

Table des matières

| | |
|--|----|
| Avant-propos | 13 |
| PREMIÈRE PARTIE. EQUILIBRES IONIQUES | 17 |
| Chapitre 1. Dissociation des électrolytes en solution | 19 |
| 1.1. Electrolytes forts, électrolytes faibles | 19 |
| 1.1.1. La dissolution | 19 |
| 1.1.2. La solvolyse | 20 |
| 1.1.3. La fusion | 20 |
| 1.2. Concentration moyenne et coefficient d'activité moyen des ions | 21 |
| 1.3. Coefficient de dissociation d'un électrolyte faible | 22 |
| 1.4. Conduction du courant électrique par les électrolytes | 24 |
| 1.4.1. Nombres de transport et conductivité électrique d'un électrolyte | 25 |
| 1.4.2. Conductivité équivalente et conductivité équivalente limite d'un électrolyte | 26 |
| 1.4.3. Mobilité ionique. | 27 |
| 1.4.4. Relation entre conductivité équivalente et mobilités. Loi de Kohlrausch | 29 |
| 1.4.5. Coefficient de dissociation apparent et conductivités équivalentes | 31 |
| 1.4.6. Variations des conductivités équivalentes avec les concentrations | 32 |
| 1.5. Détermination des coefficients de dissociation | 36 |
| 1.5.1. Détermination du coefficient de dissociation par la méthode cryométrique | 36 |

| | |
|---|-----------|
| 1.5.2. Détermination du coefficient de dissociation à partir des conductivités | 37 |
| 1.6. Détermination du nombre d'ions produits par la dissociation | 38 |
| 1.6.1. Utilisation de la conductivité molaire limite | 38 |
| 1.6.2. Utilisation de la cryométrie | 39 |
| 1.7. Grandeurs thermodynamiques relatives aux ions. | 42 |
| 1.7.1. L'enthalpie libre standard molaire de formation d'un ion | 42 |
| 1.7.2. Enthalpie standard de formation des ions | 44 |
| 1.7.3. Entropie absolue standard molaire d'un ion | 44 |
| 1.7.4. Détermination de l'activité moyenne d'un électrolyte faible à partir de l'équilibre de dissociation | 45 |
| Chapitre 2. Solvants et solvation. | 47 |
| 2.1. Les solvants. | 47 |
| 2.2. Solvation et structure de l'ion solvaté | 49 |
| 2.3. Thermodynamique de la solvation | 51 |
| 2.3.1. Grandeurs thermodynamiques de solvation | 52 |
| 2.3.2. Energie libre de solvation. Modèle de Born | 53 |
| 2.4. Transfert d'un soluté d'un solvant dans un autre. | 59 |
| 2.5. Coefficient d'activité de transfert moyen de solvation d'un électrolyte | 63 |
| 2.6. Détermination expérimentale du coefficient d'activité de transfert de solvation | 64 |
| 2.6.1. Détermination du coefficient d'activité d'un soluté moléculaire | 64 |
| 2.6.2. Détermination du coefficient d'activité de transfert moyen d'un électrolyte fort | 66 |
| 2.6.3. Evaluation du coefficient d'activité de transfert individuel d'un ion. | 66 |
| 2.7. Relation entre les constantes d'un même équilibre effectué dans deux solvants différents | 69 |
| 2.7.1. Relation générale du changement de solvant sur une constante d'équilibre | 70 |
| 2.7.2. Influence de la constante diélectrique du solvant sur la constante d'équilibre d'une réaction ionique | 71 |
| Chapitre 3. Equilibres acido-basiques | 75 |
| 3.1. Définition des acides et des bases et réactions acido-basiques | 76 |
| 3.2. Produit ionique d'un solvant amphiprotique | 77 |
| 3.3. Forces relatives des acides et des bases | 78 |

| | |
|---|-----|
| 3.3.1. Définition de la constante d'acidité d'un acide | 78 |
| 3.3.2. Activité protonique dans un solvant | 81 |
| 3.4. Sens des réactions acide-base, domaines de prédominance | 83 |
| 3.5. L'effet nivelant d'un solvant | 85 |
| 3.6. Modélisation de la force d'un acide | 89 |
| 3.6.1. Le modèle de la force d'un acide | 89 |
| 3.6.2. Comparaison du comportement d'un acide dans deux solvants | 91 |
| 3.6.3. Construction des zones d'activité des solvants | 94 |
| 3.7. Les fonctions d'acidité, échelles d'acidité | 97 |
| 3.8. Applications de la fonction acidité | 102 |
| 3.8.1. Mesure du pKa d'un indicateur | 102 |
| 3.8.2. Mesure de produits ioniques de solvant | 103 |
| 3.9. Acidité dans les solvants moléculaires non protonés | 104 |
| 3.10. Protolyse dans les solvants ioniques (sels fondus) | 105 |
| 3.11. Autres échanges ioniques en solution | 106 |
| 3.11.1. L'ionoscopie | 106 |
| 3.11.2. L'acidité dans les sels fondus : définition de Lux et Flood | 107 |
| 3.12. Solvoacidité et solvobasicité de Franklin et Gutmann | 109 |
| 3.12.1. Définition de la solvoacidité | 109 |
| 3.12.2. Solvoacidité dans les solvants moléculaires | 109 |
| 3.12.3. Solvoacidité dans les sels fondus | 111 |
| 3.13. Acidité au sens de Lewis | 112 |

Chapitre 4. Complexations et équilibres rédox. 113

| | |
|---|-----|
| 4.1. Réactions de complexation | 113 |
| 4.1.1. Stabilité des complexes | 113 |
| 4.1.2. Compétition entre deux ligands sur un même accepteur | 118 |
| 4.1.3. Méthodes d'étude des complexes parfaits | 119 |
| 4.1.4. Méthodes d'étude des complexes imparfaits | 122 |
| 4.1.5. Etude des complexes successifs | 126 |
| 4.2. Réactions d'oxydoréduction | 128 |
| 4.2.1. Electronégativité, échelles des électronégativités | 128 |
| 4.2.2. Degrés d'oxydation | 135 |
| 4.2.3. Définition des réactions d'oxydoréduction | 138 |
| 4.2.4. Les deux familles de réactions d'oxydoréduction | 139 |
| 4.2.5. Dismutation-antidismutation | 140 |
| 4.2.6. Réactions d'oxydoréduction. Calcul des nombres stœchiométriques | 141 |
| 4.2.7. Notion de couple rédox | 142 |

| | |
|--|----------------|
| Chapitre 5. Réactions et équilibres de précipitation | 145 |
| 5.1. Solubilité des électrolytes dans l'eau. Produit de solubilité. | 145 |
| 5.2. Influence de la formation d'un complexe sur la solubilité d'un sel . . . | 146 |
| 5.3. Application du produit de solubilité à la détermination de la constante de stabilité d'ions complexes. | 147 |
| 5.4. Solution à plusieurs électrolytes en équilibre avec des phases solides pures | 148 |
| 5.4.1. Action d'un sel à ions non communs sur la solubilité d'un sel. | 149 |
| 5.4.2. Action d'un sel avec un ion commun sur la solubilité d'un sel. | 150 |
| 5.4.3. Diagramme de phases de cristallisation d'un mélange de deux sels en solution | 151 |
| 5.4.4. Formation de sels doubles ou de combinaisons chimiques à l'état solide | 152 |
| 5.4.5. Systèmes quaternaires réciproques. Diagrammes carrés | 154 |
| 5.5. Solution aqueuse électrolytique et solution solide | 156 |
| 5.5.1. Equilibre thermodynamique entre une solution ionique liquide et une solution solide. | 156 |
| 5.5.2. Produit de solubilité d'une solution solide | 159 |
| 5.6. Solubilité et pH | 164 |
| 5.6.1. Solubilité et pH | 165 |
| 5.6.2. Solubilité des oxydes dans les hydroxydes alcalins fondus | 166 |
| 5.6.3. Solubilité dans les oxoacides et oxobases. | 166 |
| 5.7. Le calcul des équilibres en solutions ioniques | 167 |
| DEUXIÈME PARTIE. THERMODYNAMIQUE ÉLECTROCHIMIQUE. | 173 |
| Chapitre 6. Thermodynamique de l'électrode. | 175 |
| 6.1. Les systèmes électrochimiques | 175 |
| 6.1.1. Le système électrochimique. | 175 |
| 6.1.2. Fonctions d'état électrochimiques | 176 |
| 6.1.3. Potentiel électrochimique | 177 |
| 6.1.4. Relation de Gibbs-Duhem pour les systèmes électrochimiques | 179 |
| 6.1.5. Système chimique associé à un système électrochimique | 180 |
| 6.1.6. Conditions générales d'équilibre d'un système électrochimique | 181 |
| 6.2. L'électrode | 183 |
| 6.2.1. Définition et réaction de l'électrode | 183 |

| | |
|--|------------|
| 6.2.2. Equilibre d'une électrode métallique isolée. Tension d'électrode absolue | 184 |
| 6.2.3. Tension relative d'une électrode métallique. Relation de Nernst | 184 |
| 6.2.4. Enthalpie libre chimique et électrochimique de la réaction d'électrode | 187 |
| 6.2.5. Influence du pH sur la tension d'électrode | 188 |
| 6.2.6. Influence du solvant et des espèces dissoutes sur la tension d'électrode | 190 |
| 6.2.7. Influence de la température sur les potentiels normaux. | 192 |
| 6.3. Les différents types d'électrodes | 193 |
| 6.3.1. Electrodes rédox. | 193 |
| 6.3.2. Electrodes métalliques | 198 |
| 6.3.3. Electrodes à gaz | 200 |
| 6.4. Equilibre de deux conducteurs ioniques en contact | 202 |
| 6.4.1. Potentiel de jonction avec membrane semi-perméable | 202 |
| 6.4.2. Potentiel de jonction de deux électrolytes avec membrane perméable | 202 |
| 6.5. Applications de la relation de Nernst à l'étude de diverses réactions | 205 |
| 6.5.1. Prévision des réactions rédox | 205 |
| 6.5.2. Relations entre les tensions rédox des différents systèmes d'un même élément. | 206 |
| 6.5.3. Prévision des réactions de dismutation et d'antidismutation. | 210 |
| 6.5.4. Catalyse rédox. | 211 |
| 6.6. Potentiel rédox en solvant non aqueux | 211 |
| 6.6.1. Echelle de potentiel rédox en milieu non aqueux | 211 |
| 6.6.2. Oxydation et réduction du solvant | 214 |
| 6.6.3. Influence du solvant sur les systèmes rédox en solvant non aqueux. | 215 |
| Chapitre 7. Thermodynamique des cellules électrochimiques | 217 |
| 7.1. Chaînes électrochimiques. Piles et électrolyseurs | 217 |
| 7.2. Tension électrique d'une cellule électrochimique | 218 |
| 7.3. Réaction de cellule | 220 |
| 7.4. Influence de la température sur la tension de cellule. Formule de Gibbs-Helmholtz. | 221 |
| 7.5. Influence des activités sur la tension de cellule. | 222 |
| 7.6. Dissymétrie des cellules, cellules chimiques et cellules de concentration. | 223 |
| 7.7. Applications à la thermodynamique des cellules électrochimiques | 224 |

| | |
|---|------------|
| 7.7.1. Détermination des potentiels standards de piles | 224 |
| 7.7.2. Détermination de la constante de dissociation d'un électrolyte faible à partir du potentiel d'une pile | 226 |
| 7.7.3. Mesure de l'activité d'un constituant dans un électrolyte fort | 228 |
| 7.7.4. Influence de formation des complexes sur le potentiel rédox | 231 |
| 7.7.5. Méthodes d'études électrochimiques des complexes | 233 |
| 7.7.6. Détermination du produit ionique d'un solvant | 240 |
| 7.7.7. Détermination d'un produit de solubilité | 242 |
| 7.7.8. Détermination des enthalpies, entropies et enthalpies libres de réaction | 243 |
| 7.7.9. Détermination des enthalpies libres standards des ions | 243 |
| 7.7.10. Détermination des entropies standards des ions | 244 |
| 7.7.11. Mesure de l'activité d'un constituant d'une solution conductrice non ionique (solution métallique) | 245 |
| 7.7.12. Mesure du coefficient d'activité de transfert d'un électrolyte fort | 247 |
| 7.7.13. Evaluation du coefficient d'activité de transport individuel d'un ion. | 248 |
| Chapitre 8. Diagrammes potentiel-acidité | 251 |
| 8.1. Conventions | 251 |
| 8.1.1. Conventions de tracé | 251 |
| 8.1.2. Equations de frontières. | 252 |
| 8.2. Intersections de lignes du diagramme | 255 |
| 8.2.1. Disposition relative des lignes au voisinage d'un point triple | 255 |
| 8.2.2. Allure des lignes d'équiconcentration au voisinage d'un point triple. | 256 |
| 8.3. Tracé d'un diagramme : exemple du cuivre. | 261 |
| 8.3.1. Etape 1 : liste des espèces et données thermodynamiques | 261 |
| 8.3.2. Etape 2 : choix des formes hydratées | 262 |
| 8.3.3. Etape 3 : étude par degrés d'oxydation des réactions acide-base. Construction du diagramme de situation | 262 |
| 8.3.4. Etape 4 : élimination des espèces instables par dismutation | 264 |
| 8.3.5. Etape 5 : tracé du diagramme e-pH | 266 |
| 8.4. Diagramme de l'eau superposé au diagramme d'un élément. | 267 |
| 8.5. Immunité, corrosion, passivation | 268 |
| 8.6. Diagrammes potentiel-pX (e-pX) | 269 |
| 8.7. Diagrammes potentiel-acidité dans un sel fondu | 270 |

| | |
|--|------------|
| Annexe A.1. Activités dans les solutions ioniques | 273 |
| Notations et symboles | 281 |
| Bibliographie | 287 |
| Index | 289 |