}$	+	$\text{Y}^{4-}$	$\longrightarrow$	$[\text{CaY}]^{2-}$
$V = 0$	$C_0 V_0$		$CV$		/
$V < V_{eq}$	$C_0 V_0 - CV$		$\varepsilon$		$CV$
$V = V_{eq}$	$\varepsilon$		$\varepsilon$		$C_0 V_0$
$V > V_{eq}$	$\varepsilon$		$CV - C_0 V_0$		$C_0 V_0$

Il y a donc plusieurs domaines du dosage à considérer en fonction de la valeur du taux d'avancement :

■  $x = 0$  (soit  $V = 0$ ) :

Il n'y a pas d'EDTA dans la solution donc pY n'est pas défini.

■  $0 < x < 1$  (soit  $V < V_{eq}$ ) :

La réaction de dosage étant totale et l'ion  $\text{Y}^{4-}$  étant en défaut, on a :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{C_0 V_0 - CV}{(V_0 + V)} \quad \text{et} \quad [\text{CaY}^{2-}] = \frac{CV}{(V_0 + V)}$$

La concentration en EDTA est alors donnée par :

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{CV}{(C_0 V_0 - CV)\beta} = \frac{x}{\beta(1-x)}$$

On en déduit :

$$pY = \log \beta + \log \frac{1-x}{x}$$

En particulier, à la demi-équivalence ( $x=1/2$ ) :

$$pY_{1/2} = \log \beta$$

- $x = 1$  (soit  $V = V_{eq}$ ) :

À l'équivalence, la concentration en complexe est donnée par :

$$[\text{CaY}^{2-}] = C' = \frac{C_0 V_0}{(V_0 + V_{eq})}$$

La concentration de  $\text{Y}^{4-}$  est égale à celle de  $\text{Ca}^{2+}$  et est obtenue avec la constante d'équilibre de la réaction de dosage :

$$\beta = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}][\text{Ca}^{2+}]} \implies [\text{Y}^{4-}] = \sqrt{\frac{C'}{\beta}}$$

On en déduit :

$$\text{pY}_{eq} = \frac{1}{2} (\log \beta - \log C')$$

- $x > 1$  (soit  $V > V_{eq}$ ) :

C'est maintenant l'EDTA qui est en excès avec une concentration :

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{CV - C_0 - V_0}{V + V_0} = \frac{C_0 V_0}{V + V_0} (x - 1)$$

On en déduit :

$$\text{pY} = -\log \left( \frac{C_0 V_0}{V + V_0} \right) - \log (x - 1)$$

La figure XIII.4 montre la courbe de variation de pY au cours du dosage.

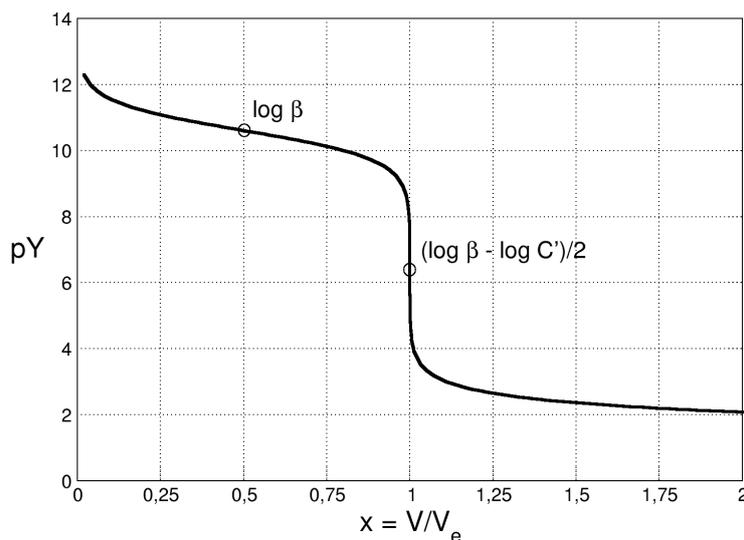


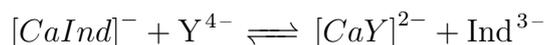
FIGURE XIII.4 – Courbe de variation de pY au cours du dosage de  $\text{Ca}^{2+}$  par l'EDTA à pH = 12.

### Détermination de l'équivalence

Si on possède une électrode spécifique de l'ion  $Y^{4-}$ , on peut repérer l'équivalence du dosage en suivant l'évolution de  $pY$ . L'équivalence correspond au saut de  $pY$ .

Il n'existe cependant pas des électrodes spécifiques pour tous les ligands. En pratique, on utilise souvent un indicateur coloré pour repérer l'équivalence d'un dosage complexométrique. L'indicateur coloré est un ligand capable de former un complexe avec le cation métallique, et dont les formes libres et liées au cation ont des couleurs différentes. De plus le complexe de l'indicateur coloré avec le cation doit être moins stable que le complexe du cation avec le ligand qui sert à la titration.

Un indicateur coloré couramment utilisé pour les dosages complexométriques est le NET (noir ériochrome T), noté  $Ind^{3-}$  qui forme des complexes avec de nombreux cations métalliques. En présence de NET dans notre dosage, la réaction qui a lieu est :



Le complexe  $[CaInd]^-$  est rouge tandis que  $Ind^{3-}$  est orange, ce qui permet de repérer le virage à l'équivalence<sup>1</sup>.

---

1. En pratique, on préférera se placer à  $pH \approx 10$  pour ce dosage, car la forme majoritaire pour le NET est alors  $HInd^{2-}$  qui est bleu. Donc le virage se repère plus facilement.

# Chapitre XIV

## Diagrammes E/pH de Pourbaix

### Sommaire

---

<b>XIV.1. Principes de construction . . . . .</b>	<b>181</b>
XIV.1.1. Domaines de prédominance . . . . .	181
XIV.1.2. Conventions de frontière . . . . .	184
<b>XIV.2. Techniques de construction - diagramme du fer . . . . .</b>	<b>186</b>
XIV.2.1. Espèces à considérer et données thermodynamiques . . . . .	186
XIV.2.2. Classement des espèces par nombre d'oxydation et caractère acido-basique . . . . .	186
XIV.2.3. Équations des frontières . . . . .	187
XIV.2.4. Tracé du diagramme . . . . .	189
XIV.2.5. Interprétation des diagrammes E/pH . . . . .	189
<b>XIV.3. Autres diagrammes et utilisation . . . . .</b>	<b>190</b>
XIV.3.1. Diagramme E/pH de l'eau . . . . .	190
XIV.3.2. Diagramme E/pH du chlore . . . . .	193
XIV.3.3. Diagramme E/pH du cuivre . . . . .	196
XIV.3.4. Diagramme E/pL . . . . .	198

---

L'élément chlore est présent dans différentes molécules à des degrés d'oxydation divers (degré 0 dans  $\text{Cl}_2$ , degré -I dans  $\text{Cl}^-$ , degré +I dans  $\text{ClOH}$  et  $\text{ClO}^-$ ,...). Ces différentes molécules peuvent également participer à des couples acide/base ( $\text{HCl}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClOH}/\text{ClO}^-$ ). La question est de savoir, en fonction des conditions de pH et de potentiel  $E$ , quelle est l'espèce qui prédomine.

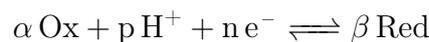
Les diagrammes  $E/\text{pH}$  (ou diagrammes de Pourbaix) permettent de visualiser simplement les domaines de prédominance (ou d'existence) des différentes molécules d'un élément dans un plan ( $E, \text{pH}$ ).

## XIV.1 Principes de construction

### XIV.1.1 Domaines de prédominance

#### Couple rédox

On considère un couple rédox Ox/Red, dont la demi-équation s'écrit :



La formule de Nernst appliquée à ce couple est :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha a_{\text{H}^+}^p}{a_{\text{Red}}^\beta}$$

La présence de la concentration en protons dans le logarithme permet de faire apparaître le pH :

$$E = E^0 - \frac{0,06 p}{n} \text{pH} + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta}$$

Le potentiel du couple Ox/Red dépend donc du pH.

Supposons qu'on fixe le rapport des activités de l'oxydant et du réducteur de telle façon que :

$$\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} = K$$

où  $K$  est une constante. L'expression du potentiel du couple rédox devient alors :

$$E_K = E^0 + \frac{0,06 K}{n} - \frac{0,06 p}{n} \text{pH}$$

Cette expression est celle d'une droite ( $y = ax + b$ ) dans le plan ( $E, \text{pH}$ ) avec :

– une pente égale à :  $a = -\frac{0,06 p}{n}$

– une ordonnée à l'origine égale à :  $b = (E^0 + \frac{0,06 K}{n})$

*Remarque : Dans le cas où  $p = 0$ , cette droite est horizontale.*

Comme représenté sur la figure XIV.1, cette droite sépare le plan  $(E, \text{pH})$  en deux domaines :

- “Au-dessus de la droite” :  $E > E_K$

Ce domaine correspond à un rapport des activités des espèces rédox tel que :

$$\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} > K$$

On dit alors que l’oxydant domine

- “En dessous de la droite” :  $E < E_K$

Ce domaine correspond à un rapport des activités des espèces rédox tel que :

$$\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} < K$$

On dit alors que le réducteur domine

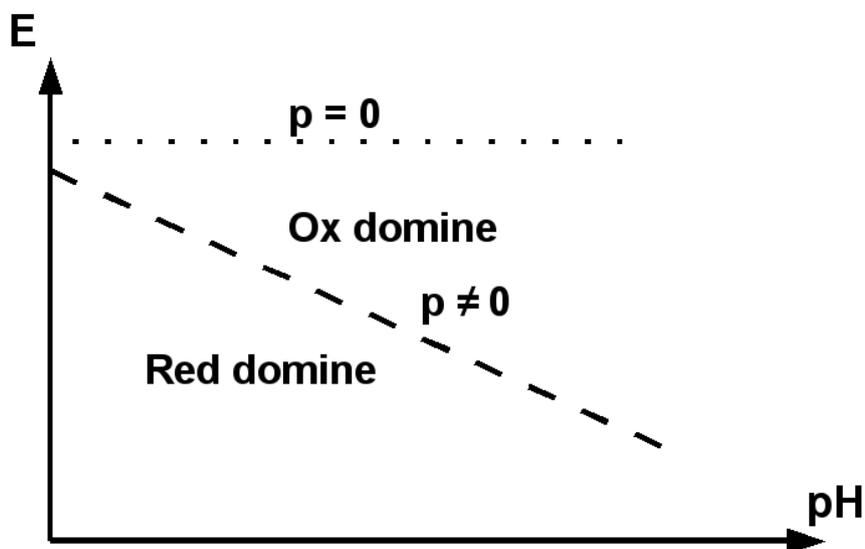


FIGURE XIV.1 – Représentation du potentiel redox d’un couple dans le plan  $(E, \text{pH})$ .

**POUR UN COUPLE RÉDOX, ON PEUT DONC DÉFINIR DEUX DOMAINES DE PRÉDOMINANCE DANS LE PLAN  $(E, \text{pH})$ . LA FRONTIÈRE ENTRE CES DEUX DOMAINES EST UNE DROITE DONT L’ÉQUATION NÉCESSITE QU’ON SE DONNE UNE CONDITION SUR LE RAPPORT DES ACTIVITÉS DES ESPÈCES OX ET RED, DITE CONVENTION DE FRONTIÈRE. LE DOMAINE DE PRÉDOMINANCE DE L’OXYDANT EST LE DOMAINE SITUÉ AU-DESSUS DE LA DROITE ET LE DOMAINE DE PRÉDOMINANCE DU RÉDUCTEUR EST CELUI SITUÉ EN DESSOUS.**

### Couple acide/base

Les domaines de prédominance des espèces d'un couple acido-basique  $AH/A^-$  ne dépendent pas du potentiel (le nombre d'oxydation des éléments est le même dans les deux espèces). Dans le plan  $(E, pH)$ , une droite verticale  $pH = pK_a$  sépare donc les domaines de prédominance de  $AH$  et  $A^-$  (voir figure XIV.2a).

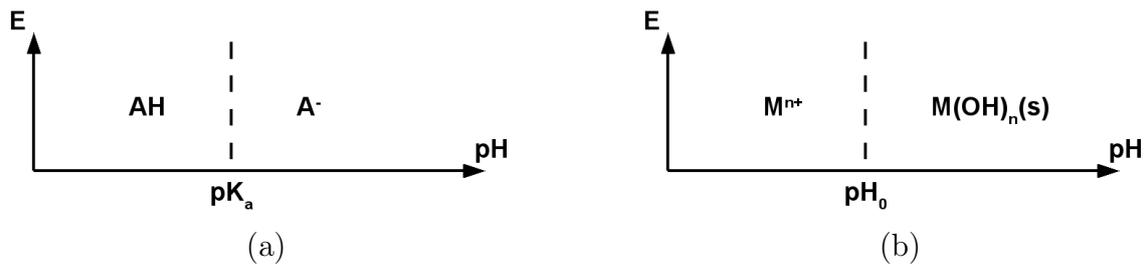


FIGURE XIV.2 – Diagrammes de prédominance d'espèces schématiques. (a) couple acido-basique ; (b) couple précipité hydroxyde/cation métallique.

### Précipité/cation

On s'intéresse ici aux hydroxydes  $M(OH)_n(s)$  dont l'équilibre de dissociation s'écrit :



Si la quantité totale d'élément  $M$  est fixée, correspondant à une concentration  $[M^{n+}]_0$  quand il n'y a pas de précipité, la condition d'existence d'un hydroxyde s'écrit :

$$Q \geq K_s \quad \text{soit} \quad [OH^-] \geq \left( \frac{K_s}{[M^{n+}]_0} \right)^{\frac{1}{n}}$$

L'hydroxyde existe donc si :

$$pH \geq pH_0 = pK_e - \frac{pK_s}{n} - \frac{\log [M^{n+}]_0}{n}$$

On peut alors séparer le plan  $(E, pH)$  en deux domaines par une droite verticale  $pH = pH_0$  (voir figure XIV.2b). À gauche de cette frontière, seul  $M^{n+}$  existe avec une concentration  $[M^{n+}]_0$ . À droite, c'est le domaine d'existence de l'hydroxyde  $M(OH)_n(s)$ .

*Remarques :*

- La position de la frontière dépend de la concentration totale  $[M^{n+}]_0$  en élément  $M$ .
- Dans le cas de l'existence d'un précipité, on définit un **domaine d'existence**, plutôt qu'un domaine de prédominance !

## XIV.1.2 Conventions de frontière

On a vu dans le paragraphe précédent que les limites des domaines de prédominance et d'existence nécessitent de se doter de conventions pour fixer leurs positions. Plusieurs conventions sont possibles et sont utilisées. On développe ici l'une des conventions les plus fréquentes :

- On fixe une concentration totale  $C_0$  en **élément** chimique en solution (souvent appelée concentration de travail ou concentration de tracé).
- Sur une frontière, on considère entre deux espèces, on considère qu'elles sont les seules présentes.
- **Frontière entre deux formes aqueuses :**  
il y a équipartition de l'**élément** chimique sur la droite frontière<sup>1</sup>.

### Exemples :

1. Frontière entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  :  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

L'équation de Nernst pour ce couple s'écrit :

$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

L'équipartition de l'élément fer à la frontière entre ces deux formes s'écrit :  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$

L'équation de la frontière est donc :

$$E_{\text{front}} = E^0$$

Dans le plan  $(E, \text{pH})$ , cette frontière correspond à une droite horizontale dont la position ne dépend pas de la concentration totale  $C_0$  en élément fer.

2. Frontière entre  $\text{Cl}_2(\text{aq})$  et  $\text{Cl}^-$  :  $\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$

L'équation de Nernst pour ce couple s'écrit :

$$E = E^0 + 0,03 \log \frac{[\text{Cl}_2(\text{aq})]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

Comme une molécule de  $\text{Cl}_2$  contient 2 atomes de chlore, l'équipartition de l'élément chlore entre ces deux espèces s'écrit :

$$[\text{Cl}^-] = 2[\text{Cl}_2(\text{aq})]$$

La concentration totale en élément chlore étant fixée à  $C_0$ , on a de plus :

$$[\text{Cl}^-] + 2[\text{Cl}_2(\text{aq})] = C_0$$

On en déduit :  $[\text{Cl}^-] = \frac{C_0}{2}$  et  $[\text{Cl}_2(\text{aq})] = \frac{C_0}{4}$

L'équation de la frontière s'écrit donc :

$$E_{\text{front}} = E^0 - 0,03 \log C_0$$

L'équation de la droite frontière correspond à une droite horizontale. Contrairement au cas précédent, sa position dépend de la concentration totale en élément chlore  $C_0$ .

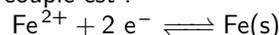
1. Une autre convention fréquemment utilisée est de considérer qu'à la frontière entre deux formes aqueuses les concentrations des deux formes sont égales.

■ **Frontière entre une forme solide et une forme aqueuse :**

la frontière correspond à la limite d'existence (ou de précipitation), c'est-à-dire qu'il y a présence d'une molécule du solide (donc l'équilibre avec la forme aqueuse existe) et que la concentration de la forme aqueuse est égale à  $C_0$ .

**Exemple : frontière entre les espèces  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe(s)}$**

L'équilibre rédox correspondant à ce couple est :



L'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0 + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}]$$

À la frontière, on a  $[\text{Fe}^{2+}] = C_0$ , donc :

$$E_{\text{front}} = E^0 + 0,03 \log C_0$$

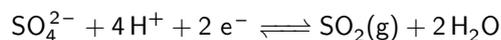
La frontière dans le plan  $(E, \text{pH})$  est une droite horizontale dont la position dépend de la concentration totale en élément fer  $C_0$ .

■ **Frontière entre une forme gazeuse et une forme aqueuse :**

la frontière correspond à une pression partielle du gaz égale à  $1 \text{ bar}$  et une concentration de la forme aqueuse égale à  $C_0$ .

**Exemple : frontière entre les espèces  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{SO}_2(\text{g})$**

Dans ce couple, c'est l'élément soufre qui change de degré d'oxydation. La demi-équation correspondante est :



L'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0 + 0,03 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{H}^+]^4}{P(\text{SO}_2)}$$

À la frontière, on a  $[\text{SO}_4^{2-}] = C_0$  et  $P(\text{SO}_2) = 1 \text{ bar}$ , donc :

$$E_{\text{front}} = E^0 + 0,03 \log C_0 - 0,12 \text{ pH}$$

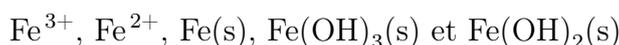
L'équation de la frontière correspond dans le plan  $(E, \text{pH})$  à une droite de pente  $-0,12$ . Sa position dépend de la concentration totale  $C_0$  en élément S.

EN RAISON DE L'EXISTENCE DE DIFFÉRENTES CONVENTIONS, DANS LE CADRE D'UN EXERCICE, IL FAUT BIEN LIRE LES CONDITIONS DE TRACÉ QUI DOIVENT ÊTRE (OU QUI SONT) UTILISÉES !

## XIV.2 Techniques de construction - diagramme du fer

### XIV.2.1 Espèces à considérer et données thermodynamiques

On veut tracer le diagramme  $E/pH$  de l'élément fer en considérant les espèces suivantes :



On prend comme concentration de travail :  $[\text{fer}]_{\text{tot}} = C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

De plus, on connaît les grandeurs thermodynamiques suivantes :

$$\begin{aligned} K_s(\text{Fe(OH)}_3) = K_{s1} = 10^{-38} & & E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_1^0 = 0,77 \text{ V} \\ K_s(\text{Fe(OH)}_2) = K_{s2} = 10^{-15} & & E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}) = E_2^0 = -0,44 \text{ V} \end{aligned}$$

### XIV.2.2 Classement des espèces par nombre d'oxydation et caractère acido-basique

Dans un premier temps, on dresse un tableau simple en classant les espèces en fonction de leur nombre d'oxydation et de leur caractère acido-basique.

#### Classement initial

$no(\text{Fe})$	Espèces	
+III	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$
+II	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$
0	$\text{Fe(s)}$	

#### Séparations verticales

Sur une même ligne du tableau précédent cohabitent des espèces avec le même nombre d'oxydation mais qui correspondent à des couples acido-basiques. La première chose à faire est de déterminer les domaines de prédominance (ou d'existence) entre ces espèces avant de regarder les couples rédox, afin de ne pas faire de travail inutile.

Dans notre exemple, en fonction des valeurs respectives de  $K_{s1}$  et  $K_{s2}$ , deux cas de figure pourraient *a priori* se présenter :

Cas a :

$no(\text{Fe})$	Espèces	
+III	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$
+II	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$
0	$\text{Fe(s)}$	

Cas b :

$no(\text{Fe})$	Espèces	
+III	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$
+II	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$
0	$\text{Fe(s)}$	

Les frontières à déterminer entre les espèces au degré d'oxydation +II et +III du fer ne sont pas les mêmes dans les deux cas :

- Cas a :  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$
- Cas b :  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  ;  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$

Il est donc important de déterminer au préalable lequel des deux cas de figure est observé.

Les séparations verticales correspondent ici aux limites de précipitation des deux hydroxydes de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ . Elles sont données par :

- $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  :  $[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = K_{s2}$   
 À la limite de précipitation, on a  $[\text{Fe}^{2+}] = C_0$ , donc

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{C_0}} \implies \text{pH} = 7,5$$

- $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  :  $[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = K_{s1}$   
 À la limite de précipitation, on a  $[\text{Fe}^{3+}] = C_0$ , donc

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{K_{s1}}{C_0}\right)^{1/3} \implies \text{pH} = 2$$

On se trouve dans le cas a.

### XIV.2.3 Équations des frontières

Pour construire le diagramme complet, on doit encore déterminer l'équation de cinq frontières :



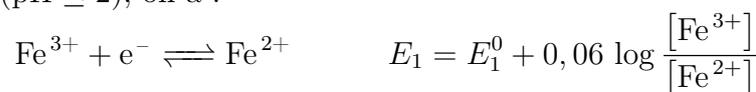
L'ordre dans lequel ces frontières sont déterminées n'a aucune incidence sur le diagramme. Néanmoins, il est conseillé de suivre l'ordre suivant :

coin haut gauche  $\longrightarrow$  bas gauche  $\longrightarrow$  haut droite  $\longrightarrow$  bas droite

Cet ordre permet de construire au fur et à mesure le diagramme et de prévenir d'éventuelles dismutations (qui impliquent de revoir les couples en présence).

■  **$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :**

Pour ce couple ( $\text{pH} \leq 2$ ), on a :



À la frontière, on a  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_0}{2}$ , donc :

$$E_1 = E_1^0 = 0,77 \text{ V}$$

■ **Fe<sup>2+</sup>/Fe(s) :**

Pour ce couple (pH ≤ 7,5), on a :

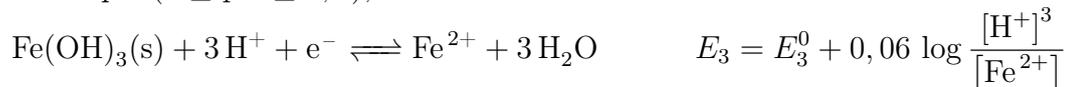


À la frontière, on a  $[\text{Fe}^{2+}] = C_0$ , donc :

$$E_2 = E_2^0 + 0,03 \log C_0 = -0,50 \text{ V}$$

■ **Fe(OH)<sub>3</sub>(s)/Fe<sup>2+</sup> :**

Pour ce couple (2 ≤ pH ≤ 7,5), on a :



La frontière pour ce couple peut donc s'écrire :  $E_3 = A_3 - 0,18 \text{ pH}$

$A_3$  est une constante qui dépend de  $E_3^0$  (qui est le potentiel rédox standard du couple Fe(OH)<sub>3</sub>(s)/Fe<sup>2+</sup> et qu'on ne connaît pas) et de la convention de frontière. On pourrait calculer  $E_3^0$  pour obtenir  $A_3$ , mais on peut également raisonner par continuité. En effet, pour pH = 2, le potentiel rédox calculé avec le couple Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> ou le couple Fe(OH)<sub>3</sub>(s)/Fe<sup>2+</sup> doit être le même ce qui implique :

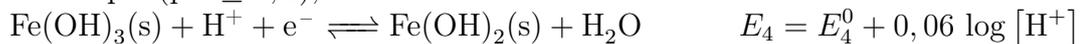
$$E_1(\text{pH} = 2) = E_3(\text{pH} = 2) \quad \text{soit} \quad A_3 - 0,18 \times 2 = 0,77$$

On obtient finalement :

$$E_3 = 1,13 - 0,18 \text{ pH}$$

■ **Fe(OH)<sub>3</sub>(s)/Fe(OH)<sub>2</sub>(s) :**

Pour ce couple (pH ≥ 7,5), on a :



La frontière pour ce couple peut donc s'écrire :  $E_4 = A_4 - 0,06 \text{ pH}$

$A_4$  est obtenue par continuité à pH = 7,5 pour lequel on a  $E_3 = E_4$ , soit :

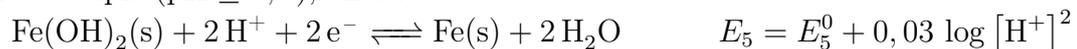
$$A_4 - 0,06 \times 7,5 = 1,13 - 0,18 \times 7,5$$

On en déduit :

$$E_4 = 0,23 - 0,06 \text{ pH}$$

■ **Fe(OH)<sub>2</sub>(s)/Fe(s) :**

Pour ce couple (pH ≥ 7,5), on a :



La frontière pour ce couple peut donc s'écrire :  $E_5 = A_5 - 0,06 \text{ pH}$

$A_5$  est obtenue par continuité à pH = 7,5 pour lequel on a  $E_2 = E_5$ , soit :

$$A_5 - 0,06 \times 7,5 = -0,50$$

On en déduit :

$$E_5 = -0,05 - 0,06 \text{ pH}$$

### XIV.2.4 Tracé du diagramme

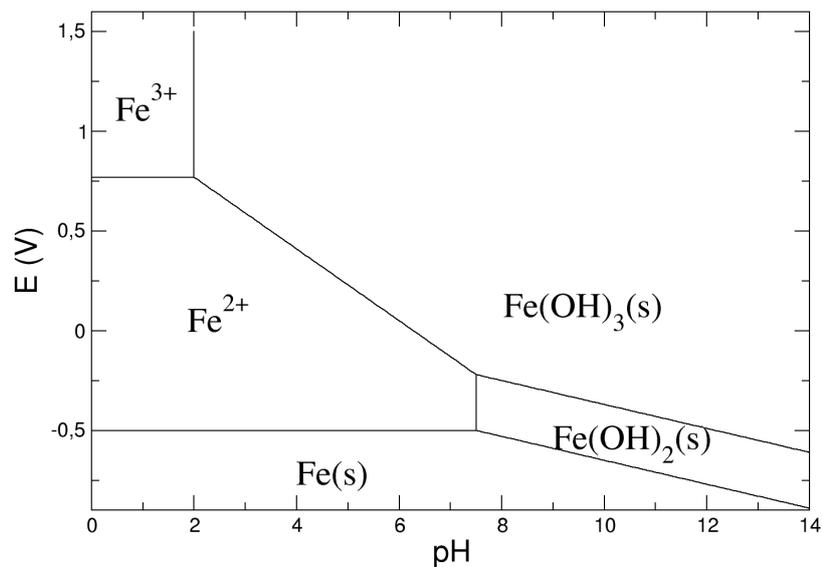


FIGURE XIV.3 – Diagramme  $E/\text{pH}$  de l'élément fer.

### XIV.2.5 Interprétation des diagrammes $E/\text{pH}$

#### Règles générales

Le principe de base d'utilisation des diagrammes  $E/\text{pH}$  est le même que celui de tous les diagrammes de prédominance :

**SI LES DOMAINES DE PRÉDOMINANCE DE DEUX ESPÈCES N'ONT AUCUNE INTERSECTION, ALORS ILS NE PEUVENT COHABITER ET RÉAGISSENT L'UN AVEC L'AUTRE !**

Un corollaire de ce principe est le suivant :

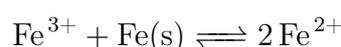
**UNE ESPÈCE NE PEUT POSSÉDER DEUX DOMAINES DE PRÉDOMINANCE DISJOINTS !**

Si une telle situation se présente, alors la molécule réagit sur elle-même : il y a **dismutation**.

### Application au diagramme du fer

Dans le cas du diagramme du fer, toutes les espèces étudiées possèdent un et un seul domaine de prédominance. Il n'y a donc aucune réaction de dismutation à considérer.

Au contraire, si on considère par exemple les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et le métal  $\text{Fe(s)}$ , leurs domaines de prédominance n'ont aucune frontière commune. Ces deux espèces ne peuvent donc coexister et réagissent selon :



Cette réaction est une réaction de **médiamutation**. Dans une médiamutation, le réducteur et l'oxydant produits par la réaction rédox sont une seule et même espèce (la médiamutation est donc la réaction inverse de la dismutation).

## XIV.3 Autres diagrammes et utilisation

### XIV.3.1 Diagramme E/pH de l'eau

#### Propriétés rédox de l'eau

De même que l'eau est à la fois une base et un acide, elle est également à la fois un oxydant et un réducteur :

#### 1. $\text{H}_2\text{O}$ oxydant :

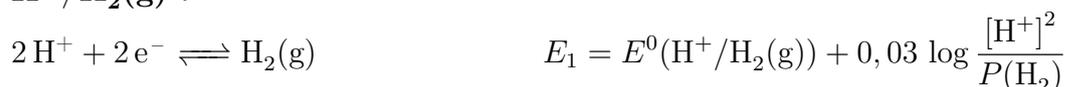
Dans le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$ , l'eau joue le rôle d'oxydant (l'hydrogène a un degré d'oxydation +I dans  $\text{H}_2\text{O}$ , tandis qu'il possède un degré d'oxydation 0 dans le dihydrogène  $\text{H}_2$ ). Ce couple est équivalent au couple  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ , qui a un potentiel rédox standard égal à 0 (par convention).

#### 2. $\text{H}_2\text{O}$ réducteur :

Dans le couple  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ , l'eau joue le rôle de réducteur (l'oxygène a un degré d'oxydation -II dans  $\text{H}_2\text{O}$  et un degré d'oxydation 0 dans  $\text{O}_2(\text{g})$ ). Le potentiel rédox standard de ce couple est 1,23 V.

#### Construction du diagramme

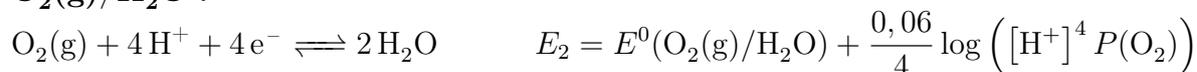
##### ■ $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ :



À la frontière, on a  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ , donc on a :

$$E_1 = -0,06 \text{ pH}$$

##### ■ $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ :



À la frontière, on a  $P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ , donc on a :

$$E_2 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

## Tracé et interprétation

On en déduit le diagramme ( $E$ , pH) de l'eau présenté sur la figure XIV.4. La zone centrale grisée correspond au domaine de prédominance de l'eau (par rapport à  $O_2(g)$  et  $H_2(g)$ ), appelé zone de stabilité thermodynamique de l'eau.

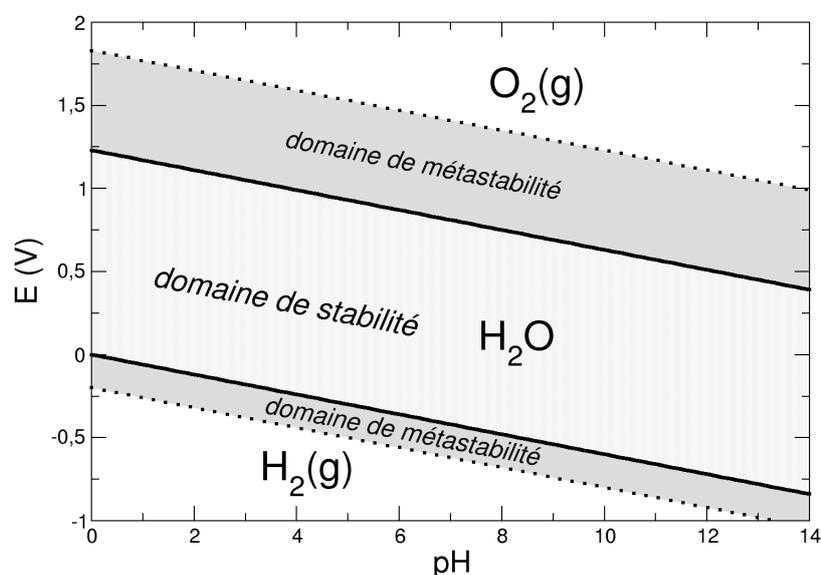


FIGURE XIV.4 – Diagramme  $E/pH$  de l'eau.

L'intérêt de ce diagramme est de le superposer au diagramme d'autres éléments afin de déterminer la stabilité d'une espèce dans l'eau.

- Si, à un pH donné, on introduit dans l'eau un réducteur Red dont le domaine de prédominance ne comporte aucune intersection avec la zone de stabilité de l'eau (en termes mathématiques :  $E(Ox/Red) < E(H^+/H_2(g))$ ), alors ce réducteur n'est pas stable dans l'eau et il est oxydé en Ox (en même temps que  $H_2O$  est réduit en  $H_2(g)$ ).
- Inversement, si, à un pH donné, on introduit dans l'eau un oxydant Ox dont le domaine de prédominance ne comporte aucune intersection avec la zone de stabilité de l'eau (en termes mathématiques :  $E(Ox/Red) > E(O_2(g)/H_2O)$ ), alors cet oxydant n'est pas stable dans l'eau et il est réduit en Red (en même temps que  $H_2O$  est oxydé en  $O_2(g)$ ).

L'exemple de la superposition du diagramme de l'eau sur celui du fer est présenté sur la figure XIV.5. On observe sur ce diagramme que le fer solide est toujours oxydé par l'eau pour donner soit  $Fe^{2+}$  à des pH acides, soit  $Fe(OH)_2(s)$  pour  $pH \geq 7,5$ . Toutes les autres espèces de fer sont par contre stables vis-à-vis de l'eau.

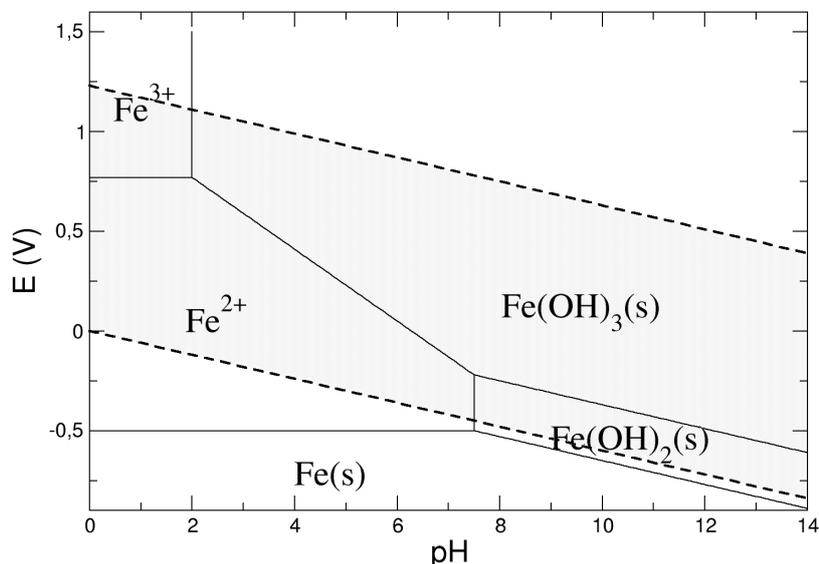


FIGURE XIV.5 – Diagramme  $E/pH$  de l'eau superposé à celui du fer. La zone grisée représente le domaine de stabilité de l'eau.

### Surtensions cinétiques et domaine de métastabilité

La zone de stabilité thermodynamique de l'eau est assez réduite. Comment peut-on alors expliquer que certains oxydants très forts sont stables dans l'eau, comme par exemple  $\text{MnO}_4^-$ , alors que  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$  ?

En réalité, les diagrammes ( $E, pH$ ) ne traitent que des aspects thermodynamiques des réactions rédox. Or les réactions rédox dans lesquelles interviennent les couples de l'eau sont souvent très lentes. Les solutions d'oxydant (ou de réducteur) très puissants sont donc en réalité métastables<sup>1</sup>. Pour qu'un oxydant réagisse rapidement avec l'eau, il faut donc que son potentiel rédox soit beaucoup plus grand que celui du couple  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$  (et inversement, pour un réducteur, il faut que son potentiel rédox soit beaucoup plus faible que celui du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ ). Ce phénomène est appelé surtension cinétique.

En pratique, on considère donc un domaine de métastabilité pour l'eau qui déborde de la zone de stabilité thermodynamique. Les bornes de ce domaine de métastabilité ne sont pas définies précisément, mais on considère généralement des surtensions de l'ordre de  $-0,2 \text{ V}$  pour la réduction de l'eau et de  $+0,5 \text{ V}$  pour l'oxydation de l'eau. Ces surtensions permettent d'expliquer la présence d'oxydants ou de réducteurs puissants en solution aqueuse.

1. Un état métastable est un état d'équilibre, qui n'est pas l'état le plus stable. Un système dans un tel état évolue donc lentement vers l'état le plus stable.

### XIV.3.2 Diagramme E/pH du chlore

#### Recensement des espèces et données thermodynamiques

On considère 4 espèces contenant l'élément chlore à des degrés d'oxydation différents. La concentration de tracé est :

$$[\text{chlore}]_{\text{tot}} = C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

On considère uniquement les formes solubles dans l'eau (y compris pour  $\text{Cl}_2$ ) :

Espèces	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}^-$	$\text{ClOH}$	$\text{ClO}^-$
<i>no</i> (Cl)	0	-I	+I	+I

On connaît les grandeurs thermodynamiques suivantes :

$$\begin{aligned} \text{pK}_a(\text{ClOH}/\text{ClO}^-) &= 7,5 \\ E^0(\text{ClOH}/\text{Cl}_2) &= E_1^0 = 1,60 \text{ V} \\ E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) &= E_2^0 = 1,39 \text{ V} \end{aligned}$$

#### Classement des espèces par *no* et caractère acide/base

<i>no</i> (Cl)	Espèces	
+I	$\text{ClOH}$	$\text{ClO}^-$
0	$\text{Cl}_2$	
-I	$\text{Cl}^-$	

#### Équations des frontières

##### ■ $\text{ClOH}/\text{Cl}_2$ :

Pour ce couple ( $\text{pH} \leq 7,5$ ), on a :



À la frontière, on a :

$$[\text{ClOH}] = 2 [\text{Cl}_2] \quad \text{et} \quad [\text{ClOH}] + 2 [\text{Cl}_2] = C_0$$

ce qui donne :

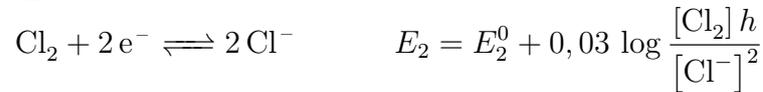
$$[\text{ClOH}] = \frac{C_0}{2} \quad \text{et} \quad [\text{Cl}_2] = \frac{C_0}{4}$$

On en déduit :

$$E_1 = E_1^0 + 0,03 \log C_0 - 0,06 \text{ pH} = 1,57 - 0,06 \text{ pH}$$

■  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  :

Pour ce couple, on a :



À la frontière, on a :

$$[\text{Cl}^-] = 2 [\text{Cl}_2] \quad \text{et} \quad [\text{Cl}^-] + 2 [\text{Cl}_2] = C_0$$

ce qui donne :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_0}{2} \quad \text{et} \quad [\text{Cl}_2] = \frac{C_0}{4}$$

On en déduit :

$$E_2 = E_2^0 - 0,03 \log C_0 = 1,42$$

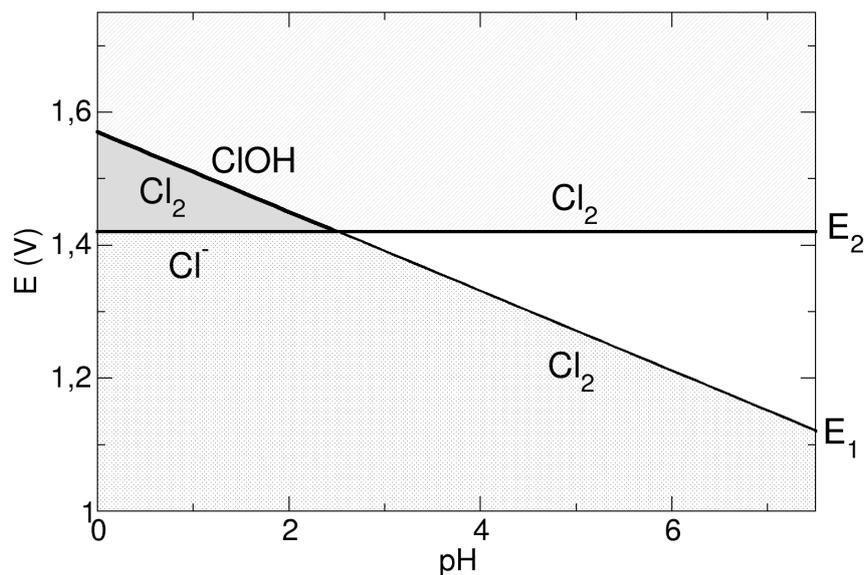


FIGURE XIV.6 – Diagramme ( $E, \text{pH}$ ) partiel de l'élément chlore en considérant uniquement les espèces  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}^-$ .

Le tracé partiel du diagramme avec uniquement ces trois espèces est représenté sur la figure XIV.6. La zone hachurée représente le domaine de prédominance de  $\text{Cl}_2$  par rapport à  $\text{Cl}^-$ , la zone pointillée est la zone de prédominance de  $\text{Cl}_2$  par rapport à  $\text{ClO}_2$ , et la zone grisée est le recouvrement des deux zones. On s'aperçoit qu'à partir d'un certain  $\text{pH} = \text{pH}_i$  qui correspond au croisement des deux frontières ( $E_1 = E_2$ ),  $\text{Cl}_2$  possède deux domaines de prédominance disjoints, ce qui est impossible. On en déduit que  $\text{Cl}_2$  se dismute au-delà de  $\text{pH}_i$ . La valeur de  $\text{pH}_i$  est donnée par :

$$E_1 = E_2 \quad \text{soit} \quad 1,57 - 0,06 \times \text{pH}_i = 1,42$$

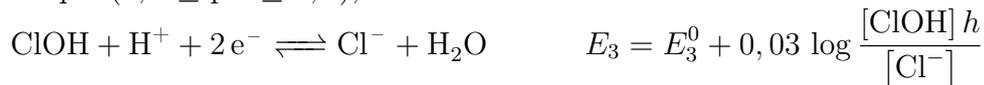
d'où :

$$\text{pH}_i = 2,5$$

Finalement, il n'y a pas de frontière<sup>1</sup> pour les couples ClOH/Cl<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> pour un pH supérieur à 2,5, et pour le couple ClO<sup>-</sup>/Cl<sub>2</sub>. En revanche, il faut maintenant calculer les frontières correspondant aux couples ClOH/Cl<sup>-</sup> pour 2,5 ≤ pH ≤ 7,5 et ClO<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> pour pH ≥ 7,5.

■ ClOH/Cl<sup>-</sup> :

Pour ce couple (2,5 ≤ pH ≤ 7,5), on a :



La frontière pour ce couple peut donc s'écrire :  $E_3 = A_3 - 0,03 \text{ pH}$

$A_3$  est obtenue par continuité à pH = 2,5 pour lequel on a  $E_1 = E_2 = E_3$ , soit :

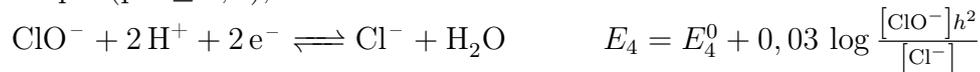
$$A_3 - 0,06 \times 2,5 = 1,42$$

On en déduit :

$$\mathbf{E_3 = 1,495 - 0,03 \text{ pH}}$$

■ ClO<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> :

Pour ce couple (pH ≥ 7,5), on a :



La frontière pour ce couple peut donc s'écrire :  $E_4 = A_4 - 0,06 \text{ pH}$

$A_4$  est obtenue par continuité à pH = 7,5 pour lequel on a  $E_3 = E_4$ , soit :

$$A_4 - 0,06 \times 7,5 = 1,495 - 0,03 \times 7,5$$

On en déduit :

$$\mathbf{E_4 = 1,72 - 0,06 \text{ pH}}$$

Le diagramme final est représenté sur la figure XIV.7. On observe que seul Cl<sup>-</sup> possède un domaine de prédominance ayant une intersection avec la zone de stabilité thermodynamique de l'eau et devrait être la seule espèce du chlore présente en solution aqueuse. Ce n'est en pratique pas le cas, et on peut obtenir des solutions aqueuses de Cl<sub>2</sub>, ClOH, et ClO<sup>-</sup> du fait des surtensions cinétiques.

1. Les frontières déjà déterminées restent valides pour un pH ≤ 2,5.

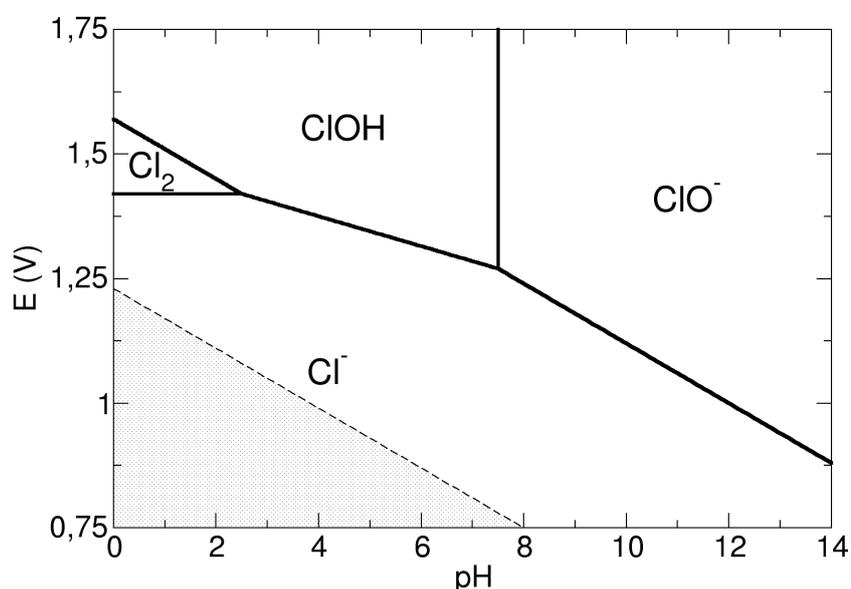


FIGURE XIV.7 – Diagramme ( $E, pH$ ) de l'élément chlore. La zone pointillée correspond au domaine de stabilité de l'eau.

### XIV.3.3 Diagramme E/pH du cuivre

#### Recensement des espèces et données thermodynamiques

- Espèces considérées :  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu(s)}$ ,  $\text{Cu(OH)}_2(\text{s})$ , et  $\text{Cu}_2\text{O(s)}$
- Concentration de travail :  $[\text{cuivre}]_{\text{tot}} = C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Constantes thermodynamiques :

$$K_s(\text{Cu(OH)}_2) = K_{s1} = 10^{-20}$$

$$K_s(\text{Cu}_2\text{O}) = K_{s2} = [\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 10^{-15}$$

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = E_1^0 = 0,16 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}) = E_2^0 = 0,52 \text{ V}$$

#### Classement des espèces

$no(\text{Cu})$	Espèces	
+II	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu(OH)}_2(\text{s})$
+I	$\text{Cu}^+$	$\text{Cu}_2\text{O(s)}$
0	$\text{Cu(s)}$	

#### Limites de précipitation

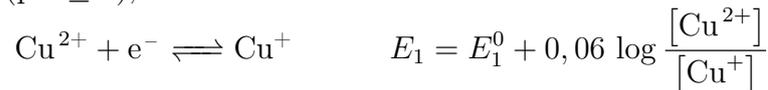
- $\text{Cu(OH)}_2(\text{s})$  :  $[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-20} \implies \text{pH} = 5$

–  $\text{Cu}_2\text{O(s)} : [\text{Cu}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-15} \implies \text{pH} = 1$

### Équations des frontières

#### ■ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ :

Pour ce couple ( $\text{pH} \leq 1$ ), on a :



À la frontière, on a  $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^+] = \frac{C_0}{2}$ , donc :

$$E_1 = E_1^0 = 0,16 \text{ V}$$

#### ■ $\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}$ :

Pour ce couple ( $\text{pH} \leq 1$ ), on a :



À la frontière, on a  $[\text{Cu}^+] = C_0$ , donc :

$$E_2 = E_2^0 + 0,06 \log C_0 = 0,49 \text{ V}$$

Quel que soit le pH, on a  $E_2 > E_1$  : il y a donc **dismutation de  $\text{Cu}^+$  en  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu(s)}$** . Il faut alors considérer uniquement le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$ . Le potentiel standard  $E_3^0$  de ce couple est obtenu en écrivant l'égalité des potentiels des couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}$  en solution :

$$E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 0,34 \text{ V}$$

#### ■ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$ :

Pour ce couple, on a :

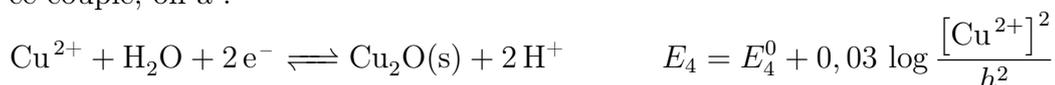


À la frontière, on a  $[\text{Cu}^{2+}] = C_0$ , donc :

$$E_3 = E_3^0 + 0,03 \log C_0 = 0,28 \text{ V}$$

#### ■ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O(s)}$ :

Pour ce couple, on a :



$E_4^0$  est déterminé en écrivant l'égalité des potentiels des couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O(s)}$  en solution :

$$E_4^0 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{K_e}{K_{s2}} = 0,22 \text{ V}$$

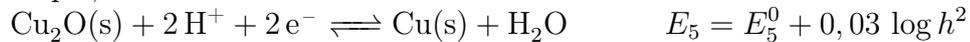
À la frontière, on a  $[\text{Cu}^{2+}] = C_0$ , donc :

$$E_4 = E_4^0 + 0,03 \log C_0 + 0,06 \text{ pH} = 0,10 + 0,06 \text{ pH}$$

On a  $E_4 = E_3$  pour le point ( $\text{pH} = 3; E = 0,28 \text{ V}$ )

■ **Cu<sub>2</sub>O(s)/Cu(s) :**

Pour ce couple, on a :



La frontière pour ce couple peut donc s'écrire :  $E_5 = A_5 - 0,06 \text{ pH}$

$A_5$  est obtenue par continuité à  $\text{pH} = 3$  pour lequel on a  $E_4 = E_5$ , soit :

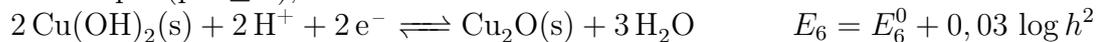
$$A_5 - 0,06 \times 3 = 0,28$$

On en déduit :

$$\mathbf{E_5 = 0,46 - 0,06 \text{ pH}}$$

■ **Cu(OH)<sub>2</sub>(s)/Cu<sub>2</sub>O(s) :**

Pour ce couple ( $\text{pH} \geq 5$ ), on a :



La frontière pour ce couple peut donc s'écrire :  $E_6 = A_6 - 0,06 \text{ pH}$

$A_6$  est obtenue par continuité à  $\text{pH} = 5$  pour lequel on a  $E_4 = E_6$ , soit :

$$A_6 - 0,06 \times 5 = 0,10 + 0,06 \times 5$$

On en déduit :

$$\mathbf{E_6 = 0,70 - 0,06 \text{ pH}}$$

### Tracé du diagramme

## XIV.3.4 Diagramme E/pL

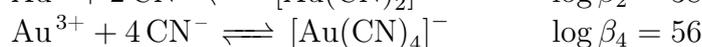
### Introduction

Les diagrammes  $E/\text{pH}$  permettent de visualiser l'influence du  $\text{pH}$  sur la stabilité des différents degrés d'oxydation d'un élément chimique. Les phénomènes de complexation ou de précipitation influencent également les stabilités relatives des degrés d'oxydation d'un élément (le degré d'oxydation +I du cuivre est par exemple instable dans l'eau pure, mais stable en milieu ammoniacal). On peut alors étendre la construction des diagrammes  $E/\text{pH}$  aux diagrammes  $E/\text{pL}$  ( $\text{pL} = -\log [\text{L}]$ ), où L est un ligand intervenant dans la chimie de l'élément considéré.

Pour illustrer ce type de diagramme, on prend l'exemple de l'élément or (Au) qui forme plusieurs complexes à des degrés d'oxydation différents avec les ions cyanure. On cherche donc à construire un diagramme  $E/\text{pCN}$  de l'élément Au.

### Recensement des espèces et données thermodynamiques

- Espèces considérées : Au(s),  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ ,  $\text{Au}^{3+}$ , et  $\text{Au}^+$
- Concentration de travail :  $[\text{or}]_{\text{tot}} = C_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- Données thermodynamiques :



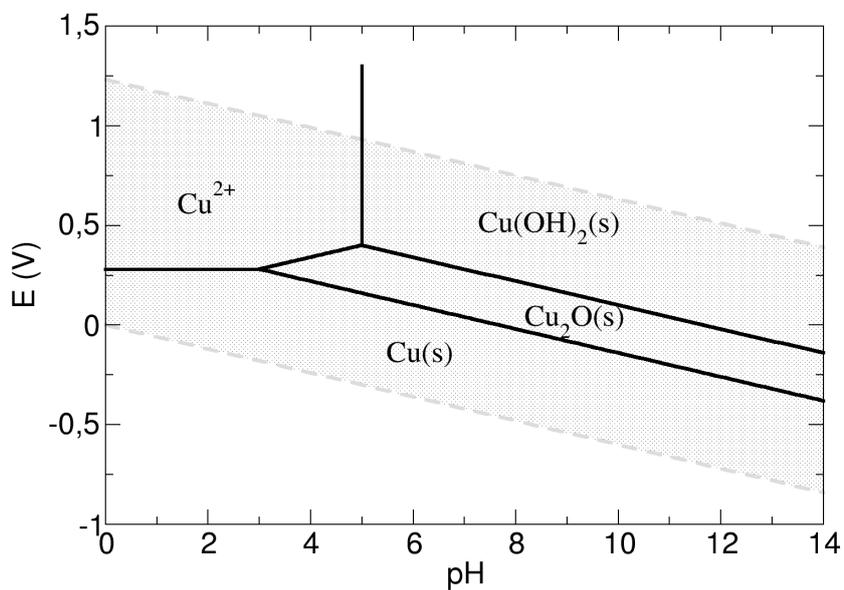


FIGURE XIV.8 – Diagramme  $E/pH$  du cuivre. La zone grisée représente le domaine de stabilité de l'eau.

Par la suite, on notera  $L^-$  à la place de  $CN^-$ . Et on construit le diagramme des domaines de prédominance des espèces de l'or dans le plan  $(E, pL)$ , où  $pL = -\log [L^-]$ .

### Classement des espèces

$no(Au)$	Espèces	
<b>+III</b>	$[AuL_4]^-$	$Au^{3+}$
<b>+I</b>	$[AuL_2]^-$	$Au^+$
<b>0</b>	$Au(s)$	

**Limites de prédominance des complexes successifs**

– Complexe  $[\text{AuL}_2]^-$  :  $\beta_2 = \frac{[\text{AuL}_2^-]}{[\text{Au}^+][\text{L}]^2}$

La frontière correspond à  $[\text{AuL}_2^-] = [\text{Au}^+]$ , ce qui équivaut à :

$$\text{pL} = \frac{1}{2} \log \beta_2 = 19$$

– Complexe  $[\text{AuL}_4]^-$  :  $\beta_4 = \frac{[\text{AuL}_4^-]}{[\text{Au}^{3+}][\text{L}]^4}$

La frontière correspond à  $[\text{AuL}_4^-] = [\text{Au}^{3+}]$ , ce qui équivaut à :

$$\text{pL} = \frac{1}{4} \log \beta_4 = 14$$

**Équations des frontières**

*Remarque : on fait l'étude du diagramme "de droite à gauche" (mais toujours "de haut en bas") en raison des données thermodynamiques qui traitent de  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Au}^+$ , et  $\text{Au}(s)$ .*

**■  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$  :**

Pour ce couple, on a :

$$\text{Au}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ \quad E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]}$$

$E_1^0$  se calcule à l'aide des potentiels des couples  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}(s)$  et  $\text{Au}^+/\text{Au}(s)$  :

$$E_1^0 = \frac{3E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}(s)) + E^0(\text{Au}^+/\text{Au}(s))}{2} = 1,41 \text{ V}$$

À la frontière, on a  $[\text{Au}^{3+}] = [\text{Au}^+] = \frac{C_0}{2}$ , donc :

$$E_1 = E_1^0 = 1,41 \text{ V}$$

**■  $\text{Au}^+/\text{Au}(s)$  :**

Pour ce couple, on a :

$$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}(s) \quad E_2 = E_2^0 + 0,06 \log [\text{Au}^+]$$

À la frontière, on a  $[\text{Au}^+] = C_0$  et  $E_2^0 = E^0(\text{Au}^+/\text{Au}(s))$ , donc :

$$E_2 = E_2^0 + 0,06 \log C_0 = 1,50 \text{ V}$$

Quel que soit le pH, on a  $E_2 > E_1$  : il y a donc dismutation de  $\text{Au}^+$  en  $\text{Au}^{3+}$  et  $\text{Au}(s)$ . Il faut alors considérer uniquement le couple  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}(s)$ .

■ **Au<sup>3+</sup>/Au(s) :**

Pour ce couple, on a :



À la frontière, on a  $[\text{Au}^{3+}] = C_0$ , donc :

$$E_3 = E_3^0 + 0,02 \log C_0 = 1,44 \text{ V}$$

■ **Au<sup>3+</sup>/[AuL<sub>2</sub>]<sup>-</sup> :**

Pour ce couple, on a :



La frontière pour ce couple peut donc s'écrire :  $E_4 = A_4 - 0,06 \text{ pL}$

Pour  $\text{pL} = 19$ , on a  $E_1 = E_4$  (même si  $E_1$  est "virtuel"), donc :

$$A_4 - 0,06 \times 19 = 1,41$$

On en déduit :

$$E_4 = 2,55 - 0,06 \text{ pL}$$

■ **[AuL<sub>2</sub>]<sup>-</sup>/Au(s) :**

Pour ce couple, on a :



La frontière pour ce couple peut donc s'écrire :  $E_5 = A_5 + 0,12 \text{ pL}$

Pour  $\text{pL} = 19$ , on a  $E_2 = E_5$  (même si  $E_2$  est "virtuel"), donc :

$$A_5 + 0,12 \times 19 = 1,50$$

On en déduit :

$$E_5 = -0,78 + 0,12 \text{ pL}$$

■ **[AuL<sub>4</sub>]<sup>-</sup>/[AuL<sub>2</sub>]<sup>-</sup> :**

Pour ce couple, on a :



La frontière pour ce couple peut donc s'écrire :  $E_6 = A_6 + 0,06 \text{ pL}$

$A_6$  est obtenue par continuité à  $\text{pL} = 14$  pour lequel on a  $E_4 = E_6$ , soit :

$$A_6 + 0,06 \times 14 = 2,55 - 0,06 \times 14$$

On en déduit :

$$E_6 = 0,87 + 0,06 \text{ pL}$$

**Tracé du diagramme**

Un tracé provisoire montre que :

- les droites  $E_3$ ,  $E_4$ , et  $E_5$  se coupent pour  $pL = 18,5$
- $E_4 = E_6 = 1,71 V$  pour  $pL = 14$

On obtient alors le tracé présenté sur la figure XIV.9.

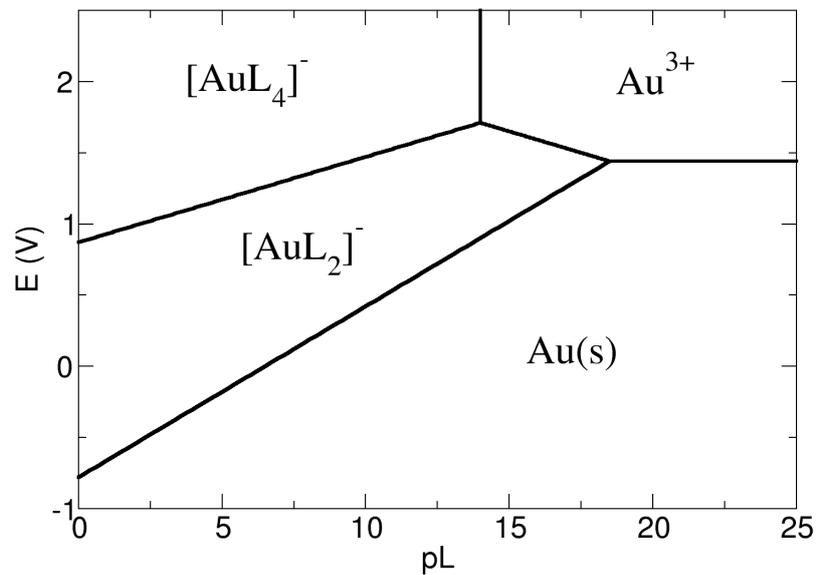


FIGURE XIV.9 – Diagramme  $E/pL$  de l'élément Au.