

Avant-Propos

Les futurs ingénieurs à qui ce livre s'adresse en priorité commenceront à exercer leur activité professionnelle au moment où se mettra en place l'Acte Unique Européen. Ils auront de ce fait à connaître la concurrence d'ingénieurs étrangers formés selon des modes différents.

En chimie, une formation adaptée à cette compétition doit, nous semble-t-il, s'appuyer tant sur la connaissance des faits essentiels que sur celle des théories et modèles permettant de les interpréter. Dans cet esprit, pour être pleinement efficace, l'enseignement doit, à ce stade, utiliser les principes de la physique et des outils mathématiques performants sans pour autant être d'un formalisme excessif. Il s'avère ainsi possible d'atteindre, grâce à une progression cohérente, un niveau élevé.

On ne peut aujourd'hui réserver cette formation aux seuls futurs spécialistes. C'est pourquoi nous avons traité l'ensemble des programmes des options MM' et PP' (hormis la chimie organique) en ne les différenciant que par une typographie adaptée.

Dans cette optique, l'exposé de quelques lignes de fabrication industrielle permet d'insister sur les principes d'élaboration et les débouchés de matériaux actuellement d'usage courant; aussi avons-nous rédigé la partie chimie minérale en faisant apparaître certaines corrélations avec la chimie de l'état solide.

L'importance de la communication exige le respect des recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA). C'est ce que nous nous sommes efforcés de réaliser.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à tous ceux qui nous ont aidés à bâtir cet ouvrage et plus particulièrement Monsieur le Professeur Rist, Messieurs les Professeurs Vallet, Weigel et Carel, et, pour la partie industrielle, l'Union des Industries Chimiques, la société Atochem, tout spécialement Monsieur R. Deleuze, la Fédération Nationale de l'Industrie des Engrais, ainsi que les publications des Techniques de l'Ingénieur.

Jean Bottin, Jean-Claude Mallet, Roger Fournié

Avant-Propos

Les futurs ingénieurs à qui ce livre s'adresse en priorité commenceront à exercer leur activité professionnelle au moment où se mettra en place l'Acte Unique Européen. Ils auront de ce fait à connaître la concurrence d'ingénieurs étrangers formés selon des modes différents.

En chimie, une formation adaptée à cette compétition doit, nous semble-t-il, s'appuyer tant sur la connaissance des faits essentiels que sur celle des théories et modèles permettant de les interpréter. Dans cet esprit, pour être pleinement efficace, l'enseignement doit, à ce stade, utiliser les principes de la physique et des outils mathématiques performants sans pour autant être d'un formalisme excessif. Il s'avère ainsi possible d'atteindre, grâce à une progression cohérente, un niveau élevé.

On ne peut aujourd'hui réserver cette formation aux seuls futurs spécialistes. C'est pourquoi nous avons traité l'ensemble des programmes des options MM et PP' (hormis la chimie organique) en ne les différenciant que par une typographie adaptée.

Dans cette optique, l'exposé de quelques lignes de fabrication industrielle permet d'insister sur les principes d'élaboration et les débouchés de matériaux actuellement d'usage courant; aussi avons-nous rédigé la partie chimie minérale en faisant apparaître certaines corrélations avec la chimie de l'état solide.

L'importance de la communication exige le respect des recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). C'est ce que nous nous sommes efforcés de réaliser.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à tous ceux qui nous ont aidés à bâtir cet ouvrage et plus particulièrement Monsieur le Professeur Rist, Messieurs les Professeurs Vallet, Weigel et Carel, et, pour la partie industrielle, l'Union des Industries Chimiques, la société Atochem, tout spécialement Monsieur R. Deleuze, la Fédération Nationale de l'Industrie des Engrais, ainsi que les publications des Techniques de l'Ingénieur.

Jean Bottin, Jean-Claude Mallet, Roger Fournie

Table des matières

Avant-propos	V
--------------------	---

1^{re} partie : Thermodynamique

Chapitre 1 — Fonctions associées à la réaction chimique	3
1. La réaction de référence	3
2. Grandeurs liées au système réel	5
2.1. Énergie interne et enthalpie de réaction	5
2.2. Relation entre énergie interne et enthalpie de réaction	7
2.3. Enthalpie libre de réaction	10
3. Grandeurs associées au système de référence	12
3.1. Enthalpies et enthalpies libres de la réaction de référence	12
3.2. Enthalpies et enthalpies libres de formation	15
3.3. Influence de la température	18
Chapitre 2 — Grandeurs molaires partielles	23
1. Une approche expérimentale : les mélanges eau-éthanol	23
2. Grandeurs extensives et intensives	24
3. Grandeurs molaires partielles	25
3.1. Définition	25
3.2. Relation de Gibbs-Duhem	27
3.3. Propriétés	28
4. Étude particulière du potentiel chimique	29
4.1. Importance	29
4.2. Systèmes en phase gazeuse	29
4.3. Systèmes en phases condensées	35
4.4. Conclusion	44
5. Grandeurs molaires standard et grandeurs molaires de référence	45
5.1. Corps pur	45
5.2. Soluté en solution	48
Chapitre 3 — Équilibres chimiques généralisés. Affinité chimique	49
1. Variable de de Donder ou avancement de la réaction	49
1.1. Définition	50
1.2. Liaisons entre systèmes de Gibbs et de de Donder	51
2. État d'équilibre chimique	53
2.1. Évolution des systèmes chimiques et condition d'équilibre généralisée	53
2.2. Constante d'équilibre thermodynamique	57
2.3. Variations de la constante d'équilibre avec la température	61
2.4. Grandeurs thermodynamiques de référence	62
2.5. Variance d'un système à l'équilibre	63

Table des matières

Avant-propos

1re partie : Thermodynamique

Chapitre 1 - Fonctions associées à la réaction chimique....

1. La réaction de référence
2. Grandeurs liées au système réel
 - 2.1. Énergie interne et enthalpie de réaction
 - 2.2. Relation entre énergie interne et enthalpie de réaction
 - 2.3. Enthalpie libre de réaction
3. Grandeurs associées au système de référence
 - 3.1. Enthalpies et enthalpies libres de la réaction de référence
 - 3.2. Enthalpies et enthalpies libres de formation
 - 3.3. Influence de la température

Chapitre 2 - Grandeurs molaires partielles

1. Une approche expérimentale : les mélanges eau-éthanol
2. Grandeurs extensives et intensives
3. Grandeurs molaires partielles
 - 3.1. Définition
 - 3.2. Relation de Gibbs-Duhem
 - 3.3. Propriétés
4. Étude particulière du potentiel chimique
 - 4.1. Importance
 - 4.2. Systèmes en phase gazeuse
 - 4.3. Systèmes en phases condensées
 - 4.4. Conclusion
5. Grandeurs molaires standard et grandeurs molaires de référence
 - 5.1. Corps pur ..
 - 5.2. Soluté en solution

Chapitre 3 - Équilibres chimiques généralisés. Affinité chimique

1. Variable de de Donder ou avancement de la réaction
 - 1.1. Définition
 - 1.2. Liaisons entre systèmes de Gibbs et de de Donder
2. État d'équilibre chimique
 - 2.1. Évolution des systèmes chimiques et condition d'équilibre généralisée
 - 2.2. Constante d'équilibre thermodynamique
 - 2.3. Variations de la constante d'équilibre avec la température
 - 2.4. Grandeurs thermodynamiques de référence
 - 2.5. Variance d'un système à l'équilibre

3. Déplacements de l'équilibre chimique	68
3.1. Observations expérimentales	68
3.2. Principes de l'étude	70
3.3. Déplacements de l'équilibre des systèmes fermés	71
3.4. Déplacements de l'équilibre des systèmes ouverts	74
3.5. Étendue de la méthode d'étude	79

Chapitre 4 – Équilibres entre phases des systèmes binaires	81
1. Applications de la règle des phases	81
1.1. Système binaire monophasé	81
1.2. Système binaire diphasé	82
1.3. Système binaire triphasé	83
1.4. Conclusion	84
2. Équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires	85
2.1. Étude expérimentale des pressions de vapeur à l'équilibre	85
2.2. Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des mélanges liquides	87
2.3. Miscibilité partielle à l'état liquide	100
2.4. Cas limite de miscibilité nulle à l'état liquide	104
3. Équilibres solide-liquide des systèmes binaires	106
3.1. Miscibilité nulle à l'état solide	106
3.2. Formation de composés définis	111
3.3. Diagrammes d'équilibres solide-liquide des mélanges solides	112
4. Étude fine des diagrammes d'équilibres au voisinage des ordonnées	114
4.1. Loi d'ébulliométrie de Raoult	114
4.2. Loi de cryométrie de Raoult	116
4.3. Applications	117

2^e partie : Solutions aqueuses

Chapitre 5 – Application de la thermodynamique chimique aux solutions aqueuses	121
1. Potentiels chimiques en solution aqueuse	121
1.1. Utilisation de la grandeur molalité	122
1.2. Utilisation de la concentration molaire	123
1.3. Récapitulatif	124
2. Le modèle de Debye et Hückel	125
2.1. Expression du travail électrostatique	125
2.2. Calcul du potentiel électrique $V(r)$	126
2.3. Résolution de l'équation de Poisson	127
2.4. Calcul du potentiel $V(a)$	128
2.5. La force ionique	128
3. Utilisations de l'activité	130
3.1. Importance de la correction introduite	130
3.2. Calculs de pH	131
3.3. Constantes d'équilibre et constantes apparentes	131

Chapitre 6

1. Différentiel
1.1. Dis
1.2. Pot
1.3. Aff
1.4. Cal
1.5. Gè
2. Force é
2.1. Dif
2.2. Ex
3. Potentié
3.1. Re
3.2. d.c
4. Enthalp
4.1. Va
4.2. En
4.3. Fe
4.4. Pi
4.5. In
5. Grande
5.1. Gr
5.2. Gr
5.3. U
5.4. In

Chapitre 7

1. Calcul
1.1. U
1.2. C
1.3. R
2. Prévisi
2.1. C
2.2. É
2.3. D
3. Dosag
3.1. P
3.2. S
3.3. F
3.4. T
3.5. I
3.6. C

Chapitre 8

1. Les s
1.1. C
1.2. C
1.3. I
2. Diag
2.1.
2.2.

3. Déplacements de l'équilibre chimique

3.1. Observations expérimentales

3.2. Principes de l'étude

3.3. Déplacements de l'équilibre des systèmes fermés

3.4. Déplacements de l'équilibre des systèmes ouverts

3.5. Étendue de la méthode d'étude

Chapitre 4 - Équilibres entre phases des systèmes binaires

1. Applications de la règle des phases

1.1. Système binaire monophasé

1.2. Système binaire diphasé

1.3. Système binaire triphasé

1.4. Conclusion

2. Équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires

2.1. Étude expérimentale des pressions de vapeur à l'équilibre

2.2. Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des mélanges liquides

2.3. Miscibilité partielle à l'état liquide

2.4. Cas limite de miscibilité nulle à l'état liquide

3. Équilibres solide-liquide des systèmes binaires

3.1. Miscibilité nulle à l'état solide

3.2. Formation de composés définis

3.3. Diagrammes d'équilibres solide-liquide des mélanges solides

4. Étude fine des diagrammes d'équilibres au voisinage des ordonnées

4.1. Loi d'ébulliométrie de Raoult

4.2. Loi de cryométrie de Raoult

4.3. Applications

2e partie : Solutions aqueuses

Chapitre 5 - Application de la thermodynamique chimique aux solutions aqueuses

1. Potentiels chimiques en solution aqueuse

1.1. Utilisation de la grandeur molalité

1.2. Utilisation de la concentration molaire

1.3. Récapitulatif

2. Le modèle de Debye et Hückel

2.1. Expression du travail électrostatique

2.2. Calcul du potentiel électrique $V(r)$

2.3. Résolution de l'équation de Poisson

2.4. Calcul du potentiel $V(a)$

2.5. La force ionique

3. Utilisations de l'activité

3.1. Importance de la correction introduite

3.2. Calculs de pH

3.3. Constantes d'équilibre et constantes apparentes

Chapitre 6 — Oxydoréduction fondamentale	134
1. Différence de potentiel interfaciale	135
1.1. Discontinuité du potentiel électrique	135
1.2. Potentiel électrochimique	136
1.3. Affinité électrochimique	137
1.4. Calcul de la d.d.p. interfaciale	139
1.5. Généralisation	140
2. Force électromotrice d'une cellule galvanique	140
2.1. Différents types de cellules	140
2.2. Expression générale de la f.e.m. d'une cellule	142
3. Potentiels redox	144
3.1. Retour sur quelques définitions	144
3.2. d.d.p. interfaciale dans le cas de l'E.N.H.	145
4. Enthalpies libres des réactions redox	146
4.1. Variation d'enthalpie libre d'une réaction redox	147
4.2. Enthalpies libres associées aux couples redox	148
4.3. Fonctionnement d'une cellule galvanique	150
4.4. Piles à combustibles	151
4.5. Influence de la température	153
5. Grandeurs thermodynamiques déduites des f.e.m. de cellules	155
5.1. Grandeurs thermodynamiques des corps purs	155
5.2. Grandeurs thermodynamiques des ions	156
5.3. Un problème d'écriture H^+ ou H_3O^+ ?	158
5.4. Interprétation de ces grandeurs conventionnelles	159
Chapitre 7 — Pratique de l'oxydoréduction en solution aqueuse	160
1. Calcul des potentiels normaux redox	160
1.1. Utilisation de données thermodynamiques	160
1.2. Comparaison de deux méthodes	161
1.3. Relations entre les potentiels normaux redox	163
2. Prévision des réactions d'oxydoréduction	165
2.1. Calcul de la constante d'équilibre	165
2.2. Étude d'une dismutation	167
2.3. Diagrammes de Frost	168
3. Dosages redox	170
3.1. Préparation de quelques solutions	170
3.2. Stœchiométrie des réactions redox	172
3.3. Réalisation des dosages	173
3.4. Titration potentiométrique redox	174
3.5. Indicateurs colorés redox	179
3.6. Cas d'autres réactions redox	180
Chapitre 8 — Construction et utilisation de diagrammes potentiels pH	183
1. Les systèmes de l'eau	183
1.1. Couples de l'eau; potentiels normaux	183
1.2. Construction du diagramme de l'eau	184
1.3. Stabilité de solutions aqueuses d'oxydants ou de réducteurs	189
2. Diagramme potentiel pH du fer	191
2.1. Principe de construction	191
2.2. Construction du diagramme simplifié du fer	194

Chapitre 6 - Oxydoréduction fondamentale

1. Différence de potentiel interfaciale
 - 1.1. Discontinuité du potentiel électrique
 - 1.2. Potentiel électrochimique
 - 1.3. Affinité électrochimique
 - 1.4. Calcul de la d.d.p. interfaciale
 - 1.5. Généralisation
2. Force électromotrice d'une cellule galvanique
 - 2.1. Différents types de cellules
 - 2.2. Expression générale de la f.e.m. d'une cellule
3. Potentiels redox
 - 3.1. Retour sur quelques définitions
 - 3.2. d.d.p. interfaciale dans le cas de l'E.N.H.
4. Enthalpies libres des réactions redox
 - 4.1. Variation d'enthalpie libre d'une réaction redox
 - 4.2. Enthalpies libres associées aux couples redox.
 - 4.3. Fonctionnement d'une cellule galvanique
 - 4.4. Piles à combustibles
 - 4.5. Influence de la température
5. Grandeurs thermodynamiques déduites des f.e.m. de cellules
 - 5.1. Grandeurs thermodynamiques des corps purs
 - 5.2. Grandeurs thermodynamiques des ions
 - 5.3. Un problème d'écriture H^* ou H, O^* ?
 - 5.4. Interprétation de ces grandeurs conventionnelles

Chapitre 7 - Pratique de l'oxydoréduction en solution aqueuse

1. Calcul des potentiels normaux redox
 - 1.1. Utilisation de données thermodynamiques
 - 1.2. Comparaison de deux méthodes
 - 1.3. Relations entre les potentiels normaux redox
2. Prévion des réactions d'oxydoréduction
 - 2.1. Calcul de la constante d'équilibre
 - 2.2. Étude d'une dismutation
 - 2.3. Diagrammes de Frost
3. Dosages redox
 - 3.1. Préparation de quelques solutions
 - 3.2. Stoechiométrie des réactions redox
 - 3.3. Réalisation des dosages
 - 3.4. Titrage potentiométrique redox
 - 3.5. Indicateurs colorés redox
 - 3.6. Cas d'autres réactions redox

Chapitre 8 - Construction et utilisation de diagrammes potentiels pH.

1. Les systèmes de l'eau
 - 1.2. Construction du diagramme de l'eau

- 1.1. Couples de l'eau; potentiels normaux
- 1.3. Stabilité de solutions aqueuses d'oxydants ou de réducteurs
- 2.1. Principe de construction
- 2. Diagramme potentiel pH du fer
- 2.2. Construction du diagramme simplifié du fer

2.3. Exploitation chimique du diagramme	198	
2.4. Examen des limitations introduites	202	
3. La corrosion	204	C
3.1. Tracé du diagramme de corrosion	205	1.
3.2. Divers types de corrosion	206	
3.3. Protection contre la corrosion	207	
Chapitre 9 — Le chlore et l'eau. Industrie du chlore et de la soude	208	
1. Le chlore et ses composés	208	2.
1.1. Le corps simple dichlore	208	
1.2. Réactions du chlore en voie sèche	209	
1.3. Le chlorure d'hydrogène	209	
1.4. Principaux composés du chlore	210	
2. Réaction entre le chlore et l'eau	211	C
2.1. Analyse du système eau-chlore	212	1.
2.2. Étude de la dismutation du chlore	213	
2.3. Solubilité du chlore dans l'eau	214	
3. Diagramme potentiel pH du chlore	215	
3.1. Données et tracé des droites	215	
3.2. Conséquences directes	219	2.
3.3. Quelques réactions d'oxydation	220	
4. Aspects cinétiques des réactions redox	222	
4.1. Vitesses d'oxydation et de réduction à une électrode	222	
4.2. Influence de la surtension	225	
4.3. Systèmes rapides et systèmes lents	228	Ch
4.4. Étude expérimentale	229	1.
5. Production de chlore par électrolyses	231	2.
5.1. Position du problème	231	
5.2. Le procédé à diaphragme	233	
5.3. Le procédé à cathode de mercure	234	
5.4. Un atelier industriel	236	
5.5. Comparaison des procédés	237	
6. Industries du chlore et de la soude	238	

3^e partie : Chimie industrielle minérale

Chapitre 10 — Oxydoréduction par voie sèche. Applications du diagramme d'Ellingham	242	Ch
1. Réactions d'oxydation par le dioxygène	243	1.
1.1. Principes de construction du diagramme d'Ellingham	243	
1.2. Interprétation du diagramme	246	
1.3. Exploitation du diagramme : prévision des réactions	248	
2. Équilibres entre le carbone, ses oxydes et l'oxygène	251	2.
2.1. Diagramme d'Ellingham	251	
2.2. Étude thermodynamique de l'équilibre de Boudouard	252	
3. Équilibres entre le fer, ses oxydes, le monoxyde et le dioxyde de carbone	260	
3.1. Diagramme d'Ellingham	260	
3.2. Réductions des oxydes de fer par le monoxyde de carbone	262	
3.3. Diagramme des courbes de Chaudron	262	

2.3. Exploitation chimique du diagramme

2.4. Examen des limitations introduites

3. La corrosion

3.1. Tracé du diagramme de corrosion

3.2. Divers types de corrosion

3.3. Protection contre la corrosion

Chapitre 9 - Le chlore et l'eau. Industrie du chlore et de la soude

1. Le chlore et ses composés

1.1. Le corps simple dichlore

1.2. Réactions du chlore en voie sèche

1.3. Le chlorure d'hydrogène

1.4. Principaux composés du chlore

2. Réaction entre le chlore et l'eau

2.1. Analyse du système eau-chlore

2.2. Étude de la dismutation du chlore

2.3. Solubilité du chlore dans l'eau.

3. Diagramme potentiel pH du chlore

3.1. Données et tracé des droites

3.2. Conséquences directes..

3.3. Quelques réactions d'oxydation

4. Aspects cinétiques des réactions redox

4.2. Influence de la surtension

4.3. Systèmes rapides et systèmes lents

4.1. Vitesses d'oxydation et de réduction à une électrode

4.4. Étude expérimentale

5. Production de chlore par électrolyses

5.1. Position du problème

5.2. Le procédé à diaphragme

5.3. Le procédé à cathode de mercure

5.4. Un atelier industriel

5.5. Comparaison des procédés

6. Industries du chlore et de la soude

3e partie: Chimie industrielle minérale

Chapitre 10 - Oxydoréduction par voie sèche. Applications du diagramme d'Ellingham

1. Réactions d'oxydation par le dioxygène

1.1. Principes de construction du diagramme d'Ellingham

1.2. Interprétation du diagramme

1.3. Exploitation du diagramme: prévision des réactions

2. Équilibres entre le carbone, ses oxydes et l'oxygène

2.1. Diagramme d'Ellingham

2.2. Étude thermodynamique de l'équilibre de Boudouard

3. Équilibres entre le fer, ses oxydes, le monoxyde et le dioxyde de carbone

3.1. Diagramme d'Ellingham

3.2. Réductions des oxydes de fer par le monoxyde de carbone

3.3. Diagramme des courbes de Chaudron

Chapitre 11 — Élaborations industrielles : le titane et le silicium	269
1. Le titane et ses alliages	270
1.1. Exploitation des minerais de titane	270
1.2. Principe d'élaboration du titane métal	271
1.3. Obtention de l'éponge de titane	272
1.4. Production de lingots de titane	273
1.5. Propriétés essentielles du titane non allié	275
2. Le silicium	276
2.1. Extraction à partir de la silice	276
2.2. Purification	278
2.3. Haute purification : méthode de la zone fondue	280
2.4. Du lingot à la puce au silicium	286
Chapitre 12 — La chaîne industrielle des composés azotés	288
1. Synthèse de l'ammoniac	289
1.1. Thermodynamique de l'équilibre	289
1.2. Mécanisme réactionnel	294
1.3. Mise en œuvre industrielle	295
1.4. Perspectives industrielles	304
2. Passage à l'acide nitrique	305
2.1. Principe	305
2.2. Acide nitrique dilué : mise en œuvre industrielle	306
2.3. Acide nitrique concentré : procédés d'obtention	312
Chapitre 13 — L'industrie des engrais	315
1. La fertilisation	315
1.1. La nutrition des plantes	315
1.2. Rôles de la fertilisation	317
2. Les engrais	318
2.1. Définitions	318
2.2. Les engrais simples	318
2.3. Les engrais composés	312
2.4. Principe de mise en œuvre industrielle	322

4^e partie : Liaison chimique

Chapitre 14 — Liaison chimique : molécules diatomiques	327
1. Rappels succincts sur l'atome d'hydrogène	327
1.1. Fonction d'onde et équation de Schrödinger	327
1.2. Équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène	328
1.3. Nombres quantiques n, l, m_l	329
1.4. Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène	330
1.5. Représentations graphiques. Densité de probabilité de présence	332
2. La liaison covalente, première approche	332
2.1. Données expérimentales	334
2.2. Étude théorique : l'ion H_2^+	

Chapitre 11 - Élaborations industrielles : le titane et le silicium

1. Le titane et ses alliages

- 1.1. Exploitation des minerais de titane
- 1.2. Principe d'élaboration du titane métal
- 1.3. Obtention de l'éponge de titane
- 1.4. Production de lingots de titane
- 1.5. Propriétés essentielles du titane non allié

2. Le silicium

- 2.1. Extraction à partir de la silice
- 2.2. Purification..
- 2.3. Haute purification: méthode de la zone fondue
- 2.4. Du lingot à la puce au silicium

Chapitre 12 - La chaîne industrielle des composés azotés

1. Synthèse de l'ammoniac

- 1.1. Thermodynamique de l'équilibre
- 1.2. Mécanisme réactionnel
- 1.3. Mise en œuvre industrielle
- 1.4. Perspectives industrielles

2. Passage à l'acide nitrique

- 2.1. Principe
- 2.2. Acide nitrique dilué : mise en œuvre industrielle
- 2.3. Acide nitrique concentré: procédés d'obtention

Chapitre 13 - L'industrie des engrais

1. La fertilisation

- 1.1. La nutrition des plantes
- 1.2. Rôles de la fertilisation

2. Les engrais

- 2.1. Définitions ...
- 2.2. Les engrais simples
- 2.3. Les engrais composés
- 2.4. Principe de mise en œuvre industrielle

4e partie : Liaison chimique

Chapitre 14 - Liaison chimique : molécules diatomiques

1. Rappels succincts sur l'atome d'hydrogène

- 1.1. Fonction d'onde et équation de Schrödinger
- 1.2. Équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène
- 1.3. Nombres quantiques n , l , m
- 1.4. Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène
- 1.5. Représentations graphiques. Densité de probabilité de présence

2. La liaison covalente, première approche

- 2.1. Données expérimentales
- 2.2. Étude théorique : l'ion H

3. Molécules diatomiques homonucléaires (type A_2)	340
3.1. L'atome polyélectronique, rappels	340
3.2. Les molécules de type A_2	344
4. Les molécules diatomiques hétéronucléaires (type AX)	351
4.1. Étude de HF	353
4.2. Étude de CO	355
 Chapitre 15 — Les molécules à plus de deux atomes	357
1. Introduction	357
2. La méthode VSEPR (ou méthode de Gillespie)	358
2.1. Règles de base	359
2.2. Applications	359
2.3. Cas des doubles liaisons	361
2.4. Influence de l'électronégativité	361
2.5. Intérêt et limites de la VSEPR	362
3. Extension de la notion d'orbitale moléculaire : cas de l'eau	363
3.1. Étude qualitative de la molécule d'eau	363
3.2. Approfondissements	367
4. L'hybridation des orbitales atomiques	367
4.1. Pourquoi considérer des orbitales hybrides? Cas de la molécule d'eau	368
4.2. Cas de la molécule d'ammoniac	370
4.3. Cas de la molécule de méthane	371
4.4. Autres hybridations	371
5. Conclusion	372
 Chapitre 16 — Interactions moléculaires. Cohésion	373
1. La liaison hydrogène	373
1.1. Quelques données expérimentales	373
1.2. Existence et nature de la liaison hydrogène	375
1.3. Autres indications de l'existence de la liaison hydrogène	376
1.4. Liaison hydrogène intramoléculaire	376
1.5. Interprétation de l'existence de la liaison hydrogène	377
2. Interactions de Van der Waals	378
2.1. Introduction	378
2.2. Origine des interactions	378
2.3. Effets d'orientation	378
2.4. Effets d'induction	379
2.5. Effets de dispersion	379
2.6. Conclusion	380
 5 ^e partie : Le solide cristallisé	
 Chapitre 17 — Le modèle métallique	383
1. Une approche quantique directe	383
1.1. Modèle monodimensionnel simple	383
1.2. Importance de la délocalisation	385
1.3. Influence de la température	386
1.4. Le modèle des bandes	387

3. Molécules diatomiques homonucléaires (type A)

3.1. L'atome polyélectronique, rappels

3.2. Les molécules de type A,

4. Les molécules diatomiques hétéronucléaires (type AX)

4.1. Étude de HF .. 4.2. Étude de CO

Chapitre 15 - Les molécules à plus de deux atomes

1. Introduction

2. La méthode VSEPR (ou méthode de Gillespie)

2.1. Règles de base

2.2. Applications

2.3. Cas des doubles liaisons

2.4. Influence de l'électronégativité

2.5. Intérêt et limites de la VSEPR

3. Extension de la notion d'orbitale moléculaire : cas de l'eau

3.1. Étude qualitative de la molécule d'eau

3.2. Approfondissements

4. L'hybridation des orbitales atomiques

4.1. Pourquoi considérer des orbitales hybrides? Cas de la molécule d'eau

4.2. Cas de la molécule d'ammoniac

4.3. Cas de la molécule de méthane

4.4. Autres hybridations

5. Conclusion

Chapitre 16 - Interactions moléculaires. Cohésion

1. La liaison hydrogène

1.1. Quelques données expérimentales

1.2. Existence et nature de la liaison hydrogène

1.3. Autres indications de l'existence de la liaison hydrogène

1.4. Liaison hydrogène intramoléculaire

1.5. Interprétation de l'existence de la liaison hydrogène

2. Interactions de Van der Waals

2.1. Introduction

2.2. Origine des interactions

2.3. Effets d'orientation

2.4. Effets d'induction

2.5. Effets de dispersion 2.6. Conclusion

5e partie : Le solide cristallisé

Chapitre 17 - Le modèle métallique

1. Une approche quantique directe

1.1. Modèle monodimensionnel simple

1.2. Importance de la délocalisation

1.3. Influence de la température

1.4. Le modèle des bandes

2. Le modèle des orbitales moléculaires délocalisées	387
2.1. Présentation	387
2.2. Un cas simple	388
2.3. Conductivité électrique des métaux	389
2.4. Métaux vrais	390
2.5. Métaux de transition	392
Chapitre 18 — Stéréochimie des cristaux métalliques	395
1. Empilements compacts de sphères au contact	396
1.1. Le tétraèdre de base	396
1.2. Empilements séquencés AB	397
1.3. Empilements séquencés ABC	398
1.4. Sites tétraédriques	400
1.5. Sites octaédriques	401
2. Réseaux cristallins de l'état métallique	403
2.1. Le réseau hexagonal compact	403
2.2. Le réseau cubique à faces centrées	404
2.3. Le réseau cubique centré	406
2.4. Alliages	407
Chapitre 19 — Solides cristallisés	408
1. Approches du solide cristallisé	408
1.1. Préalables	408
1.2. Étude des structures spatiales	409
1.3. Données sur les solides	409
1.4. Classification des solides cristallisés	410
2. Cristaux covalents : le diamant	411
2.1. Présentation	411
2.2. La liaison C—C dans le diamant	412
2.3. La maille cristalline	413
3. Cristaux moléculaires	414
3.1. Cristaux d'iode	415
3.2. Autres cristaux moléculaires	416
3.3. Cristaux moléculaires à liaisons hydrogène	416
Chapitre 20 — Matériaux semi-conducteurs	419
1. Le carbone dans sa forme graphite	420
1.1. Stéréochimie	420
1.2. Modèle des bandes pour le graphite	421
2. Cristaux covalents semi-conducteurs	423
2.1. Silicium : le cristal	423
2.2. Évolutions dans le bloc <i>p</i>	424
2.3. Système de bandes du silicium pur	426
2.4. Semi-conducteurs intrinsèques	427
3. Semi-conducteurs extrinsèques	428
3.1. Semi-conducteurs de type <i>n</i>	428
3.2. Semi-conducteurs de type <i>p</i>	428

2. Le modèle des orbitales moléculaires délocalisées

2.1. Présentation

2.2. Un cas simple

2.3. Conductivité électrique des métaux

2.4. Métaux vrais

2.5. Métaux de transition

Chapitre 18 - Stéréochimie des cristaux métalliques

1. Empilements compacts de sphères au contact

1.1. Le tétraèdre de base

1.2. Empilements séquencés AB

1.3. Empilements séquencés ABC

1.4. Sites tétraédriques

1.5. Sites octaédriques

2. Réseaux cristallins de l'état métallique

2.1. Le réseau hexagonal compact

2.2. Le réseau cubique à faces centrées

2.3. Le réseau cubique centré 2.4. Alliages

Chapitre 19 - Solides cristallisés

1. Approches du solide cristallisé

1.1. Préalables

1.2. Étude des structures spatiales

1.3. Données sur les solides

1.4. Classification des solides cristallisés

2. Cristaux covalents: le diamant

2.1. Présentation

2.2. La liaison C-C dans le diamant

2.3. La maille cristalline

3. Cristaux moléculaires

3.1. Cristaux d'iode ...

3.2. Autres cristaux moléculaires

3.3. Cristaux moléculaires à liaisons hydrogène

Chapitre 20 - Matériaux semi-conducteurs

1. Le carbone dans sa forme graphite

1.1. Stéréochimie

1.2. Modèle des bandes pour le graphite

2. Cristaux covalents semi-conducteurs

2.1. Silicium : le cristal

2.2. Évolutions dans le bloc

2.4. Semi-conducteurs intrinsèques

2.3. Système de bandes du silicium pur

3. Semi-conducteurs extrinsèques

3.1. Semi-conducteurs de type n

3.2. Semi-conducteurs de type p

Chapitre 21 — Cristaux ioniques	430
1. Cristaux ioniques. Modèle ionique	430
1.1. Présentation	430
1.2. Liaison sans recouvrement : les ions	431
1.3. Propriétés des ions. Rayons ioniques	431
2. Stéréochimie d'un cristal ionique : le chlorure de sodium	433
2.1. Principes de description	433
2.2. Calculs types	434
3. Quelques autres structures cristallines	436
3.1. Réseau de coordinence 8/8 : CsCl	436
3.2. Structures à sites tétraédriques	437
3.3. La fluorine CaF_2	438
4. Énergétique du modèle ionique	440
4.1. L'énergie électrostatique	440
4.2. Calcul de l'énergie totale	443
4.3. Quelques évolutions caractéristiques	445
4.4. L'énergie réticulaire	446
Chapitre 22 — Cristaux réels	449
1. Cristaux mal décrits par le modèle ionique	449
1.1. Halogénures métalliques	449
1.2. Pouvoir polarisant. Polarisabilité	451
1.3. Conséquences physiques et chimiques	453
1.4. Conséquences structurales	454
2. Les défauts ponctuels	455
2.1. Existence de défauts dans les cristaux	455
2.2. Un défaut type : les centres F	456
2.3. Interprétations thermodynamiques des défauts	457
3. Non stœchiométrie de l'oxyde FeO	457
3.1. Les faits	457
3.2. Étude thermodynamique	459
3.3. L'interprétation de Wagner	460
3.4. Idées actuelles sur la structure de la wüstite	463
Annexe — Ligne de synthèse de l'acide sulfurique	467
1. Principe	467
2. Du sulfure d'hydrogène au soufre	468
3. Du soufre à l'acide sulfurique	469
3.1. Oxydation du soufre en dioxyde de soufre	469
3.2. Oxydation de SO_2 en SO_3 . Procédé de contact	470
3.3. Absorptions du trioxyde de soufre	472
Index	475

Chapitre 21 - Cristaux ioniques

1. Cristaux ioniques. Modèle ionique

1.1. Présentation

1.2. Liaison sans recouvrement : les ions.

1.3. Propriétés des ions. Rayons ioniques

2. Stéréochimie d'un cristal ionique : le chlorure de sodium

2.1. Principes de description

2.2. Calculs types

3. Quelques autres structures cristallines

3.1. Réseau de coordinence 8/8: CsCl

3.2. Structures à sites tétraédriques

3.3. La fluorine CaF_2

4. Énergétique du modèle ionique

4.1. L'énergie électrostatique

4.2. Calcul de l'énergie totale

4.3. Quelques évolutions caractéristiques

4.4. L'énergie réticulaire

Chapitre 22 - Cristaux réels

1. Cristaux mal décrits par le modèle ionique

1.1. Halogénures métalliques

1.2. Pouvoir polarisant. Polarisabilité

1.3. Conséquences physiques et chimiques

1.4. Conséquences structurales

2. Les défauts ponctuels

2.1. Existence de défauts dans les cristaux

2.2. Un défaut type: les centres F....

2.3. Interprétations thermodynamiques des défauts

3. Non stoechiométrie de l'oxyde FeO

3.1. Les faits

3.2. Etude thermodynamique

3.3. L'interprétation de Wagner

3.4. Idées actuelles sur la structure de la wüstite

Annexe - Ligne de synthèse de l'acide sulfurique

1. Principe..

2. Du sulfure d'hydrogène au soufre

3. Du soufre à l'acide sulfurique

3.1. Oxydation du soufre en dioxyde de soufre

3.2. Oxydation de SO_2 en SO_3 . Procédé de contact

3.3. Absorptions du trioxyde de soufre

Index

J. Bottin J.C. Mallet
R. Fournié

Cours de chimie

2^e année

Ce cours de chimie, destiné tout particulièrement aux élèves des classes préparatoires aux grandes écoles, sera aussi utile aux étudiants de 1^{er} cycle universitaire ainsi qu'aux candidats aux différents concours de recrutement de l'enseignement.

Conformément à l'esprit des nouveaux programmes, les auteurs se sont efforcés de donner une image moderne de la chimie à de futurs ingénieurs et ce particulièrement dans le domaine de la chimie industrielle. Cette formation doit s'appuyer tant sur la connaissance des faits essentiels que sur celle des théories et des modèles permettant de les interpréter pour atteindre ainsi un niveau élevé.

Cet ouvrage comporte cinq parties : thermodynamique, oxydoréduction et solutions aqueuses, chimie industrielle minérale, liaison chimique, solide cristallisé, couvrant ainsi la totalité des programmes M, M', P, P'.

Des mêmes auteurs :

Cours de chimie - 1^{ère} année (mathématiques supérieures)

Exercices et problèmes corrigés de chimie

1^{ère} année (mathématiques supérieures)

2^e année (mathématiques spéciales)

J. Bottin
J.C. Mallet
R. Fournié
Cours de chimie 2° année

Ce cours de chimie, destiné tout particulièrement aux élèves des classes préparatoires aux grandes écoles, sera aussi utile aux étudiants de 1er cycle universitaire ainsi qu'aux candidats aux différents concours de recrutement de l'enseignement.

Conformément à l'esprit des nouveaux programmes, les auteurs se sont efforcés de donner une image moderne de la chimie à de futurs ingénieurs et ce particulièrement dans le domaine de la chimie industrielle. Cette formation doit s'appuyer tant sur la connaissance des faits essentiels que sur celle des théories et des modèles permettant de les interpréter pour atteindre ainsi un niveau élevé.

Cet ouvrage comporte cinq parties thermodynamiques, oxydoréduction et solutions aqueuses, chimie industrielle minérale, liaison chimique, solide cristallisé, couvrant ainsi la totalité des programmes M, M', P, P'.

Des mêmes auteurs:

Cours de chimie - 1ère année (mathématiques supérieures)

Exercices et problèmes corrigés de chimie

1ère année (mathématiques supérieures)

2e année (mathématiques spéciales)