

## Avant-propos

Cet ouvrage de thermodynamique chimique approfondie s'adresse aux étudiants des écoles d'ingénieurs et de master dans les disciplines de la chimie, la chimie-physique, le génie des procédés, les matériaux, etc., ainsi qu'aux doctorants des mêmes groupes de disciplines. Il sera également utile aux chercheurs en laboratoire de recherche fondamentale ou appliquée confrontés à des questions de thermodynamique au cours de leurs travaux.

Ces publics ont déjà suivi, au cours de leur licence ou en classes préparatoires, des cours de thermodynamique générale et de thermodynamique chimique, communs le plus souvent à tous les étudiants en sciences. Cet enseignement leur a certes apporté les éléments fondamentaux macroscopiques, mais les phases traitées étaient le plus souvent fluides avec des comportements parfaits. Les effets de surface, la présence d'un champ électrique, les phases réelles, l'aspect microscopique de la modélisation, entre autres aspects, sont peu ou pas abordés dans cette première étape de l'apprentissage de la thermodynamique chimique.

Cet ouvrage fait partie d'une série de volumes. Positionné entre un ouvrage d'initiation et un ouvrage de recherche, il apporte un approfondissement de la thermodynamique chimique nécessaire aux différentes disciplines relatives aux sciences chimiques ou des matériaux. Il permet aux étudiants d'aborder la lecture de publications spécialisées. Il constitue une série d'ouvrages de référence abordant l'ensemble des notions et des méthodes. Il prend en compte les deux échelles de modélisation : microscopique par la thermodynamique statistique et macroscopique et les relie entre elles à chaque étape. Ces modèles sont ensuite utilisés lors de l'étude des phases solides, liquides ou gazeuses, pures ou à plusieurs constituants.

Les différents thèmes de cette série aborderont les sujets suivants :

- outils de la modélisation macroscopique et microscopique d'une phase. Application aux gaz ;
- modélisation des phases liquides ;
- modélisation des phases solides ;
- équilibres chimiques ;
- transformations de phases ;
- électrolytes et thermodynamique électrochimique ;
- thermodynamique des surfaces, des systèmes capillaires et des phases de petites dimensions.

En fin de chaque ouvrage des annexes présentent des méthodes générales utilisées dans le texte, des rappels et des compléments.

Cette série doit beaucoup aux réactions, remarques, questions de tous mes élèves de l'Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne qui ont « subi » mes enseignements de thermodynamique pendant de nombreuses années. Qu'ils reçoivent ici mes remerciements et l'expression de ma reconnaissance pour leur attitude stimulante. Il est aussi le fruit de nombreuses discussions avec mes collègues enseignant la thermodynamique dans les plus grands établissements, notamment à travers le groupe *Thermodic* animé par Marc Onillion. Qu'ils soient tous remerciés de leurs apports et de leur convivialité.

Ce sixième livre comprend deux parties ; l'une consacrée aux équilibres ioniques et l'autre à la thermodynamique électrochimique.

Dans la première partie sont développés les notions de dissociation des électrolytes et les phénomènes de solvatation dans les différents types de solvants aqueux et non aqueux. Ensuite les différentes familles d'équilibres ioniques sont étudiées, en abordant successivement les équilibres acido-basiques, les équilibres de formation des complexes, les réactions rédox et les équilibres de précipitation. Dans chaque cas sont étudiés les phénomènes en milieu aqueux et non aqueux. Les électrolytes solides sont également abordés.

La deuxième partie est consacrée à la thermodynamique électrochimique avec l'intervention de charges dans des champs électriques. Une approche générale permet de définir les grandeurs électrochimiques, telle que le potentiel électrochimique d'une espèce, l'enthalpie libre électrochimique d'un système, etc. Ensuite deux types de

systèmes électrochimiques sont étudiés. D'abord les électrodes avec les réactions correspondantes pour les différents types et ensuite les cellules galvaniques. Des applications des mesures sur les cellules galvaniques pour la détermination de différentes grandeurs thermodynamiques sont décrites.

Cette deuxième partie se termine enfin par l'étude des diagrammes potentiel-pH et leur généralisation en diagrammes potentiel-pX, dans les milieux aqueux ou non aqueux.