



# Chimie et analytique équilibres ioniques

2<sup>e</sup> édition

Jean-Louis Burgot

Editions  
**TEC**  
& **DOC**

*Lavoisier*



# Chimie analytique et équilibres ioniques

2<sup>e</sup> édition

Jean-Louis Burgot

Docteur ès sciences pharmaceutiques et docteur ès sciences physiques  
Professeur honoraire de chimie analytique



11, rue Lavoisier  
F-75008 Paris

## Chez le même éditeur

*Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications –  
Méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales  
et méthodes thermiques*

G. Burgot, J.-L. Burgot, 3<sup>e</sup> édition, 2011

*La cytométrie en flux*

X. Ronot, D. Grunwald, J.-F. Mayol, J. Boutonnat, coord., 2006

*Chimie analytique en solution – Principes et applications*

J.-L. Brisset, A. Addou, M. Draoui, D. Moussa, F. Abdelmalek, 2005

*Exercices de chimie organique*

O. Lafont, J. Mayrargue, M. Vayssière, C. Martin, S. Ménager, 2<sup>e</sup> édition, 2004

*Chimie générale – Cours et exercices résolus*

R. Didier, P. Grécias, 7<sup>e</sup> édition, 2004

*Chimie organique – Cours et exercices corrigés*

P. Grécias, 3<sup>e</sup> édition, 2004

*Génie de la réaction chimique – Traité de génie des procédés*

D. Schweich, coord., 2001



© LAVOISIER, 2011

ISBN : 978-2-7430-1360-8 (2<sup>e</sup> édition)

ISBN : 978-2-7430-0909-8 (1<sup>re</sup> édition)

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées dans le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (loi du 1<sup>er</sup> juillet 1992 – art. L. 122-4 et L. 122-5 et Code pénal art. 425).

À la mémoire de mon père



To James Newton Butler  
Professor Emeritus  
Gordon Mc Kay  
Professor of applied chemistry  
Harvard School of Engineering and applied Sciences  
with my gratitude



# Table des matières

|                                           |     |
|-------------------------------------------|-----|
| Avant-propos de la première édition ..... | XXI |
|-------------------------------------------|-----|

|                                           |       |
|-------------------------------------------|-------|
| Avant-propos de la deuxième édition ..... | XXIII |
|-------------------------------------------|-------|

## Première partie

### Généralités

#### Chapitre 1

#### Généralités sur les solvants – Expressions de la composition des solutions

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Définitions .....                                                         | 3  |
| 2. Les solvants moléculaires .....                                           | 3  |
| 3. Solvation des substances dissoutes au sein d'un solvant moléculaire ..... | 4  |
| 4. L'eau solvant .....                                                       | 5  |
| 5. L'expression de la composition des solutions .....                        | 8  |
| 6. La quantité de substance .....                                            | 8  |
| 7. Les différentes expressions de la composition .....                       | 8  |
| 8. Le passage des fractions molaires aux molalités et aux molarités .....    | 10 |

#### Chapitre 2

#### Rappels de thermodynamique chimique

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Le potentiel chimique .....                                                                                                      | 13 |
| 2. Variation d'enthalpie libre d'un système $\Delta G_{\text{syst}}$ accompagnant un processus et travail fourni par celui-ci ..... | 16 |
| 3. Enthalpie libre réactionnelle $\Delta_r G$ .....                                                                                 | 18 |
| 4. Évolution d'une réaction chimique et conditions de l'équilibre .....                                                             | 19 |
| 5. Conditions d'équilibre et loi d'action de masse .....                                                                            | 21 |
| 6. Potentiels chimiques et états standard .....                                                                                     | 24 |
| 7. Réactions redox – couples redox .....                                                                                            | 25 |
| 8. Description sommaire d'une cellule électrochimique : la pile Daniell .....                                                       | 26 |
| 9. Force électromotrice d'une pile et travail maximal récupérable à partir d'une réaction chimique – Équation de Nernst .....       | 28 |
| 10. Potentiels d'électrodes .....                                                                                                   | 30 |
| 11. Additivité des enthalpies libres – Calcul de potentiels standard d'électrodes à partir d'autres potentiels standard .....       | 32 |

### *Chapitre 3*

#### **Activités et coefficients d'activité**

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. L'équilibre chimique – Loi d'action de masse et activités des espèces . . . . .     | 37 |
| 2. Signification physique d'une activité . . . . .                                     | 37 |
| 3. Force ionique d'une solution. . . . .                                               | 38 |
| 4. Relations entre activités et « concentrations » – Coefficients d'activité . . . . . | 40 |
| 5. États standard et coefficients d'activité. . . . .                                  | 40 |
| 6. Différentes formes de la loi d'action de masse. . . . .                             | 42 |
| 7. Conventions usuelles sur les activités. . . . .                                     | 43 |
| 8. Détermination des activités. . . . .                                                | 44 |
| 9. Calcul des coefficients d'activité et des activités . . . . .                       | 44 |
| 10. La justification des équations de Debye et Hückel. . . . .                         | 47 |

### *Deuxième partie*

#### **Réactions acide-base**

#### **Applications analytiques**

### *Chapitre 4*

#### **Définitions des acides et des bases**

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Définition d'Arrhenius . . . . .                                                        | 51 |
| 2. Définition de Brønsted-Lowry . . . . .                                                  | 52 |
| 3. Inexistence du proton en solution . . . . .                                             | 53 |
| 4. Acido-basicité selon Brønsted dans l'eau – Nature du proton hydraté. . . . .            | 54 |
| 5. Nomenclature . . . . .                                                                  | 55 |
| 6. Sur l'équivalence des théories d'Arrhenius et de Brønsted en solution aqueuse . . . . . | 55 |
| 7. Autres théories des acides et des bases . . . . .                                       | 56 |

### *Chapitre 5*

#### **Forces des acides et des bases**

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Aspects qualitatifs . . . . .                                                                    | 59 |
| 2. Aspects quantitatifs : constantes de dissociation acido-basique $K_a$ et $pK_a$ . . . . .        | 60 |
| 3. Dissociation de l'eau . . . . .                                                                  | 62 |
| 4. Inutilité de la notion de $K_b$ . . . . .                                                        | 63 |
| 5. Notion de pH. . . . .                                                                            | 64 |
| 6. Cas d'un polyacide . . . . .                                                                     | 65 |
| 7. Diagrammes de distribution . . . . .                                                             | 65 |
| 8. Constantes macroscopiques et microscopiques . . . . .                                            | 69 |
| 9. Domaines de prédominance des espèces. . . . .                                                    | 71 |
| 10. Prédiction des réactions acide-base – Constante d'équilibre d'une réaction acide-base . . . . . | 73 |
| 11. Échelle d'acidité dans l'eau . . . . .                                                          | 74 |
| 12. Phénomènes acide-base en l'absence de solvant . . . . .                                         | 75 |
| 13. Le problème des valeurs de $pK_a$ des couples $H_3O^+/H_2O$ et $H_2O/OH^-$ dans l'eau . . . . . | 75 |
| 14. Prédiction des réactions acide-base à l'aide des diagrammes de prédominance . . . . .           | 76 |
| 15. Nivellement des acides et des bases dans l'eau . . . . .                                        | 76 |

## Chapitre 6

### Calcul du pH des solutions aqueuses

|                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Concentration analytique . . . . .                                                                                                         | 81  |
| 2. pH de l'eau pure . . . . .                                                                                                                 | 82  |
| 3. pH d'une solution d'un acide fort . . . . .                                                                                                | 82  |
| 4. pH d'une solution d'une base forte . . . . .                                                                                               | 84  |
| 5. pH des solutions de sels d'acide fort et de base forte . . . . .                                                                           | 85  |
| 6. Loi de dilution d'Ostwald . . . . .                                                                                                        | 86  |
| 7. pH d'une solution d'un acide faible . . . . .                                                                                              | 87  |
| 8. pH d'une solution d'une base faible . . . . .                                                                                              | 92  |
| 9. pH d'un mélange d'acides forts . . . . .                                                                                                   | 95  |
| 10. pH d'un mélange de bases fortes . . . . .                                                                                                 | 96  |
| 11. pH d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible : recul d'ionisation . . . . .                                                       | 96  |
| 12. pH d'un mélange d'une base forte et d'une base faible . . . . .                                                                           | 97  |
| 13. pH d'un mélange équimoléculaire d'un acide faible et d'une base faible . . . . .                                                          | 97  |
| 14. pH de solutions de polyacides et de polybases . . . . .                                                                                   | 98  |
| 15. pH d'une solution d'un monosel d'un diacide – pH d'une solution d'un ampholyte . . . . .                                                  | 99  |
| 16. pH d'une solution d'un acide aminé . . . . .                                                                                              | 100 |
| 17. pH d'un mélange de deux acides faibles . . . . .                                                                                          | 104 |
| 18. pH d'un mélange d'un acide faible et de base faible en proportions quelconques : intérêt de la notion de réaction prépondérante . . . . . | 105 |
| 19. Calcul du pH en tenant compte des activités . . . . .                                                                                     | 109 |

## Chapitre 7

### Solutions tampon

|                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. pH d'une solution tampon avant addition d'un acide ou d'une base forte . . . . . | 111 |
| 2. pH d'une solution tampon après addition de protons . . . . .                     | 113 |
| 3. Mécanisme de l'effet tampon . . . . .                                            | 114 |
| 4. Capacité tampon ou pouvoir tampon . . . . .                                      | 115 |
| 5. Expression de la capacité tampon . . . . .                                       | 116 |
| 6. Domaine tampon . . . . .                                                         | 118 |
| 7. Mélanges de plusieurs tampons . . . . .                                          | 118 |
| 8. Pouvoir tampon d'un polyacide . . . . .                                          | 120 |
| 9. Quelques tampons . . . . .                                                       | 121 |

## Chapitre 8

### Généralités sur les titrages

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Principe général des méthodes titrimétriques . . . . .                                                          | 123 |
| 2. Terminologie . . . . .                                                                                          | 124 |
| 3. Erreur de titrage . . . . .                                                                                     | 125 |
| 4. Équivalents et solutions normales . . . . .                                                                     | 125 |
| 5. Différentes modalités d'un titrage . . . . .                                                                    | 127 |
| 6. Réactions chimiques mises en jeu et dénomination des titrages . . . . .                                         | 127 |
| 7. Conditions à souscrire pour la réalisation de titrages satisfaisants : réactions non stœchiométriques . . . . . | 128 |
| 8. Matériel utilisé en titrimétrie . . . . .                                                                       | 129 |
| 9. Titrages et informatique – Tendances actuelles . . . . .                                                        | 129 |

## *Chapitre 9*

### **Indicateurs colorés de pH ou de neutralisation**

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| 1. Généralités sur les indicateurs de pH . . . . . | 131 |
| 2. Origine du changement de couleur . . . . .      | 132 |
| 3. Différents types d'indicateurs de pH . . . . .  | 133 |
| 4. Quelques indicateurs . . . . .                  | 134 |
| 5. Conditions d'emploi des indicateurs . . . . .   | 135 |
| 6. Utilisation des indicateurs colorés . . . . .   | 138 |

## *Chapitre 10*

### **Courbes de titrage acide-base**

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Titrages acide-base – Terminologie . . . . .                                                           | 139 |
| 2. Généralités sur les courbes de titrage acide-base – Fraction titrée . . . . .                          | 139 |
| 3. Neutralisation d'un acide fort par une base forte et réciproquement . . . . .                          | 141 |
| 4. Courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte . . . . .                                | 147 |
| 5. Courbe de titrage d'une base faible par un acide fort . . . . .                                        | 151 |
| 6. Titrage d'un acide faible par une base faible . . . . .                                                | 152 |
| 7. Titrage d'un mélange d'acides forts par une base forte et inversement . . . . .                        | 153 |
| 8. Titrages d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible par une base forte et inversement . . . . . | 154 |
| 9. Titrage d'un mélange d'acides faibles par une base forte . . . . .                                     | 155 |
| 10. Titrage d'un polyacide par une base forte . . . . .                                                   | 156 |
| 11. Titrage du monosel d'un diacide . . . . .                                                             | 160 |

## *Chapitre 11*

### **Titrages acide-base : aspects théoriques complémentaires**

|                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Équation exacte de la courbe de titrage d'un acide fort par une base forte et inversement – Erreur de titrage . . . . .   | 163 |
| 2. Équation exacte de la courbe de titrage d'un acide faible par une base forte et inversement – Erreur de titrage . . . . . | 165 |
| 3. Équations exactes des courbes de titrage de mélanges d'acides, de bases, de polyacides, de polybases, etc. . . . .        | 166 |
| 4. Précision des titrages acide-base et index de titrage . . . . .                                                           | 166 |
| 5. Expressions de l'index de titrage . . . . .                                                                               | 168 |
| 6. Caractère quantitatif de la réaction de titrage . . . . .                                                                 | 169 |
| 7. Diagramme de Gran . . . . .                                                                                               | 171 |

## *Chapitre 12*

### **Réactions acide-base et analyse chimique**

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Le concept de pH . . . . .                                             | 175 |
| 2. pH et opérations analytiques . . . . .                                 | 176 |
| 3. Acidité d'un milieu indice de sa pureté . . . . .                      | 176 |
| 4. Choix des exemples de titrages acide-base . . . . .                    | 176 |
| 5. Titrages directs de composés présentant un caractère acide . . . . .   | 177 |
| 6. Titrages directs de composés présentant un caractère basique . . . . . | 183 |
| 7. Titrages en retour . . . . .                                           | 186 |
| 8. Titrages après réaction chimique ou après transformation . . . . .     | 188 |

## *Troisième partie* **Phénomènes redox**

### *Chapitre 13* **Généralités sur l'oxydoréduction**

|                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Définitions. . . . .                                                                               | 201 |
| 2. Nombres d'oxydation . . . . .                                                                      | 205 |
| 3. Réactions redox et nombres d'oxydation . . . . .                                                   | 207 |
| 4. Cas particuliers de réactions redox : réactions de dismutation<br>et de rétrodismutation . . . . . | 208 |
| 5. Équilibration des réactions redox . . . . .                                                        | 209 |

### *Chapitre 14* **Réactions redox et cellules électrochimiques**

|                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Cellules électrochimiques et réactions redox : exemple de la pile Daniell. . . . .                                   | 211 |
| 2. Nature du courant électrique dans une cellule électrochimique . . . . .                                              | 215 |
| 3. Électron hydraté . . . . .                                                                                           | 216 |
| 4. Cathode, anode et charges des électrodes . . . . .                                                                   | 217 |
| 5. Cellules électrochimiques et réversibilité . . . . .                                                                 | 218 |
| 6. Différents types d'électrodes. . . . .                                                                               | 219 |
| 7. Représentation conventionnelle des cellules électrochimiques . . . . .                                               | 220 |
| 8. Exemples de cellules . . . . .                                                                                       | 221 |
| 9. Potentiels d'électrodes – Loi de Nernst . . . . .                                                                    | 222 |
| 10. Potentiels standard d'électrodes et potentiels standard de réduction<br>de quelques couples Redox A 298 K . . . . . | 226 |
| 11. Potentiel d'une cellule électrochimique à courant nul – Convention . . . . .                                        | 230 |
| 12. Potentiels formels . . . . .                                                                                        | 231 |

### *Chapitre 15* **Prévision des réactions redox**

|                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Phénomènes redox et acidité. . . . .                                                                                                    | 235 |
| 2. Phénomènes redox, complexation et précipitation . . . . .                                                                               | 239 |
| 3. Prévision qualitative des réactions redox d'après les valeurs des potentiels<br>standard . . . . .                                      | 244 |
| 4. Insuffisance éventuelle de la règle fondée sur l'utilisation des potentiels<br>standard pour la prévision des réactions redox . . . . . | 245 |
| 5. Sens de l'évolution et caractère quantitatif d'une réaction redox . . . . .                                                             | 247 |
| 6. Aspects cinétiques de la prévision des réactions redox . . . . .                                                                        | 250 |

### *Chapitre 16* **Prévision des réactions Redox à l'aide de constructions graphiques**

|                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Domaines de prédominance des formes Ox et Red d'un couple . . . . .                                            | 253 |
| 2. Prévision qualitative des réactions Redox à partir de la connaissance<br>des domaines de prédominance. . . . . | 256 |
| 3. Diagrammes de Frost . . . . .                                                                                  | 259 |
| 4. Diagrammes E/pH ou diagrammes de Pourbaix . . . . .                                                            | 263 |

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5. Un exemple d'application analytique des diagrammes de Pourbaix ..... | 268 |
| 6. Extension des diagrammes de Pourbaix .....                           | 269 |

### Chapitre 17

#### Calcul du potentiel de solutions contenant plusieurs couples redox : généralités sur les titrages redox

|                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Potentiel d'équilibre et potentiel d'électrode .....                                                                                                                | 271 |
| 2. Potentiel d'une solution ne contenant qu'un seul couple redox .....                                                                                                 | 272 |
| 3. Cas général : potentiel d'équilibre d'une solution contenant deux couples redox .....                                                                               | 272 |
| 4. Détermination par voie graphique des concentrations Red et Ox d'un couple<br>à partir du potentiel d'équilibre de la solution .....                                 | 275 |
| 5. Cas particulier : un échange de proton ou d'un ligand accompagne l'échange<br>d'électrons .....                                                                     | 276 |
| 6. Cas où l'un des produits ou réactifs de la réaction bilan est polynucléaire .....                                                                                   | 277 |
| 7. Potentiel d'une solution où il y a formation d'un amphotère .....                                                                                                   | 278 |
| 8. Potentiel d'une solution résultant du mélange d'une forme réduite<br>polyfonctionnelle et d'une forme oxydée d'un autre couple .....                                | 280 |
| 9. Potentiel d'une solution résultant du mélange de deux formes réduites<br>appartenant à deux couples différents et d'une forme oxydée<br>d'un troisième couple ..... | 281 |
| 10. Généralités sur les titrages redox .....                                                                                                                           | 282 |
| 11. Condition thermodynamique de la réussite d'une réaction de titrage redox. ....                                                                                     | 283 |
| 12. Conditions cinétiques requises pour une réaction de titrage redox. ....                                                                                            | 284 |
| 13. Indication du point équivalent d'un titrage redox. ....                                                                                                            | 284 |
| 14. Considérations générales sur les indicateurs internes redox. ....                                                                                                  | 285 |
| 15. Quelques indicateurs redox internes .....                                                                                                                          | 286 |

### Chapitre 18

#### Étude de quelques courbes de titrage Redox

|                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Étude de la courbe de titrage de l'ion ferreux par l'ion cérique :<br>exemple le plus simple d'un titrage symétrique .....       | 291 |
| 2. Quelques considérations complémentaires concernant les titrages symétriques –<br>Erreur de titrage. ....                         | 296 |
| 3. Étude de la courbe de titrage de l'ion stannique par l'ion chromeux –<br>Généralisation à tous les titrages dissymétriques ..... | 300 |
| 4. Titrages redox où il y a échange simultané d'électrons et de protons ou<br>d'autres particules .....                             | 304 |
| 5. Cas où le potentiel au point équivalent dépend de la concentration<br>d'un des réactifs .....                                    | 305 |
| 6. Titrage de l'ion hypovanadeux par l'ion permanganate .....                                                                       | 309 |
| 7. Titrage d'un mélange .....                                                                                                       | 314 |

### Chapitre 19

#### Oxydoréductimétrie – Iodométrie

|                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Oxydoréductimétrie .....                                                                        | 321 |
| 2. Définitions des méthodes de titrage impliquant l'utilisation ou la formation<br>de diiode ..... | 322 |
| 3. Quelques propriétés physico-chimiques du diiode .....                                           | 323 |

|                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4. Domaines de prépondérance de certaines espèces de l'iode . . . . .          | 323 |
| 5. Intérêts du couple $I_2/I^-$ en titrimétrie . . . . .                       | 325 |
| 6. Réaction de base de l'iodométrie . . . . .                                  | 327 |
| 7. Solutions titrées de diiode . . . . .                                       | 328 |
| 8. Les solutions titrées de thiosulfate . . . . .                              | 330 |
| 9. Exemples de dosages par iodométrie ( <i>direct iodometry</i> ) . . . . .    | 333 |
| 10. Exemples de dosages par iodimétrie ( <i>indirect iodometry</i> ) . . . . . | 343 |

### Chapitre 20

#### Iodométrie en milieu alcalin, iodatométrie, périodimétrie et bromométrie

|                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Iodométrie en milieu alcalin . . . . .                   | 351 |
| 2. Iodatométrie . . . . .                                   | 356 |
| 3. Périodimétrie . . . . .                                  | 361 |
| 4. Bromatométrie – Hypobromométrie et bromométrie . . . . . | 368 |

### Chapitre 21

#### Manganimétrie – Chromimétrie – Cérimétrie

|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Manganimétrie . . . . .                                   | 379 |
| 2. Chromimétrie . . . . .                                    | 390 |
| 3. Cérimétrie . . . . .                                      | 395 |
| 4. Autres méthodes de titrage oxydoréductimétrique . . . . . | 402 |

### Chapitre 22

#### Quelques applications des réactions redox en analyse qualitative

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 1. Analyse organique . . . . . | 403 |
| 2. Analyse minérale . . . . .  | 410 |

### Quatrième partie

#### Phénomènes de complexation Applications analytiques

### Chapitre 23

#### Définitions générales concernant les complexes Règles de nomenclature et d'écriture

|                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Définition générale des complexes . . . . .                                                                                           | 420 |
| 2. Les complexes : composés résultant de l'interaction entre espèces<br>qui donnent des électrons et d'autres qui en acceptent . . . . . | 420 |
| 3. Limites de l'ensemble des complexes . . . . .                                                                                         | 421 |
| 4. Écriture et nomenclature systématique des complexes . . . . .                                                                         | 423 |
| 5. Charge électrique des ions complexes . . . . .                                                                                        | 424 |

*Chapitre 24***Quelques éléments de la chimie des complexes**

|                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Isolement des complexes. . . . .                                    | 425 |
| 2. Quelques ligands rencontrés dans les complexes classiques . . . . . | 426 |
| 3. Quelques aspects de la chimie des complexes . . . . .               | 429 |
| 4. État des ions en solution et conséquences. . . . .                  | 432 |

*Chapitre 25***Stabilité des complexes –****Quelques éléments de la cinétique de formation des complexes**

|                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Définition des complexes dans le contexte de l'analyse. . . . .                | 435 |
| 2. Stabilité des complexes : complexes parfaits et imparfaits. . . . .            | 436 |
| 3. Constantes de formation ou de stabilité des complexes . . . . .                | 437 |
| 4. Méthodologie générale de détermination des constantes de stabilité . . . . .   | 439 |
| 5. Exemples de calculs réalisés avec les constantes de stabilité . . . . .        | 440 |
| 6. Diagramme de distribution . . . . .                                            | 443 |
| 7. Courbe de formation . . . . .                                                  | 445 |
| 8. Les complexes : composés donneurs de particules. . . . .                       | 445 |
| 9. Facteurs influençant la stabilité des complexes . . . . .                      | 450 |
| 10. Stabilité des chélates – Effets chélate et macrocyclique. . . . .             | 452 |
| 11. Cinétique de formation des complexes : complexes labiles et inertes . . . . . | 455 |

*Chapitre 26***Superposition d'équilibres divers à l'équilibre de complexation**

|                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Superposition de plusieurs équilibres de complexation . . . . .                                                     | 457 |
| 2. Un cas particulier important : formation de complexes hydroxo, oxo, etc.<br>Hydrolyse des ions métalliques. . . . . | 458 |
| 3. Formation de complexes hydroxopolynucléaires – Polymérisation . . . . .                                             | 470 |
| 4. Acidité de la solution et pouvoir complexant des ligands. . . . .                                                   | 473 |

*Chapitre 27***Constantes conditionnelles**

|                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Les espèces en présence lors du titrage d'un ion métallique par le tétraanion<br>de l'acide éthylènediaminotétraacétique . . . . . | 479 |
| 2. Constantes conditionnelles et coefficients de réactions parasites . . . . .                                                        | 480 |
| 3. Exemples de calcul de constantes conditionnelles . . . . .                                                                         | 483 |
| 4. Variation quantitative des coefficients $\alpha$ . . . . .                                                                         | 485 |
| 5. Constantes conditionnelles, masquage, complexations sélectives en présence<br>de plusieurs ions métalliques . . . . .              | 488 |
| 6. Constantes conditionnelles et calcul des concentrations des différentes espèces<br>en solution . . . . .                           | 488 |
| 7. Cas des indicateurs métallochromes . . . . .                                                                                       | 491 |
| 8. Extensions de la notion de constante conditionnelle. . . . .                                                                       | 494 |
| 9. Sur l'apport de la notion de constante conditionnelle. . . . .                                                                     | 495 |

*Chapitre 28***Complexométrie I :  
mercurimétrie (méthode de Votocek-Dubsky)**

1. Difficulté majeure rencontrée lors de la mise en œuvre de titrages par complexation . . . . . 497
2. Mercurimétrie – Méthode de Votocek-Dubsky . . . . . 499

*Chapitre 29***Complexométrie II : titrages par l'edta**

1. Quelques propriétés de l'edta . . . . . 507
2. Courbe de titrage direct d'un ion métallique par l'edta . . . . . 511

*Chapitre 30***Complexométrie III :  
indicateurs métallochromes et différents types de titrages par l'edta**

1. Principaux indicateurs métallochromes . . . . . 521
2. Types de titrages par l'edta . . . . . 526
3. Détermination des anions par l'edta . . . . . 534
4. Autres complexons . . . . . 535

*Chapitre 31***Applications de la formation de complexes en analyse minérale**

1. Analyse minérale qualitative . . . . . 539
2. Analyse minérale quantitative . . . . . 561

*Chapitre 32***Applications de la formation de complexes à l'analyse organique**

1. Formation de complexes avec  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  . . . . . 567
2. Formation de complexes avec  $\text{Cu}^{2+}$  . . . . . 581
3. Formation de complexes avec  $\text{Ag}^+$  . . . . . 588
4. Formation de complexes avec  $\text{Co}^{2+}$  . . . . . 589
5. Formation de complexes avec  $\text{Hg}^{2+}$  . . . . . 592
6. Formation de complexes divers et applications analytiques . . . . . 593

*Cinquième partie***Phénomènes de précipitation  
Applications analytiques***Chapitre 33***Solubilités intrinsèque, ionique et totale – Produit de solubilité  
Précipitation**

1. Produit de solubilité et solubilité intrinsèque . . . . . 601
2. Généralisation du concept de produit de solubilité . . . . . 602
3. Justification thermodynamique du concept de produit de solubilité . . . . . 603
4. Solubilité intrinsèque, produit de solubilité et solubilité totale . . . . . 605
5. Difficultés rencontrées lors du calcul de la solubilité . . . . . 609

*Chapitre 34***Influence de la force ionique et de la présence d'ions communs  
sur la solubilité – Superposition de plusieurs équilibres  
de précipitation**

1. Influence de la force ionique sur la solubilité . . . . . 611
2. Effet d'ion commun : recul de précipitation . . . . . 614
3. Superposition de deux équilibres de précipitation – Séparation par précipitation 620

*Chapitre 35***Solubilité et pH**

1. Solubilité des solutés à caractère acide ou basique en fonction du pH . . . . . 623
2. Solubilité des sels peu solubles en fonction du pH . . . . . 629
3. Précipitation fractionnée des ions en mélange en fonction du pH . . . . . 639

*Chapitre 36***Précipitation et complexation**

1. Dissolution d'un précipité par complexation de l'ion métallique le constituant – Généralités . . . . . 651
2. Dissolution d'un précipité par complexation – Aspects quantitatifs . . . . . 652
3. Dissolution d'un précipité par complexation – Aspects quantitatifs plus élaborés . 654
4. Destruction d'un complexe par formation d'un précipité . . . . . 661
5. Séparation par complexation et précipitation . . . . . 664

*Chapitre 37***Étude théorique de quelques courbes de titrage par précipitation**

1. Titrage symétrique : titrage d'un ion halogénure par l'ion  $\text{Ag}^+$  et inversement . . 667
2. Titrages dissymétriques . . . . . 675

*Chapitre 38***Méthodes titrimétriques impliquant la précipitation**

|                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Argentométrie .....                                                          | 679 |
| 2. Argentométrie en milieu acide : méthode de Charpentier-Volhard .....         | 680 |
| 3. Argentométrie en milieu neutre ou faiblement alcalin : méthode de Mohr ..... | 683 |
| 4. Argentométrie en milieu neutre ou faiblement acide : méthode de Fajans ..... | 686 |
| 5. Méthode de Liebig-Denigès .....                                              | 687 |
| 6. Autres méthodes par précipitation .....                                      | 690 |

*Chapitre 39***Gravimétrie par précipitation**

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Principe et quelques définitions .....                                 | 691 |
| 2. Conditions de la réussite d'un dosage gravimétrique .....              | 692 |
| 3. Insolubilité du précipité dans le milieu dans lequel il se forme ..... | 693 |
| 4. Composition du précipité – Impuretés d'un précipité .....              | 694 |
| 5. Obtention d'un précipité convenable .....                              | 698 |
| 6. Technique de la précipitation homogène .....                           | 700 |
| 7. Le facteur gravimétrique .....                                         | 702 |
| 8. Sensibilité de la gravimétrie .....                                    | 704 |
| 9. Quelques aspects pratiques .....                                       | 705 |
| 10. Quelques caractéristiques de la gravimétrie par précipitation .....   | 706 |

*Chapitre 40***Quelques applications du phénomène de précipitation en analyses qualitative et quantitative, minérale et organique**

|                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Argentométrie .....                                                          | 709 |
| 2. Autres méthodes titrimétriques invoquant le phénomène de précipitation ..... | 717 |
| 3. Gravimétrie .....                                                            | 719 |
| 4. Analyse organique qualitative .....                                          | 724 |
| 5. Analyse qualitative minérale .....                                           | 728 |

*Sixième partie***Milieux non aqueux  
Phénomènes acide-base***Chapitre 41***Généralités  
Classifications des solvants**

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Classifications générales des solvants .....                          | 734 |
| 2. Classification des solvants suivant leur caractère dissociant .....   | 734 |
| 3. Classification des solvants du point de vue de l'acido-basicité ..... | 734 |
| 4. Pouvoir prototropique du solvant .....                                | 735 |

*Chapitre 42***Solvants dissociants et peu dissociants – Paires d'ions  
Conséquences**

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Définition d'une paire d'ions .....                                                          | 737 |
| 2. Mise en évidence de l'existence de paires d'ions .....                                       | 738 |
| 3. Rôle de la constante diélectrique du solvant dans la dissociation<br>des paires d'ions ..... | 740 |
| 4. Constantes d'association des paires d'ions .....                                             | 741 |
| 5. Paires d'ions dans l'eau .....                                                               | 742 |
| 6. Distinction entre ionisation et dissociation .....                                           | 742 |
| 7. Rappels : les paires d'ions en chimie analytique .....                                       | 743 |

*Chapitre 43***Insuffisances de l'eau solvant en titrimétrie**

|                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Pouvoir de dissolution réduit des composés organiques .....                                       | 745 |
| 2. Effets de nivellement .....                                                                       | 745 |
| 3. Mauvais positionnement de certains couples acide-base sur l'échelle d'acidité<br>dans l'eau ..... | 746 |
| 4. Explications .....                                                                                | 747 |

*Chapitre 44***Acido-basicité dans les solvants moléculaires amphiprotiques  
de haute constante diélectrique**

|                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Généralités sur ces solvants .....                                                                                                                  | 749 |
| 2. Théorie des phénomènes acide-base .....                                                                                                             | 750 |
| 3. Positionnement de la force d'un même couple acide-base dans deux solvants<br>différents : niveaux d'acidité absolue obtenus dans les solvants ..... | 752 |
| 4. Niveaux d'acidité obtenus dans les solvants : cas du méthanol et de l'éthanol ..                                                                    | 753 |
| 5. Quelques valeurs pKa dans l'éthanol et le méthanol, conséquences analytiques<br>et quelques applications .....                                      | 753 |
| 6. Explications à partir de la théorie de Born .....                                                                                                   | 755 |

*Chapitre 45***Acido-basicité dans l'acide acétique anhydre**

|                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Généralités .....                                                                                                       | 757 |
| 2. État des acides et des bases dans l'acide acétique .....                                                                | 759 |
| 3. Conséquences .....                                                                                                      | 760 |
| 4. Comportement particulier des indicateurs colorés .....                                                                  | 762 |
| 5. Échelles d'acidité et échelle d'acidité unique .....                                                                    | 763 |
| 6. Acidité absolue dans l'acide acétique anhydre .....                                                                     | 765 |
| 7. Conséquences analytiques et quelques applications .....                                                                 | 765 |
| 8. Exemples de courbes de titrage .....                                                                                    | 766 |
| 9. Étude d'une courbe de titrage en milieu acide acétique anhydre :<br>valeurs du pH en quelques points remarquables ..... | 767 |
| 10. Étude théorique des courbes de titrage .....                                                                           | 770 |

*Chapitre 46***Phénomènes acide-base dans divers solvants**

|                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Autre solvants amphotériques . . . . .                        | 773 |
| 2. Solvants moléculaires protophiles et non protogènes . . . . . | 774 |
| 3. Solvants inertes . . . . .                                    | 776 |
| 4. Mélanges de solvants . . . . .                                | 776 |

*Chapitre 47***Exemples d'applications de titrages en milieux non aqueux :  
indication des points équivalents**

|                                                |     |
|------------------------------------------------|-----|
| 1. Exemples d'applications . . . . .           | 779 |
| 2. Indication des points équivalents . . . . . | 782 |

*Chapitre 48***Acidité absolue**

|                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Intérêt du concept d'acidité absolue . . . . .                                                                    | 785 |
| 2. Échelle d'acidité absolue . . . . .                                                                               | 786 |
| 3. Coefficient d'activité de solvation . . . . .                                                                     | 786 |
| 4. Relation entre les valeurs des constantes d'un même équilibre chimique<br>dans deux solvants différents . . . . . | 787 |
| 5. Détermination des coefficients d'activité de solvation . . . . .                                                  | 788 |
| 6. Utilisation des fonctions de Hammett . . . . .                                                                    | 790 |
| 7. Obtention des niveaux d'acidité <i>via</i> les valeurs de pK <sub>a</sub> des couples . . . . .                   | 794 |
| 8. Domaines d'acidité absolue accessibles dans certains solvants . . . . .                                           | 795 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| <b>Appendices</b> . . . . . | 797 |
|-----------------------------|-----|

|                        |     |
|------------------------|-----|
| <b>Index</b> . . . . . | 815 |
|------------------------|-----|



# *Avant-propos de la première édition*

De nombreuses opérations de l'analyse chimique sont réalisées en solution, en particulier en solution aqueuse. L'eau étant un solvant dissociant et ionisant, les réactions chimiques en jeu sont en général des réactions ioniques. D'autre part, l'expérience montre qu'elles doivent le plus souvent être réalisées jusqu'à leur terme naturel – c'est-à-dire jusqu'à l'équilibre – pour que des conclusions analytiques pertinentes puissent être tirées.

Un des grands attraits de la chimie analytique en solution aqueuse est qu'elle peut être mise systématiquement en équations mathématiques avec formation de systèmes en principe toujours solubles.

Parce qu'ils ne se révèlent pas toujours faciles à résoudre, ils incitent à utiliser des moyens informatiques ou à élaborer des simplifications pertinentes. Sans doute l'adoption de ces dernières est-elle la plus difficile à réaliser pour quiconque ne domine pas cette discipline. Il est judicieux, dans un premier temps, d'écrire systématiquement les systèmes d'équations obligatoirement vérifiées. Ceux-ci permettent, dans un deuxième temps, de guider le choix des simplifications raisonnables à réaliser. Leurs résultats peuvent être alors, dans un troisième temps, confrontés à l'expérience.

En bref, c'est l'existence d'une judicieuse balance entre, d'une part, les aspects théoriques liés à la pose des équations mathématiques obligatoirement vérifiées et, d'autre part, les aspects purement expérimentaux qui fait le grand intérêt académique de la chimie analytique des solutions. Elle en fait une discipline dont la démarche intellectuelle est aussi proche du domaine de la physique que de celui de la chimie. D'ailleurs, l'IUPAC n'affirme-t-elle pas que la chimie analytique est une branche de la chimie physique ? C'est l'un des buts de cet ouvrage d'en fournir une illustration.

La chimie analytique est l'étude des phénomènes physiques et chimiques appliqués en analyse chimique. Les deux disciplines ne doivent donc pas être confondues. Néanmoins, de nombreux exemples tirés du domaine de l'analyse chimique sont donnés en application. Ils sont tirés des domaines des analyses minérale, organique voire biochimique. Une large place enfin est réservée à l'analyse des principes actifs médicamenteux.

Je tiens à remercier tout particulièrement monsieur Maurice Bernard, doyen honoraire de la faculté des sciences de Caen, pour ses suggestions et conseils précieux, nés du profond recul qu'il possède sur les sciences

physico-chimiques. Je remercie également madame Gwenola Burgot, professeur de chimie analytique à la faculté de pharmacie de l'université de Rennes 1 et monsieur Gabriel Gorre, titulaire de la chaire supérieure de physique du lycée Joliot-Curie de Rennes, pour leur lecture du manuscrit. Enfin, l'auteur tient à affirmer toute sa gratitude à Madame Annick Simon-Malard pour la diligence, le zèle et le dévouement qu'elle a manifestés durant la préparation de ce manuscrit.

Jean-Louis Burgot  
Rennes-Avranches, août 2006

# *Avant-propos*

## *de la deuxième édition*

L'analyse chimique en solution ne se pratique pas uniquement en milieux aqueux. De nombreux solvants sont également utilisés et nous sommes loin d'avoir épuisé toutes les possibilités surtout si l'on tient compte de l'infinité de mélanges possibles en proportions variables qu'il reste à tester. Certes, à l'heure actuelle, le nombre de publications dans ce domaine semble réduit. Qu'à cela ne tienne ! Je pense qu'il s'agit de la rançon du succès. Il suffit pour s'en convaincre de considérer, par exemple, les diverses pharmacopées pour se rendre compte du nombre d'applications auxquelles conduit déjà l'utilisation des milieux non aqueux depuis plus de quarante ans. Les plus nombreuses consistent en des titrages protométriques. C'est la raison pour laquelle nous n'envisageons que ces derniers dans cet ouvrage.

Les titrages protométriques en milieux non aqueux sont parfois difficiles à rationaliser et à justifier d'un point de vue mathématique, s'ils le sont. Dans ce cas, il faut faire appel là aussi à des équilibres ioniques et à d'autres types d'équilibres dont on ne tient pas compte usuellement dans l'eau. Eux aussi peuvent se mettre en équations et les résultats des calculs traduisent aussi la réalité des titrages.

Autant de raisons qui justifient à mes yeux l'addition de la sixième et nouvelle partie.

Par ailleurs, nous avons quelque peu modifié l'édition précédente en y introduisant des appendices explicitant certains calculs.

Jean-Louis Burgot  
Rennes, mars 2011



*Première partie*

## Généralités



# 1

## *Généralités sur les solvants – Expressions de la composition des solutions*

De nombreuses opérations de l'analyse chimique sont effectuées en solution. C'est la raison pour laquelle il est utile de mentionner quelques généralités les concernant. Nous donnons notamment les différentes expressions des proportions relatives de soluté et de solvant dans une solution, c'est-à-dire de sa composition.

### **1. Définitions**

Une solution est une phase liquide contenant au moins deux substances différentes. Nous ne nous intéressons ici qu'aux solutions liquides. L'un des constituants porte le nom de solvant, l'autre celui de soluté. L'attribution du qualificatif de solvant ou de soluté à un constituant est arbitraire. Néanmoins, lorsque l'un des composants est liquide, il est appelé usuellement solvant. Ainsi le solvant apparaît-il comme le liquide utilisé pour dissoudre le ou les solutés. Le plus souvent, le solvant est le composant majeur de la solution. Anticipons sur ce qui va suivre en disant que la distinction entre solvant et soluté prend toute son importance lorsque l'on considère les activités des constituants en solutions diluées.

### **2. Les solvants moléculaires**

Les solvants les plus utilisés en analyse chimique sont les solvants moléculaires qui se caractérisent par le fait qu'ils sont constitués de molécules plus ou moins associées entre elles. Ils ne sont pratiquement pas conducteurs du courant électrique. Les solvants moléculaires peuvent être des composés organiques ou minéraux. Parmi les composés organiques, citons par exemple les alcools, les cétones, les acides carboxyliques, les amines. Parmi les composés minéraux, citons les acides nitrique, sulfurique et l'ammoniac liquide. L'exemple phare est l'eau.

Les propriétés de solvant d'un liquide moléculaire sont reliées à certaines de ses propriétés physiques telles que sa permittivité relative, son moment dipolaire et son aptitude à donner des liaisons hydrogène (voir paragraphe 4).

### 3. *Solvation des substances dissoutes au sein d'un solvant moléculaire*

La dissolution est le mélange de deux phases avec formation d'une seule, par définition homogène, qui constitue la solution. Elle met en jeu des phénomènes physico-chimiques qui dépendent à la fois de la substance à dissoudre et du solvant. L'action du solvant est appelée solvolysse. La dissolution aboutit à une insertion de la substance devenue soluté parmi les molécules de solvant. L'insertion est la conséquence d'interactions **soluté-solvant** appelées phénomènes de solvation. Le soluté se trouve finalement dispersé parmi les molécules de solvant à l'état de molécules solvatées ou d'ions solvatés. Les composés qui donnent naissance après dissolution à des ions solvatés sont les électrolytes. On distingue parmi ceux-ci :

- les ionophores qui sont déjà constitués par des ions lorsqu'ils sont à l'état pur (ex. : le chlorure de sodium) ;
- les électrolytes potentiels (appelés aussi ionogènes) qui, bien que moléculaires à l'état pur, donnent naissance à des ions lors de la solvolysse.

Signalons que, outre les interactions soluté-solvant, à l'origine de la dissolution du premier, il existe aussi en solution des interactions **soluté-soluté** qui sont à l'origine de comportements particuliers des solutions, notamment de celui ayant conduit à l'introduction du concept d'activité (voir chapitre 3).

La connaissance de l'état des ions en solution aqueuse a progressé bien qu'elle soit loin d'être complète. Un modèle couramment admis est donné figure 1.

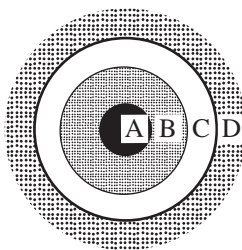


Figure 1 ■ Modèle d'un ion en solution aqueuse.

Les ions possèdent une première couche de solvation constituée par des molécules de solvant en interaction directe avec l'ion. Il s'agit d'interactions ion – dipole. C'est la région A de la figure. Il existe, au-delà de la première, une deuxième couche de solvation (partie B de la figure 1). Les molécules de solvant n'y sont plus en contact direct avec l'ion. Cependant, elles sont encore sous l'influence de son champ électrique. Dans la couche D, les molécules de solvant sont suffisamment éloignées de l'ion pour qu'elles ne subissent plus son influence. La couche D est donc constituée par de

l'eau « normale ». Entre les couches B et D, il existe une zone C intermédiaire où les molécules d'eau sont plus ou moins ordonnées. La couche C ne semble exister que pour les solvants bien structurés par liaison hydrogène comme l'eau et les alcools.

Le nombre des molécules d'eau dans les couches A et B est encore mal connu et sa détermination constitue encore un « challenge ». De nombreuses méthodes d'estimation des nombres de solvation sont utilisées. Parmi elles, citons la spectroscopie RMN et les mesures de propriétés de transport telles que les conductivités ioniques, mobilités, viscosité. Une des difficultés majeures de cette détermination est le temps de résidence extrêmement faible de la molécule de solvant à la surface de l'ion. Il peut être suivant le cas bien inférieur à  $10^{-4}$  s qui est le temps nécessaire pour qu'en RMN un noyau apparaisse dans un environnement donné sous la forme d'un pic différent de celui donné par un autre noyau.

Il semble que le nombre de solvation primaire le plus couramment rencontré dans l'eau soit 6. Dans le bloc des éléments sp, c'est le cas de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ . Seul  $\text{Be}^{2+}$  présenterait le nombre de 4. Parmi les ions de transition  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  présenteraient le nombre de 6 tandis que pour  $\text{Pd}^{2+}$  et  $\text{Pt}^{2+}$  le nombre serait 2. Pour le thorium (actinide), le nombre serait 9.

## 4. L'eau solvant

L'eau est un solvant d'une importance exceptionnelle. Elle peut être considérée sans l'ombre d'un doute comme le solvant le plus important et ceci à de multiples points de vue. Aussi n'est-il pas étonnant que la chimie en solution aqueuse soit la chimie en solution dont l'étude est la plus approfondie.

Sans décrire toutes ses propriétés physico-chimiques, rappelons seulement que l'eau liquide est constituée d'amas de molécules liées par des liaisons hydrogène en équilibre avec des molécules d'eau libres (théorie des amas oscillants). On s'accorde pour attribuer ses propriétés solvantes :

- à son aptitude à donner des liaisons hydrogène ;
- à la valeur élevée de son moment dipolaire ;
- à son pouvoir dissociant lié à sa permittivité relative élevée.

### 4.1. Aptitude à donner des liaisons hydrogène

L'aptitude que possède l'eau à donner des liaisons hydrogène lui permet de dissoudre des composés covalents possédant des groupements hydroxyle, amino, c'est-à-dire des groupes possédant des atomes électronégatifs de faibles volumes.

### 4.2. Valeur élevée du moment dipolaire

Le moment dipolaire  $\mu$  de l'eau est élevé :  $\mu = 1,87 \text{ D}$  (D : debye) ( $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ ). Dans la molécule d'eau l'atome d'oxygène occupe sensiblement le centre d'un tétraèdre avec les deux liaisons OH dirigées vers deux sommets (angle voisin de  $108^\circ$ ). L'oxygène est également porteur de deux doublets électroniques dont les orbitales pointent vers les deux autres sommets. Étant donné les électronégativités respectives de l'oxygène et de l'hydrogène,

les centres de gravité des charges électriques négatives et positives ne coïncident pas (figure 2).

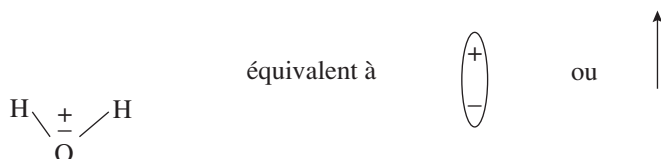


Figure 2 ■ Moment dipolaire de la molécule d'eau et représentations simplifiées.

+ centre de gravité des charges positives

– centre de gravité des charges négatives

Quelquefois, les molécules d'eau sont représentées par un simple vecteur, qui est le vecteur dipôle.

Du point de vue électrique, la molécule d'eau est donc assimilable à un dipôle électrique.

Un meilleur modèle de la molécule d'eau est celui d'un quadrupôle électrique avec deux charges électriques négatives proches de l'oxygène et deux charges positives proches des deux hydrogènes (figure 3).

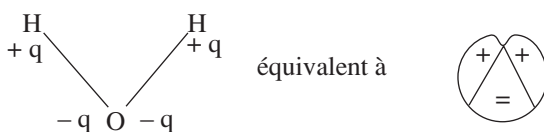
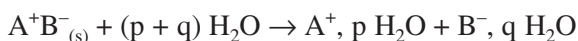


Figure 3 ■ La molécule d'eau quadrupôle électrique.

La propriété de dipole électrique (et *a fortiori* de quadrupôle) est intéressante d'un triple point de vue :

– lorsque la substance à dissoudre est un électrolyte ionophore, le dipole exerce une attraction électrostatique sur les liaisons de l'électrolyte entraînant sa dissolution. Le processus peut se schématiser comme il est représenté dans la figure 4 dans le cas du chlorure de sodium :

Le bilan peut se symboliser par l'équation :



où  $p$  et  $q$  sont les nombres de molécules d'eau solvatant les ions  $A^+$  et  $B^-$ . Les nombres  $p$  et  $q$  ne sont pas connus avec certitude car les ions sont entourés par plusieurs couches d'hydratation dont les propriétés et la composition diffèrent suivant la proximité de l'ion ;

– la propriété de dipole électrique de l'eau lui permet de solvater des molécules covalentes par établissement de forces du type Van der Waals, Keesom, Debye, London. La solvation de ces espèces neutres par l'eau est donc, comme

le phénomène précédent, d'origine purement électrostatique. C'est un phénomène physique ;

– par son moment dipolaire et aussi par son caractère ampholyte (voir chapitre 4), l'eau provoque l'ionisation de certains composés moléculaires révélant ainsi leur caractère d'électrolyte potentiel. Cet effet de solvolysse par l'eau est un processus chimique puisqu'il y a rupture d'une liaison covalente mais il est favorisé par le caractère dipolaire de l'eau.

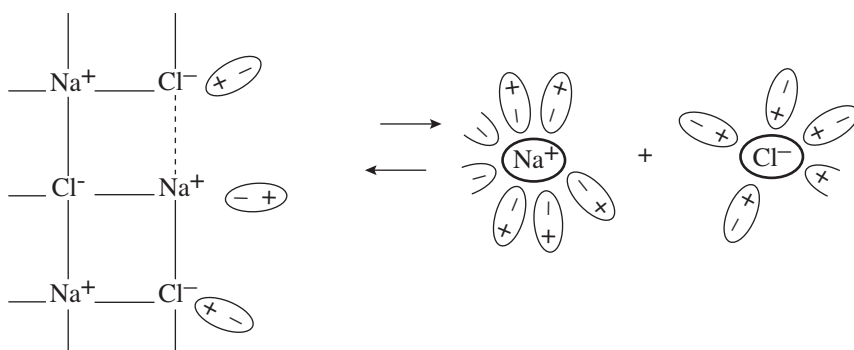


Figure 4 ■ Attraction électrostatique entre les ions de l'ionophore et le dipôle de l'eau : exemple du chlorure de sodium (les flèches entourant les ions représentent les molécules d'eau les solvantant – voir figure 2).

Le modèle quadrupolaire de l'eau est d'une grande importance théorique car il justifie certains procédés d'extrapolation qui ont permis d'accéder à plusieurs propriétés individuelles des ions en solution aqueuse. Il faut en effet savoir qu'un ion ne peut être introduit seul en solution. Il est toujours accompagné d'un ion de charge opposée pour respecter l'électroneutralité de la solution. En conséquence, dans le cadre de la thermodynamique classique, seules les propriétés de l'ensemble de l'électrolyte sont accessibles et non pas celles des ions seuls.

### 4.3. Pouvoir dissociant

L'eau possède une permittivité relative  $\epsilon_r$  (constante diélectrique) élevée. Rappelons que lorsqu'il y a formation de deux ions de charges opposées en solution, ceux-ci s'attirent en vertu de la force  $\vec{f}$  dont l'intensité  $f$  est donnée par la loi de Coulomb :

$$f = \frac{z_1 z_2 e^2}{d^2 \epsilon_r}$$

où  $z_1 e$  et  $z_2 e$  sont les charges des deux ions ( $e$  : charge élémentaire :  $1,60218 \cdot 10^{-19} \text{C}$ ,  $z_1$  et  $z_2$  leurs nombres de charge),  $d$  la distance qui les sépare et  $\epsilon_r$  la permittivité relative du milieu. Dans l'eau dont la permittivité relative  $\epsilon_r$  est élevée ( $\approx 80$  à  $25^\circ \text{C}$ ), la force d'attraction entre ions est faible. Les ions formés ne restent pas associés sous forme de paires d'ions<sup>1</sup>. L'agitation ther-

1. Sauf lorsqu'il s'agit d'ions polychargés en concentrations élevées. Dans ce cas, la formation de paires d'ions n'est plus négligeable.

mique suffit, dans ces conditions, à séparer les ions. Une paire d'ions peut être définie comme une entité dans laquelle les deux ions restent en regard l'un de l'autre et ne sont animés que par un seul mouvement aléatoire qui leur est commun au sein de la solution, alors que les ions isolés possèdent chacun un mouvement aléatoire propre.

## 5. *L'expression de la composition des solutions*

La composition d'une solution exprime la proportion relative du soluté et du solvant dans la solution. Autrefois, elle était appelée concentration du soluté. Cette appellation n'est plus correcte car le mot concentration possède un sens plus restreint (voir paragraphe 7).

## 6. *La quantité de substance*

La quantité de substance est le nombre de moles de substance contenues dans un échantillon. Son symbole est :  $n$ . L'unité SI (système international) est : mol. Ainsi une quantité de dichlore dans un échantillon s'écrit :  $n(\text{Cl}_2)$  mol (ou  $n_{\text{Cl}_2}$  mol).

## 7. *Les différentes expressions de la composition*

Nous ne citons ici que les plus usuelles.

### 7.1. *La composition en quantité de substance : composition molaire*

La composition en quantité de substance est le nombre de moles de soluté (quantité de substance) contenues dans un volume donné de la solution. Soit  $n_i$  la quantité de substance  $i$  contenue dans le volume  $V$  de solution. La concentration de  $i$  est :

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

Le symbole est  $c$ . En unité SI, elle s'exprime en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ . Pour des raisons pratiques, on utilise plutôt en analyse les  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  ou  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , ces deux unités étant identiques<sup>2</sup>. Une solution à  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  est souvent appelée solution *molaire*, dénotée solution 1 M. Ainsi le mot *molarité* est-il souvent utilisé à la place du mot concentration. Le symbole  $[i]$  est très fréquemment rencontré à la place de  $c_i$ .

2. Depuis la conférence générale des poids et mesures de 1964, le litre est identique au décimètre cube. Le terme litre n'est donc maintenant qu'un nom spécial du décimètre cube. Originellement, le litre était le volume occupé par 1 kg d'eau à 4 °C, c'est-à-dire 1 litre était égal à  $1,000028 \text{ dm}^3$ .

**Exercice**

On dissout 192,6 g de nitrate de potassium dans l'eau jusqu'à obtention d'un litre de solution. Calculer la concentration de la solution. (La masse molaire du nitrate de potassium est  $101 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$$C_{\text{KNO}_3} = 192,6/101 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$C_{\text{KNO}_3} = 1,906 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Soulignons le fait que  $V$  est le volume de la solution, c'est-à-dire de l'ensemble soluté-solvant une fois la solution à l'équilibre et non pas celui du solvant pur utilisé pour réaliser la solution. En d'autres termes,  $V$  est la somme des volumes occupés par le solvant et le soluté au sein de la solution, soit la somme de leurs volumes molaires partiels (voir chapitre 2).

**7.2. La molalité**

La molalité est le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant pur. Son symbole est  $m$ . Dans le système SI, elle s'exprime en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Soit la quantité  $n_i$  de soluté  $i$  dissoute dans la masse  $m_o$  de solvant<sup>3</sup>. La molalité  $m_i$  de  $i$  est :

$$m_i = \frac{n_i}{m_o} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

La molalité est peu utilisée en chimie analytique mais l'est beaucoup plus en chimie physique. Le grand avantage qu'elle présente sur la concentration réside dans le fait qu'elle est indépendante de la température. Pour des solutions aqueuses diluées, la molalité d'un soluté diffère peu de sa molarité. Ceci est d'autant plus vrai que les solutions sont plus diluées. Dans l'exemple ci-dessus, on calcule qu'à 25 °C

$$m_{\text{KNO}_3} = 2,004 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (1,906 mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{)}$$

Les valeurs numériques sont proches bien que la solution prise en exemple ne puisse pas être considérée comme diluée.

**7.3. La fraction molaire**

La fraction molaire est le rapport du nombre de moles de soluté et du nombre total de moles de la solution. Le symbole est  $x$ . C'est un nombre sans dimension. Soit une solution binaire. Si  $n_i$  est le nombre de moles de  $i$  et  $n_o$  celui du solvant, les fractions molaires du soluté et du solvant sont :

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_o}$$

$$\text{et } x_o = \frac{n_o}{n_i + n_o}$$

3. Malheureusement,  $m$  a ici deux significations : celle d'une masse pour le solvant ( $m_o$ ) et celle d'une molalité pour le soluté  $m_i$ . Le contexte permet aisément de lever l'ambiguïté.

Dans l'exemple ci-dessus, on calcule

$$x_{\text{KNO}_3} = 0,0348 \text{ et } x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9652$$

La valeur numérique  $x_{\text{KNO}_3}$  diffère considérablement de celles de  $C_{\text{KNO}_3}$  et  $m_{\text{KNO}_3}$

Il existe d'autres expressions de la composition. Citons la **normalité** qui reste encore très utilisée bien que son usage ne soit pas recommandé par l'IUPAC<sup>4</sup>. La normalité est inséparable de la notion d'équivalent en analyse titrimétrique. Elle sera introduite dans le chapitre consacré aux généralités sur les titrages.

## 8. *Le passage des fractions molaires aux molalités et aux molarités*

Le passage d'une unité à l'autre n'est pas immédiat. Il fait intervenir la densité de la solution. Le calcul permettant de réaliser les conversions souligne bien le fait que dans la molarité d'un soluté intervient le volume total de la solution alors que, dans sa molalité, c'est la masse de solvant pur qui entre en ligne de compte.

Soit une solution contenant  $n_0$  moles de solvant,  $n_A$ ,  $n_B$ , etc. moles de solutés A, B, etc. Intéressons-nous au soluté A :

- La fraction molaire de A est par définition :

$$x_A = \frac{n_A}{\sum n_i} \quad \text{avec } \sum n_i = n_0 + n_A + n_B + \dots \quad (1)$$

- La concentration de A est par définition :

$$C_A = \frac{n_A}{V} \quad (2)$$

où V est le volume de la solution. Cherchons à exprimer  $C_A$  en fonction de  $x_A$ . La masse de la solution  $\sum n_i M_i$  (grammes) est :

$$\sum n_i M_i = n_0 M_0 + n_A M_A + n_B M_B + \dots$$

où  $M_0$ ,  $M_A$ ,  $M_B$ , etc. sont les masses molaires ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) du solvant, des solutés A, B, ... Le volume V de la solution est :

$$V = \frac{\sum n_i M_i}{\rho \cdot 1000} \quad (3)$$

où  $\rho$  est la masse volumique de la solution ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Le facteur 1000 permet d'exprimer le volume V en litres. On déduit immédiatement de (1) (2) et (3) :

$$C_A = \frac{1000}{\sum n_i M_i} \rho n_A \quad (4)$$

4. IUPAC : Union internationale pour la chimie pure et appliquée.

$$C_A = \frac{1000\rho \sum n_i}{\sum n_i M_i} x_A \quad (5)$$

Il est évident qu'en toute rigueur il n'y a pas proportionnalité entre  $C_A$  et  $x_A$  puisque  $\sum n$  et  $\sum nM$  varient avec  $x_A$ . Cependant, elle apparaît lorsque la solution est suffisamment diluée. En effet, dans ces conditions :

$$\begin{aligned} & \sum n_i \cong n_O \\ \text{et} & \sum n_i M_i \cong n_O M_O \\ \text{d'où} & C_A = \frac{1000\rho}{M_O} x_A \end{aligned} \quad (6)$$

où  $\rho$  est alors la masse volumique du solvant pur puisque la solution est diluée. En particulier pour l'eau à température usuelle :

$$\rho \cong 1$$

$$C_A = \frac{1000}{M_O} x_A \quad (7) \text{ (eau – température usuelle)}$$

- La molalité de A est par définition :

$$m_A = \frac{n_A 1000}{n_O M_O} \quad (8)$$

Le facteur 1000 est introduit puisque  $M_O$  est exprimée en grammes et puisque  $m_A$  s'exprime en nombre de moles par kilogramme de solvant. En reportant (1) dans (8) :

$$m_A = \frac{\sum n_i 1000}{n_O M_O} x_A \quad (9)$$

Là encore, il n'y a pas proportionnalité entre  $m_A$  et  $x_A$ . Cependant, elle apparaît en solution diluée puisqu'alors :

$$\begin{aligned} & \sum n_i = n_O \\ \text{d'où} & m_A = \frac{1000}{M_O} x_A \end{aligned} \quad (10)$$

Les relations (5) et (9) permettent de convertir les fractions molaires en concentrations et en molalités. La relation entre la molalité et la concentration molaire s'obtient en éliminant  $x_A$  entre les expressions (5) et (9). Il vient :

$$\frac{m_A}{C_A} = \frac{\sum n_i M_i}{\rho n_O M_O} \quad (11)$$

La relation (11) montre clairement que puisqu'en solution aqueuse diluée :

$$\begin{aligned} \rho & \rightarrow 1 & \text{et} & \quad \sum n_i M_i \rightarrow n_O M_O \\ & & & m_A \cong C_A \end{aligned}$$

En bref, ce n'est qu'en solution suffisamment diluée aqueuse que les valeurs numériques de la molalité et de la molarité d'un soluté sont égales et qu'elles sont proportionnelles à la fraction molaire.



# 2

## *Rappels de thermodynamique chimique*

Les raisonnements de la chimie analytique générale font souvent appel au concept de l'état d'équilibre d'un système. Par exemple, de nombreuses réactions chimiques sont mises en œuvre à des fins analytiques. Les conclusions qui sont tirées de ces expériences ne peuvent l'être aisément que lorsque les réactions ont atteint leur terme naturel, c'est-à-dire l'état d'équilibre. Le concept d'équilibre est indissociable de celui d'enthalpie libre d'un système et de sa variation au cours du processus mis en œuvre. À son tour, le concept d'enthalpie libre découle « en ligne droite » du deuxième principe de la thermodynamique, dont il constitue une forme particulièrement aisée à mettre en application par le chimiste, tout au moins dans certaines conditions bien précises. C'est la raison pour laquelle il nous paraît intéressant de rappeler ici quelques conclusions générales issues de la thermodynamique. Le lien entre thermodynamique et chimie analytique n'apparaît probablement nulle part ailleurs aussi nettement que dans l'interprétation du fonctionnement des cellules électrochimiques avec pour conséquence la justification de l'équation de Nernst. Nous nous attardons quelque peu sur celles-ci étant donné leur importance lors de l'interprétation des phénomènes redox.

### **1. *Le potentiel chimique***

► **Le potentiel chimique  $\mu_i$  de toute substance s'exprime en fonction de son activité  $a_i$  par la relation :**

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1)$$

$\mu_i^\circ$  est le potentiel chimique de la substance dans l'état *standard* (en abrégé, le potentiel chimique standard). La définition d'un état standard est donnée plus loin. C'est une constante caractéristique de la substance à une température donnée (pour les solutions, elle dépend aussi, mais très peu, de la pression du système).  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue de la substance,  $a_i$  son activité dans les conditions expérimentales (l'état thermodynamique) où elle se situe. Dans ces rappels, il suffit de savoir que l'activité est une sorte de concentration effective et, qu'en solution, la valeur numérique de l'activité d'un soluté tend

vers celle de sa concentration lorsque celle-ci devient de plus en plus faible. La différence entre activité et concentration est beaucoup plus marquée pour les ions que pour les composés non chargés. L'activité est un nombre sans dimension. On note que lorsque l'activité est égale à l'unité le potentiel chimique de la substance est égal à son potentiel chimique standard (voir chapitre 3 les compléments sur la notion d'activité).

► Le potentiel chimique est une grandeur molaire. C'est une grandeur intensive. Sa valeur ne dépend pas de la masse de substance dans l'échantillon, puisque par définition une grandeur molaire se rapporte à une mole. Le potentiel chimique  $\mu_i$  s'appelle aussi l'enthalpie libre molaire partielle  $\bar{G}_i$  de l'espèce  $i$  dans le milieu soit :

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

► Concernant la signification physique profonde du potentiel chimique, il peut être qualifié comme l'a fait G. N. Lewis<sup>1</sup> de « *escaping tendency* » : tendance de la substance à quitter son état thermodynamique présent par un processus physique ou chimique. Un exemple simple, pris dans le domaine des processus purement physiques, est fourni par le partage d'un soluté  $i$  entre deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  non miscibles. À l'instant initial, supposons que l'ensemble du soluté soit présent dans la seule phase  $\alpha$ . Il y possède le potentiel chimique  $\mu_{i\alpha}$  tandis que  $\mu_{i\beta} = 0$ , soit :

$$\mu_{i\alpha} \neq \mu_{i\beta}$$

et

$$\mu_{i\alpha} > \mu_{i\beta}$$

instant initial

En agitant les deux phases (ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse des échanges), une partie du soluté passe spontanément dans la phase  $\beta$ . Il arrive un moment où la concentration du soluté  $i$  dans chacune des phases ne varie plus. On dit que l'équilibre est atteint. D'une façon très générale, la condition d'équilibre peut être formalisée en termes de potentiels chimiques. Dans le cas présent, les potentiels chimiques de  $i$  dans chacune des deux phases se sont modifiés depuis l'instant initial du fait du passage du soluté de l'une à l'autre. Les potentiels chimiques sont devenus tels que l'on ait à l'équilibre :

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}$$

Le partage s'est produit spontanément parce qu'initialement il y avait inégalité des potentiels chimiques. Une différence de potentiel chimique est tout à fait analogue à une différence de potentiel électrique. Les électrons circulent entre deux points d'un circuit parce qu'il règne entre eux une différence de potentiel électrique. De même, il y a réaction chimique lorsqu'une combinaison linéaire bien définie des potentiels chimiques des réactifs et produits d'une réaction chimique est différente de zéro (voir paragraphe 3).

► Pour une solution contenant  $n$  constituants (dont le solvant) l'enthalpie libre de l'ensemble du système chimique (solutés plus solvant) est donnée par la relation :

$$G_{\text{syst}} = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots n_i\mu_i + \dots n_n\mu_n \quad (2)$$

$$\text{ou } G_{\text{syst}} = \sum_i n_i\mu_i$$

1. Gilbert Newton Lewis : physicien et chimiste américain (1875-1946) surtout connu pour ses travaux sur la covalence et pour sa définition des acides et des bases.

où les  $n_i$  sont les nombres de moles des différents constituants. Dans une solution binaire où il n'y a que le soluté et le solvant, l'enthalpie libre du système (la solution) s'écrit :

$$G_{\text{syst}} = n_0\mu_0 + n_1\mu_1$$

où l'indice zéro se réfère souvent dans la littérature au solvant. Au contraire des potentiels chimiques, l'enthalpie libre d'un système  $G_{\text{syst}}$  est une grandeur extensive. Elle dépend à l'évidence du nombre de moles des différents constituants.

► Les potentiels chimiques ou enthalpies libres molaires partielles sont définies par l'expression :

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G_{\text{syst}}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j (i \neq j)} \quad (3)$$

Le potentiel chimique est la dérivée partielle de l'enthalpie libre de l'ensemble du système par rapport au nombre de moles de l'espèce  $i$ , les autres variables, température, pression et nombre de moles des autres espèces, étant constantes. Il est la variation de l'enthalpie libre de l'ensemble du système lorsque l'on fait varier d'une quantité infime le nombre de moles de l'espèce  $i$ , les autres variables définissant l'état thermodynamique du système chimique,  $T$ ,  $P$  et  $n_j$  étant constantes. Le plus souvent, les grandeurs molaires partielles (dont les potentiels chimiques) varient avec la composition du système. Un exemple familier analogue est fourni par le volume d'un mélange méthanol/eau. Le volume total  $V_{\text{syst}}$  de la solution est donné par la relation :

$$V_{\text{syst}} = n_{\text{eau}} \bar{V}_{\text{eau}} + n_{\text{meth}} \bar{V}_{\text{meth}}$$

où  $\bar{V}_{\text{eau}}$  et  $\bar{V}_{\text{meth}}$  sont les volumes molaires partiels (analogues aux enthalpies molaires partielles  $\bar{G}_i$ ). Ils sont définis par les relations :

$$\bar{V}_{\text{eau}} = \left( \frac{\partial V_{\text{syst}}}{\partial n_{\text{eau}}} \right)_{T,P,n_{\text{meth}}} \quad \text{et} \quad \bar{V}_{\text{meth}} = \left( \frac{\partial V_{\text{syst}}}{\partial n_{\text{meth}}} \right)_{T,P,n_{\text{eau}}}$$

Il est bien connu que  $\bar{V}_{\text{eau}}$  et  $\bar{V}_{\text{meth}}$  varient avec la composition du mélange. Ainsi, lorsque le pourcentage en masses du méthanol est de 40 %,  $\bar{V}_{\text{meth}} = 39,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\bar{V}_{\text{eau}} = 17,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Pour un titre de 60 %,  $\bar{V}_{\text{meth}} = 39,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\bar{V}_{\text{eau}} = 16,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (volumes molaires des constituants purs  $\bar{V}_{\text{meth}} = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\bar{V}_{\text{eau}} = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $T = 298,15 \text{ K}$  et  $P = 1 \text{ bar}$ ).

Dans certains cas qui constituent plutôt des exceptions, les grandeurs molaires partielles sont indépendantes de la composition du système. Elles sont alors purement et simplement égales aux grandeurs molaires du composé pur.

► Les valeurs absolues de certaines grandeurs partielles sont accessibles expérimentalement. C'est le cas des volumes. D'autres ne le sont pas. C'est le cas des enthalpies, entropies et enthalpies libres molaires partielles. Par contre, leurs variations le sont (voir paragraphe 2).

## 2. *Variation d'enthalpie libre d'un système $\Delta G_{\text{syst}}$ accompagnant un processus et travail fourni par celui-ci*

Soit un système où se déroule le processus étudié et soit aussi son environnement (extérieur). Seul est envisagé ici un système clos. Il n'échange avec l'extérieur que du travail et de la chaleur mais pas de matière. Lorsque les trois conditions expérimentales suivantes sont vérifiées :

- 1) à la fin du processus la température du système  $T_f$  est la même que sa température initiale  $T_i$  et est de surcroît égale à la température  $T_{\text{ext}}$  de l'environnement maintenue constante au cours de la transformation, soit :

$$T_i = T_f = T_{\text{ext}}$$

- 2) mis à part le système étudié, le seul autre système à avoir subi un changement de volume à la fin du processus est l'extérieur dont la pression  $P_{\text{ext}}$  a été maintenue constante (par exemple : pression d'un fluide tel que l'atmosphère) ;
- 3) au début et à la fin de la transformation, la pression  $P$  du système est égale à  $P_{\text{ext}}$ ,

les propriétés de la fonction enthalpie libre ont pour conséquence que le travail utile maximal  $W'$  que peut fournir le système au cours du processus est égal à sa diminution d'enthalpie libre  $\Delta G_{\text{syst}}$  :

$$W'_{\text{max}} = \Delta G_{\text{syst}} \text{ (réversibilité)}$$

avec :

$$\Delta G_{\text{syst}} = G_{\text{syst.f}} - G_{\text{syst.i}}$$

On note que puisqu'il s'agit d'une diminution :  $\Delta G_{\text{syst}} < 0$

Le travail fourni par le système est bien négatif en accord avec les conventions des thermochimistes. Une autre façon d'énoncer ce résultat, strictement équivalente à la précédente, est de dire que, lors d'un processus spontané, il y a diminution d'enthalpie libre du système et que seuls les processus spontanés peuvent fournir du travail.

Le travail utile est maximal lorsque le processus qui lui donne naissance est réversible sinon :

$$|W'| < |\Delta G_{\text{syst}}| \quad \text{(irréversibilité)}$$

Le travail utile peut être n'importe quel type de travail fourni par le système autre que le mécanique (le travail mécanique fait varier le volume de l'extérieur et est égal à  $(-P_{\text{ext}} \Delta V_{\text{syst}})$  au cours du processus). Un exemple important de travail utile est le travail électrique que l'on peut récupérer à l'aide d'une pile (voir paragraphe 8).

Les conditions de réversibilité, quant à elles, sont approchées lorsque le processus se déroule extrêmement lentement. Là encore, une cellule électrochimique est un dispositif très intéressant car elle permet de s'approcher aisément de la réversibilité.