

SÉRIE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE APPROFONDIE



Volume 6

Equilibres ioniques et électrochimiques

Michel Soustelle

ISTE
editions

La série *Thermodynamique chimique approfondie* présente l'ensemble des thèmes de la thermodynamique utiles à la chimie, aux matériaux, à l'électrochimie, aux phénomènes de surface et au génie des procédés.

Ce sixième volume comprend deux parties. La première est consacrée à l'étude des équilibres ioniques dans l'eau ou dans des solvants non aqueux. Sont ainsi successivement examinés la dissociation des électrolytes, les solvants et la solvation, les équilibres acido-basiques, la formation des complexes, les équilibres rédox et les problèmes de précipitation.

La deuxième partie traite de la thermodynamique électrochimique, avec l'étude de deux ensembles : les électrodes et les cellules électrochimiques. L'ouvrage se termine par l'étude des diagrammes potentiel-pH et de leur généralisation en milieu aqueux ou non aqueux.

L'auteur

Conseiller scientifique auprès de groupes industriels, Michel Soustelle, ingénieur INPG, agrégé de chimie, docteur ès sciences, est professeur émérite de l'Ecole des mines de Saint-Etienne.

Table des matières

Avant-propos	13
PREMIÈRE PARTIE. EQUILIBRES IONIQUES	17
Chapitre 1. Dissociation des électrolytes en solution	19
1.1. Électrolytes forts, électrolytes faibles	19
1.1.1. La dissolution	19
1.1.2. La solvololyse	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. Electronegativité, 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

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. Prévion des réactions rédox.	205
6.5.2. Relations entre les tensions rédox des différents systèmes d'un même élément.	206
6.5.3. Prévion 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. Chaines 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