COLLECTION J. NIARD

J. NIARD
Y. RENOUX
F. BOUJU

chimie et métallurgie

Terminale F 1

nathan technique

TABLE DES MATIÈRES

CHIMIE

Classification périodique des éléments 6

1. Classification électrochimique quantitative des métaux 7
2. Électrolyse 14
3. Corrosion 22
4. Oxydoréduction par voie sèche 28

MÉTALLURGIE

Tableau des éléments chimiques naturels 34

5. Élaboration de la fonte et des aciers 35
6. Structure des matériaux métallurgiques 49
7. Diagrammes de solidification des alliages binaires 60
8. Transformations dans les alliages solides 76
9. Diagrammes d'équilibre des alliages fer-carbone 82
10. Constituants des aciers 86
11. Constituants des fontes 96
12. Traitements thermiques et thermochimiques des aciers 104

Note documentaire : Principaux aciers alliés utilisés en construction mécanique 109

542/71

COLLECTION
LE COURS
DE PHARMACIE

INESSM ALGER
DEPARTEMENT DE PHARMACIE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
المكتبة
المدرسة العليا

DAOUD-BRIKCI Mohammed

COURS DE PHARMACOLOGIE

TOME I

OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES

TABLE DES MATIERES

PHARMACOLOGIE GENERALE

Généralités sur le médicament et la Pharmacologie	2
Voies d'administration des médicaments chez l'homme	7
Variations de l'activité d'un médicament	14
Manifestations toxiques des médicaments	19
Interactions médicamenteuses	24

PHARMACOLOGIE SPECIALE

Rappels physiologiques du système nerveux autonome	30
Les parasympathomimétiques	33
Les parasympatholytiques	41
Les sympathomimétiques	49
Les sympatholytiques	57
Les glucocorticoïdes	69
Les médicaments de l'appareil respiratoire	85
Les vitamines liposolubles	93
Besoins de l'organisme en Calcium	99

542/72

COLLECTION
LE COURS
DE PHARMACIE

INESSM - ALGER

DEPARTEMENT DE PHARMACIE

المدرسة الوطنية العليا للعلوم الصيدلية

KASSA Djelloul
Maître-Assistant

BENOUNICHE Nachida
Docent

DENINE Rachid
Professeur

OUALI Aomar
Maître-Assistant

COURS DE PHARMACIE

GALENIQUE

TOME I

RÉIMPRESSION 1989

OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES
1, Place Centrale de Ben Aknoun (Alger)

TABLE DES MATIERES

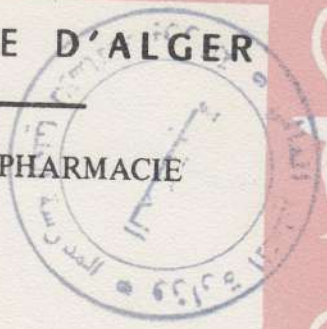
	Pages
INTRODUCTION	1 - 3
PRINCIPAUX EXCIPIENTS UTILISES EN PHARMACIE	4 - 39
L'EAU EN PHARMACIE	40- 48
CONTROLE DE LA QUALITE DE L'EAU	49- 54
MATERIAUX DE CONDITIONNEMENT	55- 68
OPERATIONS PHARMACEUTIQUES	69
DIVISION	70-78
DISSOLUTION	79-89
FILTRATION	90-98
DESSICATION	99-114
STERILISATION	115-148
BIBLIOGRAPHIE	149-150
EMULSIONS	151-187
SUSPENSIONS	188-194

542/73

COLLECTION
LE COURS
DE PHARMACIE

UNIVERSITE D'ALGER

INSTITUT DE PHARMACIE



A. GHERIB
Professeur

TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE THERAPEUTIQUE

DIAGNOSE DES MEDICAMENTS

OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES
1, Place Centrale de Ben Aknoun (Alger)

TABLE des MATIERES

CHAPITRE I : Pages

Recherche du carbone organique et des constituants principaux de la molécule du médicament organique..... 2 - 7

CHAPITRE II :

Technique des réactions de base ..... 9 - 20

CHAPITRE III :

Médicaments utilisés pour la diagnose.

Caractères généraux et réactions particulières ..... 22 - 69

CHAPITRE IV :

Tableau général de diagnose do médicaments organiques solides ..... 71 - 91

- Index des médicaments organiques ..... 92 - 94

- Réactifs ..... 95 -110

542/74

COLLECTION
LE COURS
DE PHARMACIE

INES - SM ALGER

Département de pharmacie

A. TAZAIRT *Professeur*
G. KACIMI *Docent*
B. MAKHLOUF *Maître Assistant*

TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE MINERALE PHARMACEUTIQUE

داخلي

OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES
1, Place centrale de Ben-Aknoun (Alger)

S O M M A I R E

- PREAMBULE.....1
- INTRODUCTION.....2
- GROUPES CATIONS.....3
- GROUPES ANIONS.....4
- MATERIELS.....6
- SECOURS D'URGENCE.....14
- DISSOCIATION ELECTROLYTIQUE.....22
- ACIDE -BASE -PH.....24
- OXYDO-REDUCTION.....29
- DISMUTATION.....32
- COMPLEXATION.....33
- PRODUIT DE SOLUBILITE.....35
- OPERATIONS DE PRATIQUE COURANTE..38
- ESSAIS PRELIMINAIRES.....42
- TABLEAU SEPARATION DES CATIONS...46
- CATION 1er GROUPE.....47
- CATIONS 2eme GROUPE.....54
- CATIONS 3eme GROUPE.....70
- CATIONS 4eme GROUPE.....88
- CATIONS 5eme GROUPE.....97
- ANIONS 1er GROUPE.....101
- ANIONS 2eme GROUPE.....110
- ANIONS 3eme GROUPE.....116
- ANIONS 4eme GROUPE.....120
- NOTIONS DE CRISTALLOGRAPHIE.....124
- APPENDICE.....135
- BIBLIOGRAPHIE.....167

COLLECTION
LE COURS
DE CHIMIE

INSTITUT ALGERIEN DU PETROLE
Département Chimie Industrielle
BOUMERDES

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
المكتبة

A. NACER

INTRODUCTION A LA CINETIQUE CHIMIQUE ET CATALYSE HOMOGENE

OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES
1, Place Centrale de Ben Aknoun (Alger)

TABLE DES MATIERES

Page

Avant propos .....
Introduction á la cinétique chimique et catalyse homogène..... 8
1- Faisabilité thermodynamique d'une réaction chimique..... 8
1-1- Introduction 8
1-2- La cinétique chimique 9
1-3- Relation entre la cinétique et la thermodynamique..... 9
1-4- Thermodynamique des réactions chimiques..... 11
1-4-1 Chaleur de réaction 11
1-4-2 Variation de la chaleur de réaction avec la température..... 16
1-4-3 Effet de la pression sur la chaleur de réaction 23
1-5- Principes et lois de l'évolution d'un système..... 24
1-5-1 Loi de Lavoisier 24
1-5-2 Loi des proportions définies(ou loi de Proust)..... 24
1-5-3 Principe de Berthelot ou principe du travail maximum..... 24
1-5-4 Principe de Matignon 24
1-5-5 Principe de Le Chatelier 25
1-5-6 Sens de l'évolution d'un système 25
1-6 Affinité d'une réaction 26
1-7- Equilibre chimique 27
1-7-1 Condition d'équilibre 27
1-7-2 Constante d'équilibre et variation d'enthalpie libre 28
standard 28
1-8- Composition d'équilibre..... 34
1-8-1-Le mélange réactionnel se comporte comme un gaz parfait..... 35
1-8-2 Le mélange réactionnel se comporte comme un gaz réel..... 36
1-8-3 Réaction en phase liquide 37
1-8-4 Réactions hétérogènes 38
1-9 Influence de la température sur la constante d'équilibre..... 39
1-10- Effet de la température, de la pression et de la composition 42
sur la conversion á l'équilibre..... 42

Page

1-10-1 Température 42
1-10-2 Pression 42
1-10-3 Composition 43
1-11 Classification des réactions 43

2- Cinétique chimique 65
2-1 Position du problème et importance de la cinétique chimique 65
2-2 Introduction au formalisme cinétique et définitions 66
2-2-1 Définition et dimension de la vitesse d'une réaction homogène 67
2-2-2 Avancement de la réaction 69
2-2-3 La conversion 70
2-2-4 Relation entre l'avancement de la réaction et la conversion 70
2-2-5 Variables qui affectent la vitesse de réaction . 71
2-3 Notions fondamentales de cinétique chimique 71
2-3-1 Influence des concentrations sur la vitesse et notion d'ordre 72
2-3-1-1 Notion d'ordre 72
2-3-1-2 Représentation de quelques lois cinétiques des réactions 72
2-3-1-3 Ordre initial de la réaction 73
2-3-2 Ordre et molécularite 74
2-3-3 Mécanisme et réaction élémentaire 75
2-3-4 Processus élémentaires 77
2-3-5 Réaction élémentaire équilibrée 79
2-3-6 Le facteur température et son influence sur la vitesse de réaction 79
2-3-6-1 Influence de la température 80
2-3-6-2 Relation empirique d'Arrhénius 80
2-3-6-3 Determination expérimentale de l'énergie d'activation 81

Page

2-3-6-4 Sensibiltés des réactions à la température... 82

3-Prédiction des vitesses de réaction par les théories de la cinétique 92

3-1 Théorie de collision 92

3-2 Théorie du complèxe activé 94

4-Développement des équations de vitesse à partir des mécanismes 99

4-1 Méthodes de détermination du mécanisme 99

4-2 Etape limitante 100

4-3 Approximation de l'état quasi stationnaire 102

5- Exploitation des résultats obtenus au laboratoire.... 108

5-1 Méthodes d'investigation et réacteurs utilisés.... 108

5-2 Méthode par intègration 109

5-3 La méthode différencielle de Van't Hoff..... 111

5-4 Analyse des données du laboratoire par la méthode d'intègration 114

5-4-1 Réaction irréversible d'ordre zéro..... 115

5-4-2 Réaction irréversible du premier ordre 116

5-4-3 Réaction irréversible du second ordre 117

5-4-4 Réaction irréversible du troisième ordre..... 118

5-4-5 Cas d'une réaction ou la fonction $f(C_A)$ est compliquée 119

5-4-6 Réaction réversible du premier ordre..... 120

5-4-7 Réaction réversible du second ordre 123

5-5 Analyse des données du laboratoire par la méthode différentielle 124

5-5-1 Analyse complète de l'équation de vitesse..... 125

5-5-2 Analyse partielle de l'équation de vitesse..... 125

6-Réactions composées 139

6-1 Notion de rendement et de selectivité..... 139

6-2 Réactions parallèles irréversibles..... 141

Page

6-3 Réactions consécutives irréversibles 142

7-Réactions complèxes 155
7-1 Les réactions en chaînes 155
7-2 Réactions par stades 165

8- Méthodes expérimentales d'étude des vitesses de réaction 170
8-1 Mesure de la vitesse des réactions 170
8-2 Méthodes chimiques 170
8-3 Méthodes physiques 171
8-3-1 Mesure de pression 171
8-3-2 Mesure de conductivité thermique..... 171
8-3-3 Mesure de densité 171
8-3-4 La gravimétrie..... 171
8-3-5 La calorimétrie et la microcalorimétrie..... 172
8-3-6 Les méthodes électriques 172
8-3-7 Les méthodes spectrométriques 172
8-3-8 La polarimétrie..... 172
8-4 Méthodes adaptées aux réactions trés rapides..... 173
8-4-1 Méthodes de relaxation 173
8-4-2 Etude par la technique de relaxation de l'équilibre 174

9- Catalyse homogène 179
9-1 Généralites 179
9-2 Mécanismes de la catalyse homogène 181
9-3 Catalyse acido-basique 184
9-3-1 Théorie de Bronsted-Lowry 185
9-3-2 Catalyse générale par les acides et les bases de bronsted 186
9-3-3 Relation de Bronsted pour les réactions catalytiques 187

Page

9-3-4 Role chimique du solvant..... 188
9-4 Catalyse enzymatique 192
9-5 Catalyse d'oxydo-réduction 199
9-6 Réactions autocatalytiques 200
Notation et symboles 207
Bibliographie 209

DU COURS AUX APPLICATIONS

collection fondée par Pierre Louquet

LA CHIMIE au 1er cycle, 2e année

chimie organique

1 - mécanismes et fonctions simples

PC - CB 2e année

CO I 54

Sous la direction de

H.-P. GERVAIS, Docteur ès Sciences (ENS)
A. LATTES, Professeur (Toulouse)

par
J. DRILLAT, A. GAUVREAU, Mlle M. RIVIÈRE (Toulouse),
J. DUCOM, H. P. GERVAIS,
Y. NOËL (E.N.S.)

LIBRAIRIE ARMAND COLIN

TABLE DES MATIÈRES

1	Caractères des composés organiques	4
2	Les liaisons carbone-carbone	9
3	Fonctions organiques	16
4	Formules de constitution	21
5	Introduction aux considérations stéréochimiques	26
6	Isomérie optique	31
7	Stéréochimie dans les composés cyclaniques	39
8	Récapitulation des notions stéréochimiques	46
9	Effets structuraux dans les molécules organiques	50
10	La réaction chimique organique	58
11	Intermédiaires réactionnels	64
12	Les quatre types fondamentaux de réactions organiques	75
13	Méthodes d'étude de la réaction chimique	87
14	Contrôles physiques en chimie organique	89
15	Hydrocarbures saturés	98
16	Hydrocarbures éthyléniques	104
17	Hydrocarbures acétyléniques	110
18	Hydrocarbures aromatiques	113
19	Alcools, éthers-oxydes	119
20	Phénols	125
21	Amines	129
22	Aldéhydes — Cétones — Quinones	139
23	Acides carboxyliques	150
24	Fonctions dérivées des acides carboxyliques	155

mémento sciences

ce qu'il faut VRAIMENT retenir !

1er cycle - prépas - concours

- une aide à l'acquisition des connaissances
- un outil de préparation des examens
- un manuel pratique, petit et facile à utiliser

Les notions essentielles de thermodynamique en moins de 100 pages !

Cet ouvrage est un outil de révision récapitulant les formules, les définitions et les concepts propres à la thermodynamique. Présenté sous la forme de synthèses, il vous aidera à contrôler vos connaissances et à affermir votre maîtrise des concepts clés de thermodynamique. Un index en fin d'ouvrage vous permettra de retrouver rapidement les notions sur lesquelles vous souhaitez faire le point. Plusieurs « focus » à la fin des chapitres proposent des approfondissements ou des compléments sur les points abordés et des paragraphes marqués d'un ⚠ marquent les éléments les plus im

Richard Taillet est maître de conférence à l'Université de Sav
en astrophysique au LAPTH (Laboratoire d'Annecy-le-Vi
théorique).

ISBN : 978-2-8041-
9 782804 1
THERMOMEM

Richard Taillet
Thermo
541/78/1

mémento sciences
ce qu'il faut VRAIMENT retenir !
1er cycle - prépas - concours

541/8661

Thermodynamique

Richard **Taillet**

de boeck

Table des matières

Chapitre 1 – Introduction 10

1. Objectifs de la thermodynamique 10
2. Définitions – vocabulaire 11
3. Équilibre thermodynamique 12
4. Température 13
5. Pression 13
6. Autres variables d'état 13
7. Systèmes divariants et diagrammes d'état 14
8. Transformations 14
9. Notation d et delta 16
10. Dérivées partielles 16

Chapitre 2 – Équation d'état 18

1. Les variables d'état ne sont pas indépendantes 18
2. Le gaz parfait 18
3. Mélange de gaz – loi de Dalton 20
4. Les gaz réels et l'équation de Van der Waals 20
5. Autres équations d'état 21
6. Coefficients thermoélastiques 22
7. Liquides et solides 23
8. Systèmes diélectriques 23
9. Systèmes magnétiques 23

Chapitre 3 – Travail et chaleur 25

1. Travail 25
2. Travail des forces de pression 26
3. Quantité de chaleur 27
4. Convention de signe 28
5. Calculs de travaux et de quantités de chaleur 29

Focus 1 – transferts thermiques 31

Chapitre 4 – Premier principe 32

1. Historique 32
2. Énergie interne 32
3. Enthalpie 34
4. Relation de Mayer 35
5. Lois de Joule 35
6. Application : calorimétrie 36
7. Systèmes ouverts – potentiel chimique 37

Focus 2 – Expérience de Clément et Desormes 38

Focus 3 – Détente de Joule–Gay-Lussac d'un gaz parfait 39

Focus 4 – Détente de Joule–Thomson d'un gaz parfait 40

Chapitre 5 – Deuxième principe 41

1. Entropie et énoncé du second principe 41
2. Cas d'un système isolé 43
3. Système en contact avec des thermostats 43
4. Entropie d'un gaz parfait 44
5. Retour sur la notion de réversibilité 44
6. Remarque 45

7. Nouvelle définition de la température 45
8. Troisième principe 46
Focus 5 – Détente de Joule–Gay-Lussac d'un gaz parfait 48
Focus 6 – Calcul de ΔS pour une transformation irréversible 49

Chapitre 6 – Potentiels thermodynamiques 50

1. Notion de potentiel thermodynamique 50
2. Énergie libre 51
3. Enthalpie libre 53
4. Remarque 54
5. Autre définition des potentiels thermodynamiques 54
6. Équilibre entre phases 55
7. Remarque sur les réactions chimiques 56
8. Systèmes ouverts 57

Focus 7 – Démonstration de la relation de Clapeyron 58

Chapitre 7 – Applications des principes 59

1. Différentielles totales 59
2. Relations de Clapeyron 60
3. Relations de Maxwell 61
4. Relations de Helmholtz 62
5. Loi de Laplace 63

Chapitre 8 – Machines thermiques 64

1. Cycles thermodynamiques 64
2. Propriétés générales des cycles 65
3. Cycle de Carnot 66
4. Moteurs 67
5. Réfrigérateurs, climatiseurs, pompes à chaleur 69

Focus 8 – Cycle d'Otto–Beau de Rochas 70

Chapitre 9 – Changements d'état d'un corps pur 72

1. Définitions 72
2. Diagramme de phase 74
3. Transition de phase 75
4. Relation de Clapeyron 77
5. Point critique 77
6. Point triple 78
7. États métastables 78
8. Évaporation 79
9. Transition ferromagnétique/paramagnétique 80

Focus 9 – Diagramme de phase de la glace 81
Focus 10 – Point de rosée 82

Chapitre 10 – Approche microscopique 83

1. La structure atomique de la matière 83
2. Nécessité d'une approche statistique 84
3. Agitation thermique 84
4. Pression cinétique 85
5. Distribution de Maxwell 85
6. Facteur de Boltzmann 86
7. Énergie interne 87
8. Entropie 89
9. Interprétation des principes 90

Bibliographie 91

Index 92

P. Arnaud

Cours de chimie organique

gauthier-villars

TABLE DES MATIÈRES

Préface XI

Avertissement XIII

Qu'est-ce que la chimie organique ? XVII

PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE GÉNÉRALE

Les molécules et les réactions organiques

Chapitre 1. — **Structure des molécules organiques** 3

Formules développées planes 3
Chaînes carbonées 4
Notion de fonction 9
Isomérie plane. Tautomérie 13
Groupes et radicaux 15
Séries homologues 17
Formules possibles et impossibles 17

Chapitre 2. — **Les Bases de la stéréochimie** 21

Le carbone tétraédrique 21
Chaînes ouvertes 23
Chaînes cycliques 26
Liaisons multiples 28
Théorie de Gillepsie 29
Longueur des liaisons. Distances interatomiques 30

Chapitre 3. — **La stéréoisomérie** 35

Relation d'énantiomérie. Isomérie optique 36
Relation de diastéréoisomérie. Isomérie géométrique 40

Chapitre 4. — **Structure électronique des molécules. La liaison en chimie organique** 51

Liaisons simples et multiples 52
Polarisation des liaisons. Effet inductif 57
Délocalisation des électrons. Mésomérie 59
Déplacement d'électrons dans les systèmes conjugués. Effet mésomère 61

Chapitre 5. — **Réactifs et réactions. Mécanismes réactionnels** 71

Notion de mécanisme réactionnel 71
Aspect énergétique et cinétique des réactions 74
Réactions élémentaires 74
Processus complexes 78
Catalyse 79
Aspect électronique des réactions 80
Réactions homolytiques ou radicalaires 80
Réactions hétérolytiques ou polaires 81
Réactions électrocycliques 86
Aspect stéréochimique des réactions 86
Classification des réactions 87
Acidité et basicité 89
Rôle du solvant 92
Note sur la représentation des mécanismes réactionnels et la signification des flèches 94

Chapitre 6. — **Identification des composés organiques. Détermination des structures** 99

Purification 99
Détermination de la masse molaire 101
Analyse élémentaire 102
Constantes physiques 104
Caractérisation chimique 104
Méthodes physiques d'étude des structures 106
Spectrophotométrie d'absorption (ultra-violet, visible, infrarouge) 106
Résonance magnétique nucléaire 112

DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE DESCRIPTIVE

Le comportement des composés organiques

Chapitre 7. — **Alcanes** 119

Chapitre 8. — **Alcènes** 133

Chapitre 9. — **Alcynes** 153

Chapitre 10. — **Hydrocarbures alicycliques** 167

Chapitre 11. — **Hydrocarbures benzéniques** 175
Aromaticité 189

Chapitre 12. — **Dérivés halogénés** 193

Chapitre 13. — **Composés organo-métalliques** 207

Chapitre 14. — **Alcools - Thiols** 219

Carbocations 238

Chapitre 15. — **Phénols** 241

Chapitre 16. — **Amines** 251

Chapitre 17. — **Aldéhydes et cétones** 265

Carbanions 284

Chapitre 18. — **Acides et fonctions dérivées des acides** 287

Fonctions dérivées des acides 294
Dérivés de l'acide carbonique 301
Acido-basicité - Force des acides et des bases
Catalyse acido-basique 306

Chapitre 19. — **Fonctions multiples et mixtes** 311

Fonctions multiples.

Diènes - Polyènes 312
Diols - Polyols 315
Composés dicarbonylés 319
Diacides 323

Fonctions mixtes.

Composés éthyléniques divers 326
Aldéhydes- et cétones-alcools 328
Acides-alcools 329
Acides et esters cétoniques 331
Acides aminés 334

Chapitre 20. — **Composés hétérocycliques** 335

Chapitre 21. — **Compléments de stéréochimie** 347

Conformations du cyclohexane 347
Réactions asymétriques 350
Configurations absolues 352
Nomenclature des configurations et des stéréo-isomères 353
Représentation de Fischer 358
Détermination des configurations absolues 361

Chapitre 22. — **Glucides** 367

Chapitre 23. — **Acides aminés. Protéines** 389

Chapitre 24. — **Lipides. Terpènes. Stéroïdes** 403

Chapitre 25. — **Chimie organique industrielle** 415

Les grandes sources de matières premières 416
Les grandes filières de transformations 420
Hauts polymères 425
Savons et détergents de synthèse 431

Chapitre 26. — **Les mécanismes réactionnels et leur étude** 433

Etude expérimentale des mécanismes réactionnels 434
Exemples de mécanismes divers 441

Chapitre 27. — **Les grandes classes de réactions** 451

Substitution nucléophile sur un carbone saturé 452
Substitution nucléophile sur un carbone non saturé 453
Substitution électrophile sur un carbone saturé 454
Substitution électrophile sur un carbone insaturé 455
Addition électrophile 455
Addition nucléophile 456
Elimination 457
Réarrangement 457
Réactions radicalaires 459

Exercices de récapitulation 461

ANNEXES

Réponses aux questions de contrôle 463

Résolution des exercices 478

Bibliographie 491

Index alphabétique 493

M. Bertin J. Renault

nouveaux programmes

Exercices de thermodynamique

Classes préparatoires
1er cycle universitaire

Dunod Université

Le *Cours de physique* se compose de 8 volumes :

- 4 volumes pour la classe de mathématiques supérieures et la 1re année universitaire ;
- 4 volumes pour la classe de mathématiques spéciales et la 2e année universitaire.

4 volumes d'exercices résolus avec rappels de cours complètent cette série :

- Exercices de mécanique classique et relativiste
- Exercices de thermodynamique
- Exercices d'électricité (2 tomes).

Ses auteurs, M. BERTIN, J.-P. FAROUX et J. RENAULT, anciens élèves de l'École Normale Supérieure, destinent ce cours aux élèves des classes préparatoires aux Grandes écoles dont il traite le programme qu'il suit également dans son esprit, ainsi qu'aux étudiants de 1er cycle scientifique des universités.

Un rapide historique du domaine traité sert d'entrée en matière à chaque ouvrage ; de la même manière, chaque chapitre s'ouvre par un bref résumé de ce que vont être son objet et le but à atteindre.

Dans chaque volume sont développées de multiples applications illustrant l'exposé, qui insiste tout particulièrement sur la signification physique des phénomènes étudiés. Y figurent également, pour aider à une bonne assimilation du cours, de nombreux exercices, dont les réponses sont fournies, ainsi que des énoncés de problèmes.

En outre, le *Formulaire de physique* de J. RENAULT rassemble la totalité des définitions et formules exploitées dans l'ensemble du cours.

9 782040 157340

ISBN 2-04-015734-4

F85/84-11

Table des matières

AVERTISSEMENT

Cet ouvrage est composé de trois parties distinctes : un résumé des principaux résultats du cours, un choix d'énoncés d'exercices, et enfin les solutions de ces exercices. Les trois parties sont divisées en chapitres, suivant le même plan qui est donné ci-dessous.

Un index placé à la fin de l'ouvrage complète cette table des matières et doit faciliter la recherche de certains thèmes d'exercices.

Certains exercices sont très simples : il s'agit parfois uniquement de préciser un ordre de grandeur, ce qui est une habitude qu'il faut prendre en physique ; d'autres sont franchement plus longs ou plus difficiles. Bien que la notion de difficulté soit un peu subjective, nous avons cru bon de faire précéder les énoncés des exercices les plus délicats par une étoile (★).

PLAN DE L'OUVRAGE

1re PARTIE : Principaux résultats du cours 1

2e PARTIE : Enoncés d'exercices 27

3e PARTIE : Solutions des exercices 95

Appendice : Données numériques 195

Bibliographie 197

Index 199

DIVISION DE CHAQUE PARTIE EN CHAPITRES

Cette division est commune à chacune des trois parties ; la page indiquée correspond aux énoncés d'exercices. La subdivision éventuelle des chapitres est celle adoptée pour classer les énoncés.

1. *Généralités sur la thermodynamique* 29
A. Pression, équation d'état. — B. Thermomètres, échelles thermométriques.

2. *Enoncé du premier principe ; chaleur et calorimétrie* 33

3. *Les gaz parfaits* 37
A. Propriétés thermoélastiques. — B. Propriétés énergétiques.

4. *Théorie cinétique des gaz* 43

5. *Facteur de Boltzmann* 45

6. *Notions sur les phénomènes de transport* 53
A. Conduction de la chaleur. — B. Diffusion.

7. *Second principe, fonction entropie* 61
A. Calculs de variations d'entropie. — B. Machines thermiques. — C. Coefficients thermodynamiques, étude d'un fluide homogène. — D. Notions sommaires sur la création d'entropie.

8. *Fonctions thermodynamiques* 71
A. Fonctions thermodynamiques d'un corps homogène. — B. Etude de systèmes thermodynamiques.

9. *Changements d'état* 79
A. Equilibres diphasés d'un corps pur et détermination de chaleurs latentes. — B. Application du second principe, formule de Clapeyron. — C. Point critique, point triple.

10. *Systèmes binaires* 87

11. *Application à la chimie* 89
A. Thermochimie. — B. Equilibres chimiques, loi d'action de masse.

54 1 [illegible]

LA CHIMIE DANS TOUS SES ÉTATS

Le bêtisier commenté de la chimie

Delphine Penet

Paul Depovere

de boeck

Avez-vous déjà entendu parler du « fruitose » ? Saviez-vous que le téflon sert « à faire des poils à cuir » ? Ou encore qu'un litre d'eau à 20 °C + un litre d'eau à 20 °C = deux litres d'eau à 40 °C ?

On ne peut que sourire face aux perles des étudiants, des journalistes scientifiques... et parfois des enseignants. Paul Depovere, professeur de chimie, les a collectées et réunies dans ce bêtisier de la chimie. Il y recense les aberrations trouvées dans les copies d'élèves imaginatifs, les erreurs véhiculées par Internet et autres gags de laboratoire, tandis que de nombreux dessins viennent illustrer les situations les plus cocasses.

Mais ce bêtisier est également constructif : chacune de ces perles est commentée et expliquée, corrigeant le tir là où la science a été écornée. Cet ouvrage amusera les étudiants, les professeurs et les professionnels de la chimie, ainsi que tous ceux qui s'intéressent à cette science passionnante. Une belle façon d'apprendre la chimie en se divertissant !

L'AUTEUR – Paul Depovere est docteur en sciences chimiques, pharmacien et candidat en sciences médicales. Professeur émérite à l'UCL-Bruxelles et professeur associé à l'Université Laval (Québec), il a enseigné la chimie générale, organique et pharmaceutique. Il a réalisé la traduction de trois grands traités publiés aux Éditions De Boeck : *Chimie générale* (McQuarrie/Rock), *Chimie organique* (Vollhardt/Schore) et *Chimie pharmaceutique* (Patrick).

LE DESSINATEUR – Formé aux sciences, sérieuses souvent, mais amoureux du dessin, drôle surtout, Gilles Macagno finit par faire se rejoindre les deux – la science et puis le dessin – en dessinant sérieusement des sciences drôles.

978-2-8041-6216-0

9 782804 162160

CHIMETA

www.deboeck.com

Conception graphique : Primo&Primo Illustration : Delphine

Table des matières

I Réponses à des questions diverses, 7

II Vive l'orthographe !, 37

III Au laboratoire, 41

IV Une chimie complètement timbrée..., 53

V Définitions soufflantes et autres affirmations soi-disant péremptoires, 61

VI Le sottisier d'Internet, 69

VII À la pharmacie aussi, 81

VIII Perles des professeurs, 85

IX À travers la presse désinvolte ! Un florilège d'erreurs !, 89

X Quelques faux amis de la langue anglaise, 95

XI Des étudiants charmants, 101

PIERRE COURTOT
directeur de la publication

540/82

Éléments de PHOTOCHIMIE AVANCÉE

HERMANN

TABLE DES MATIERES

J. LEMAIRE (Université de CLERMONT-FERRAND) :

" Introduction élémentaire à la photochimie ". p.11

G. SARTORI (Université de ROME) :

" Luminescence et composés de coordination ". p.41

E. VANDER DONCKT (Université Libre de BRUXELLES) :

" Réactions acide-base dans les états électroniques excités ". p.79

Mmes N. IVANOFF et F. LAHMANI (Université de Paris-Sud) :

" Isomérisations photochimiques du noyau benzénique". p. 131

P. COURTOT (Université de Bretagne Occidentale, BREST) :

" Photoisomérisations de polyènes conjugués ". p. 187

P.J. KROPP, C. OUANNES et R. BEUGELMANS (Université de Caroline du Nord et Institut de Chimie des Substances Naturelles de GIF-sur-YVETTE) :

" Photochimie d'oléfines et de systèmes apparentés : photoprotonation et réactions apparentées ". p. 229

A. LABLACHE-COMBIER (Université de LILLE) :

" Réactions de photo-addition et de photo-substitution de dérivés aromatiques azotés à six chaînons ". p. 289

COLLECTION UNIVERSITE

R _ Ouahès
F _ Grine
A _ Nouacer
R _ Ouzane

CHIMIE

ANNALES CORRIGÉES

troncs communs

technologie _ sciences exactes

ENTREPRISE ALGERIENNE
DE PRESSE

KHAWARYSM Edition

TABLE des MATIERES

1. Généralités 1
   - Enoncés 2
   - Corrections 4
2. L'atome : noyau , électrons , classification périodique 7
   - Enoncés 8
   - Corrections 21
3. Molécules et cristaux 41
   - Enoncés 42
   - Corrections 50
4. Généralités sur la thermodynamique, 1° principe, gaz parfaits ... 64
   - Enoncés 65
   - Corrections 69
5. Thermochimie 76
   - Enoncés 77
   - Corrections 80
6. Second principe, entropie 84
   - Enoncés 85
   - Corrections 91
7. Equilibres chimiques 100
   - Enoncés 101
   - Corrections 108
8. Solutions ioniques 119
   - Enoncés 120
   - Corrections 123
9. Sujets de synthèse 130
   - Enoncés 131
   - Corrections 149

H. GUÉRIN

540/84

chimie

tome 2

chimie descriptive

P.C. 2e année

DUNOD UNIVERSITÉ

TABLE DES MATIÈRES

Pages

CHAPITRE 3. — **ÉTUDE DES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS AUTRES QUE LE CARBONE (Chimie minérale)** . . . 1

31 **Généralités** . . . 2

311 *Les fonctions et leur nomenclature en chimie minérale* . . . 3
311.1 Composés binaires . . . 4
311.2 Fonctions acide, base et sel . . . 5
311.3 Fonction acide . . . 6
311.4 Fonction hydroxyde . . . 9
311.5 Fonction sel . . . 10

312 *Notions sur les sels complexes* . . . 13
312.1 Mise en évidence des complexes . . . 13
312.2 Constitution des complexes et nomenclature . . . 14
312.3 Liaisons dans les complexes . . . 16
312.4 Stabilité des complexes . . . 17
312.5 Isomérie dans les complexes . . . 18

313 *Les modes de préparation des gaz au laboratoire* . . . 19

314 *Utilisation des gaz comprimés* . . . 22

32 **Les principaux éléments non métalliques autres que le carbone** . . . 24

321 *L'hydrogène et ses isotopes* . . . 24
321.1 L'hydrogène . . . 24
321.2 Le deutérium (ou hydrogène lourd) . . . 36
321.3 Le tritium . . . 37

322 *L'oxygène et l'ozone* . . . 37
322.1 L'oxygène . . . 37
322.2 L'ozone . . . 47

323 *L'eau et l'eau oxygénée* . . . 52
323.1 Eau légère ou eau ordinaire . . . 52
323.2 L'eau lourde . . . 62
323.3 L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène . . . 62

324 *La famille des halogènes* . . . 69
324.1 Les halogènes . . . 69
324.2 Halogénures d'hydrogène . . . 85
324.3 Hypochlorites, chlorates et perchlorates . . . 92

325 *Le soufre et ses dérivés* . . . 93
325.1 Le soufre . . . 94

Pages

325.2 Le sulfure d'hydrogène 97
325.3 Le bioxyde de soufre ou anhydride sulfureux. . . 100
325.4 L'acide sulfurique 105

326 *L'azote et ses composés* 114
326.1 L'azote 114
326.2 L'ammoniac 118
326.3 Composés oxygénés de l'azote 125
326.4 L'acide nitreux et les nitrites 125
326.5 L'acide nitrique (ou azotique) 128

327 *Le phosphore et ses composés* 133
327.1 Le phosphore. 133
327.2 Sesquioxyde et hémipentoxyde de phosphore . . 136
327.3 Les acides phosphoriques 136

328 *Le silicium et la silice* 140
328.1 Le silicium. 140
328.2 Bioxyde de silicium ou silice 142

33 **Étude de quelques métaux** 147
331 *Caractères généraux des métaux et principes de leurs préparations* 147
331.1 Caractères généraux des métaux 147
331.2 Principes de la préparation des métaux c'est-à-dire de la métallurgie 150
331.3 Notions sur les alliages 153

332 *Les métaux alcalins et les sels de sodium* 157
332.1 Les métaux alcalins 157
332.2 Comparaison des sels des divers métaux alcalins . . 159
332.3 Étude élémentaire de certains composés du sodium . 160
332.4 Caractérisation des sels de sodium 163

333 *Le calcium et ses composés* 164
334 *Le magnésium et ses composés* 168
335 *Le zinc et ses composés* 170
336 *L'aluminium et ses composés*. 173
337 *Le fer et ses oxydes* 178
338 *Le cuivre et ses composés* 190

34 **Comparaison entre éléments à caractères non métalliques et éléments à caractères métalliques** 195

CHAPITRE 4. — **ÉTUDE DU CARBONE ET DE SES COMPOSÉS (Chimie organique)** 196

41 **Le carbone et ses oxydes** 199
411 *Le carbone* 199

Pages

412 *Les oxydes de carbone*. 205
412.1 Le bioxyde de carbone ou anhydride carbonique . 205
412.2 Le monoxyde de carbone ou oxyde de carbone . . 209

42 **L'analyse, la structure et la réactivité des composés carbonés** . . 217

421 *L'analyse élémentaire* 217

422 *Le problème de la structure* 220
422.1 Principe de la tétravalence du carbone 220
422.2 Les notions de fonction, d'homologie et de série . . 221
422.3 Les diverses isoméries 232

423 *Les composés carbonés et la réaction chimique* 247
423.1 Réactions préparatives 247
423.2 Mécanisme des réactions 248

43 **Étude des fonctions simples** 255

44 **Série aliphatique** 256

441 *Les hydrocarbures aliphatiques* 256
441.1 Les alcanes 256
Le méthane 266
441.2 Les alcènes 268
L'éthylène 279
441.3 Carbures diéthyléniques ou dioléfines 280
441.4 Les alcynes 280
L'acétylène 285
441.5 Exercices sur les hydrocarbures 288

442 *Les dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques et les composés organomagnésiens mixtes* 290
442.1 Dérivés monohalogénés des alcanes ou halogénures d'alcoyles 291
442.2 Dérivés polyhalogénés des alcanes 296
442.3 Dérivés halogénés des alcènes (éthyléniques) . . . 297
442.4 Composés organomagnésiens mixtes 297

443 *Les alcools et les éthers oxydes* 304
443.1 Les alcanols 305
Données sur quelques alcanols 316
443.2 Les éthers oxydes 317

444 *Les fonctions aldéhyde et cétone* 320
444.1 Alcanals et alcanones 320
Alcanals et alcanone particuliers 331

445 *La fonction acide carboxylique et les fonctions dérivées* . . . 333
445.1 Les alcanoïques 334
Alcanoïques particuliers 341
Les savons 343
445.2 Les anhydrides et les halogénures d'alcanoïques . . 344

Pages

446 *La fonction ester* 347
446.1 Esters formés par les alcanols avec les acides minéraux et les alcanoïques 348
447 *Les fonctions azotées en série aliphatique* 352
447.1 Les alcamides 352
Amide particulier : l'urée. 358
447.2 Les alcanes nitriles 360
Alcane nitrile particulier : le cyanure d'hydrogène. 364
447.3 Les alcamines. 365

45 **Série cyclanique** 376
451 *Cycloalcanes* 377
452 *Dérivés des cycloalcanes* 379

46 **Série aromatique** 381
461 *Les hydrocarbures aromatiques* 381
461.1 Le benzène 382
461.2 Les homologues supérieurs du benzène 391
461.21 Les alcoylbenzènes 391
461.22 Les hydrocarbures benzéniques à chaîne latérale éthylénique ou acétylénique 395
461.3 Les hydrocarbures aromatiques polynucléaires . . 396
461.4 Les hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés simples, autres que les carbures 396
462 *Les diverses fonctions en série aromatique* 399
463 *Les dérivés halogénés des hydrocarbures aromatiques* . . . 400
464 *Les alcools aromatiques et les phénols* 401
464.1 Les alcools aromatiques. 402
464.2 Les phénols 403
465 *Les aldéhydes et les cétones aromatiques*. 406
466 *Les acides aromatiques et les fonctions dérivées*. 408
467 *Les fonctions azotées en série aromatique* 409
467.1 Les dérivés nitrés des hydrocarbures aromatiques . 409
467.2 Les amines aromatiques nucléaires. 412
Exemples d'arylamines 419

47 **Examen de quelques composés à fonctions multiples ou mixtes**. . 421
471 *Diols* 422
472 *Acides alcools* 424
473 *Aminoacides* 425
Annexes 427

51 **Charbon et pétroles. Carbochimie et pétroléochimie** 427
511 *Les charbons et la carbochimie* 427
512 *Les pétroles et la pétroléochimie* 428
513 *Conclusions* 430

Pages

52 **Quelques ordres de grandeurs de productions relatifs aux industries chimiques** 431

Table des masses atomiques 432

Constantes et unités 433

Index alphabétique 435

Problèmes et exercices de chimie générale

N. GLINKA

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos 8

Chapitre premier. CALCULS STŒCHIOMÉTRIQUES ÉLÉMENTAIRES 9

1. Equivalent. Loi des nombres proportionnels 9
2. Lois principales pour les gaz 13
3. Pression partielle des gaz 15
4. Mole. Loi d'Avogadro. Volume molaire d'un gaz 17
5. Détermination des masses moléculaires des corps à l'état gazeux 20
6. Déduction des formules chimiques. Calculs à l'aide des formules et des équations chimiques 23

Chapitre II. CLASSES PRINCIPALES DES COMPOSÉS MINÉRAUX 28

Chapitre III. STRUCTURE DE L'ATOME. RADIOACTIVITÉ . . . 36

1. Structure électronique des atomes. Propriétés des éléments en fonction de la structure de leurs atomes 36
2. Structure des noyaux atomiques. Radioactivité. Réactions nucléaires 43

Chapitre IV. LIAISON CHIMIQUE 48

1. Types de la liaison chimique. Différents cas de la formation de la liaison covalente 48
2. Polarité des molécules. Structure géométrique des molécules . . 56
3. Liaison ionique. Polarisation des ions 60
4. Liaison hydrogène. Interaction entre molécules 63

Chapitre V. LOIS PRINCIPALES RÉGISSANT LES RÉACTIONS CHIMIQUES 65

1. Energétique des réactions chimiques. Calculs en thermodynamique chimique 65
2. Vitesse des réactions chimiques. Equilibre chimique 78

Chapitre VI. SOLUTIONS 93

1. Expression de la teneur de la solution en soluté. Solubilité 93
2. Effets énergétiques lors de la dissolution 101
3. Propriétés physico-chimiques des solutions diluées de non-électrolytes 103

Chapitre VII. SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES 108

1. Electrolytes faibles. Constante et degré de dissociation 108
2. Electrolytes forts. Activité des ions 115
3. Produit ionique de l'eau. Exposant d'hydrogène 117
4. Théorie protolytique des acides et des bases 120
5. Produit de solubilité 123
6. Réactions d'échange en solution électrolytique. Hydrolyse des sels 128

Chapitre VIII. RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION. PRINCIPES DE L'ÉLECTROCHIMIE 137

1. Degré d'oxydation. Oxydation et réduction 137
2. Oxydants et réducteurs 140
3. Etablissement des équations des réactions d'oxydoréduction 145
4. Equivalents des oxydants et des réducteurs 151
5. Sources chimiques d'énergie électrique. Potentiels d'électrode 153
6. Sens d'évolution des réactions d'oxydoréduction 160
7. Electrolyse 164

Chapitre IX. COMPLEXES 169

1. Détermination de la composition d'un ion complexe 169
2. Nomenclature des complexes 171
3. Equilibres dans les solutions de complexes 173
4. Propriétés magnétiques et optiques des complexes. Structure spatiale des composés de coordination 176

Chapitre X. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉTAUX. ALLIAGES 183

Chapitre XI. CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS. PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS ET DE LEURS COMBINAISONS 189

1. Généralités 189
2. Hydrogène 190
3. Halogènes 192
4. Eléments de la famille de l'oxygène 194
5. Eléments de la famille de l'azote 197
6. Carbone et silicium 203
7. Métaux du premier groupe de la classification périodique . . . 205
8. Métaux du deuxième groupe de la classification périodique. Dureté de l'eau 208
9. Eléments du troisième groupe de la classification périodique 211
10. Métaux des groupes IV, V, VI et VII de la classification périodique 213
11. Gaz rares. Métaux du huitième groupe 216

Annexe 220

Tableau 1. Quelques unités du Système international (SI) 220
Tableau 2. Relations entre quelques unités hors système et les unités SI 220
Tableau 3. Valeurs de quelques constantes physiques fondamentales 221
Tableau 4. Noms des principaux acides et de leurs sels 221
Tableau 5. Enthalpies standards de formation ΔH°_{298}, entropies S°_{298} et énergies de Gibbs de formation ΔG°_{298} de quelques corps à 298 K (25 °C) 223

Tableau 6. Constantes de dissociation de quelques électrolytes faibles en solution dans l'eau à 25 °C 224
Tableau 7. Coefficients d'activité *f* des ions en fonction de la force ionique de la solution 225
Tableau 8. Produits de solubilité de quelques électrolytes peu solubles à 25 °C 225
Tableau 9. Potentiels normaux (standards) d'électrode φ^0 en solution aqueuse à 25 °C 226
Tableau 10. Constantes d'instabilité de quelques ions complexes en solution aqueuse à 25 °C 227

Réponses aux problèmes 229

TECHNOSUP

Les FILIÈRES TECHNOLOGIQUES des ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS

541 | 8

MATÉRIAUX

لايعـــار

Biodétérioration des matériaux

Action des micro-organismes, de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique

coordination

Françoise FRITZ-FEUGEAS Alain CORNET Bernard TRIBOLLET

ellipses

La collection TECHNOSUP dirigée par Claude Chèze est une sélection d'ouvrages dans toutes les disciplines, pour les filières technologiques des enseignements supérieurs.

Niveau **A**	**Approche** (éléments, résumés ou travaux dirigés)	*IUT - BTS - 1er cycle*
Niveau **B**	**Bases** (cours avec exercices et problèmes résolus)	*IUP - Licence*
Niveau **C**	**Compléments** (approfondissement, spécialisation)	*Écoles d'ingénieurs, Master*

L'ouvrage : niveau C (Master - Écoles d'ingénieurs - Recherche)

Les matériaux, qu'ils soient métalliques, cimentaires, polymériques ou composites, souffrent de phénomènes de vieillissement dans lesquels interviennent les micro-organismes pouvant induire de la biodétérioration. Mais les micro-organismes peuvent aussi contribuer à la protection des structures, à condition de maîtriser et d'exploiter leurs immenses possibilités.

Cet ouvrage donne des éléments allant dans le sens de cette maîtrise. Il présente des cas de biodétérioration et de biodégradation. Il prend en compte tous les aspects environnementaux du milieu corrosif, en particulier l'écologie microbienne. Les différents biofilms décrits interagissant avec les matériaux, le triptyque matériau/micro-organisme/milieu est traité comme un système. Dans ces systèmes complexes, les interactions ne résultent pas de liaisons fortes et peu nombreuses entre petites entités, mais de liaisons faibles entre des entités plus ou moins ordonnées, avec une organisation variant suivant l'échelle spatiale.

Cet ouvrage, pluridisciplinaire, est un travail collectif. Il est conçu pour des lecteurs de différentes spécialités scientifiques (chimie, biologie, physique...) ou industrielles (eau, assainissement, maintenance des ouvrages...). Quelques cas industriels sont traités en fin d'ouvrage.

Les auteurs :

Françoise Fritz-Feugeas, Maître de conférences à l'INSA de Strasbourg enseigne la science des matériaux et la biomécanique. Elle dirige des recherches en biodétérioration des surfaces.

Alain Cornet, Professeur des universités à l'INSA de Strasbourg, enseigne la science des matériaux et l'ingénierie des surfaces. Il dirige des recherches au Laboratoire de génie de la conception.

Bernard Tribollet, Directeur de recherche au Laboratoire CNRS Interfaces et Systèmes Électrochimiques (Paris VI) dirige des recherches en électrochimie notamment appliquées à la biocorrosion.

Illustration de couverture : Dessin de Léonard de Vinci.

9 782729 839963

www.editions-ellipses.fr

Table des matières

PARTIE A : OUTILS – INTRODUCTION A LA CORROSION ET A LA PHYSICO-CHIMIE DES SURFACES

Chapitre I : INTRODUCTION A L'ELECTROCHIMIE ET A LA CORROSION 1
1- Résistance et cellule électrochimique 1
2- Courbes de polarisation des systèmes électrochimiques 2
2.1. Courant nul 2
2.2. Contrôle cinétique 4
2.3. Limitation par le transport de matière 4
2.4. Définition des potentiels 5
3- Application à la corrosion 5
3.1. Représentation graphique 5
3.2. Application à un blocage de la surface active de l'électrode 6
3.3. Application à une électrode passive 7
3.4. Courant cathodique limité par le transport de matière 7
3.5. Corrosion de surface hétérogène 8
4- Corrosion localisée 9
4.1. Corrosion caverneuse 9
4.2. Corrosion par piqûres 9
4.3. Corrosion sélective 10

Chapitre II : INTRODUCTION A LA PHYSICO-CHIMIE DES SURFACES 11
1- L'énergie superficielle, moteur de l'évolution 11
1.1. Rappels et repères 12
1.2. Tension ou énergie superficielle 13
2- Réactivité des surfaces 14
2.1. Mécanismes 14
2.2. Adsorption 14
3- Structures des surfaces 16
4- Adhésion 17
4.1. Introduction 17
4.2. Forces et mécanismes d'adhésion 17
4.3. Adhésion thermodynamique 18

PARTIE B : INTRODUCTION A LA BIODETERIORATION

Chapitre III : INTERACTIONS ENTRE MATERIAUX ET SYSTEMES BIOLOGIQ 21
1- Interfaces et systèmes dispersés 21
1.1. Frontières de phases 21
1.2. Colloïdes 24
1.3. Résolution spatiale de l'information chimique 25
2- Etat des surfaces réelles 26
2.1. Surfaces de haute énergie 26
2.2. Surfaces de faible énergie 28
3- Adsorption de macromolécules bioloqiques 29
3.1. Facteurs influençant l'adsorption 29
3.2. Non réversibilité de l'adsorption de protéines 30
3.3. Enzymes adsorbées 31
3.4. Enzymes et dégradation des matériaux 34
4- Adhésion primaire de microorganismes 36
4.1. Cadres théoriques de base 36
4.2. Macromolécules aux interfaces 38
5- Conclusion 43

Chapitre IV : MICRO-ORGANISMES ET METABOLISME 45
1- Les bactéries dans leur environnement 45
2- La cellule bactérienne 48
3- Le métabolisme cellulaire 49
3.1. Sources de carbone et d'énergie 49
3.2. Métabolisme énergétique 49
4- Les bactéries sulfato-réductrices (BSR) 50
4.1. Métabolisme énergétique 50
4.2. Métabolisme et corrosion 53
5- Les bactéries thiosulfato-réductrices (BTR) 55
6- Le grand puzzle de la corrosion bactérienne 57

Chapitre V : ESPACE INTERCELLULAIRE DES BIOFILMS 59
1- De l'architecture des biofilms 60
2- Composition physico-chimique des EPS 62
3- Activités associées aux EPS 64
4- Conclusion 66

PARTIE C : MECANISMES DE LA BIODETERIORATION

Chapitre VI : MECANISMES DE LA BIODETERIORATION DES MAT. METALL. 67
1- Introduction 67
2- Nature électrochimique de la biocorrosion 69
3- Rôle spécifique du biofilm 71
4- Les aciers au carbone ou peu alliés 72
4.1. Milieux aérés 72
4.2. Milieux désaérés 73
4.3. Conditions mixtes 75
4.4. Influence des éléments d'alliage 76
5- Les aciers inoxydables 76
5.1. Milieux aérés 76
5.2. Milieux désaérés 79
5.3. Comportement en conditions mixtes 80
6- Le cuivre et ses alliages 81
7- L'aluminium et ses alliages 82
8- Prévention et conclusion 82

Chapitre VII : BETONS : BIOALTERATION ET BIODETERIORATION 85
1- Introduction 85
2- Bioaltération 87
3- Biodégradation 88
3.1. Dégradation du béton 88
3.2. Dégradation des armatures métalliques 90
4- Facteurs d'influence de la biodégradation des bétons 90
4.1. Microorganismes incriminés 90
4.2. Matériau 94
4.3. Milieu 97
5- Processus de biodégradation des bétons 98
5.1. Attaques physiques d'origine biologique 98
5.2. Attaques chimiques d'origine biologique 99
6- Conclusion 100

PARTIE D : METHODES EXPERIMENTALES

Chapitre VIII : ANALYSE DES BIOFILMS 101
1- Introduction 101
2- Collecte et production des biofilms 103
2.1. Principales méthodes de collecte des biofilms 103
2.2. Outils et réacteurs pour la production de biofilms en laboratoire 104
3- Caractérisation de la matrice des biofilms 105
3.1. Analyse de la composition chimique des biofilms 105
3.2. Analyse de la composition microbienne 106
4- Analyse in situ des biofilms 115
4.1. Analyse par spectrométrie infrarouge 115
4.2. Analyse des phases cristallisées par diffraction des rayons X (DRX) 115
4.3. Spectrométrie de photoélectrons (XPS) 116
4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) 117
4.5. Microscopie électronique en transmission (MET) 119
4.6. Microscopie confocale à balayage laser 120
4.7. Détermination de l'épaisseur des biofilms par un capteur électrochim 121

Chapitre IX : OUTILS DE BIOLOGIE MOLECULAIRE 123
1- L'extraordinaire diversité du monde microbien 123
1.1. Histoire de la découverte de la diversité des microorganismes 123
1.2. Les microorganismes dans tous les cycles biogéochimiques 124
1.3. Les microorganismes sont majoritairement incultivés 124
2- L'ARN ribosomal, un marqueur moléculaire taxonomique 124
2.1. Classer les microorganismes, un pré requis aux études de diversité 124
2.2. La phylogénie moléculaire des ARN ribosomaux 125
2.3. L'identification bactérienne par analyse des ADNr16S 126
3- La microbiologie de systèmes, ... 126
3.1. Étude des molécules du système 126
3.2. Extraction et purification de l'ADN environnemental 128
3.3. Amplification des ADNr 16S de l'ADN environnemental 128
4- La diversité bactérienne d'un système 128
4.1. Constitution de banques de clones 128
4.2. Réalisation d'empreintes de diversité 130
4.3. Puces phylogénétiques 131
5- Diversité bactérienne et activité 132
5.1. Diversité des bactéries actives par études des ARNr environnementaux 132
5.2. Phylogénie moléculaire de gènes de fonction 132
5.3. Traçage isotopique des acides nucléiques (DNA/RNA-SIP) 133
6- Localisation-imagerie 133
6.1. Techniques microscopiques exploratoires 134
6.2. Combinaison avec l'imagerie isotopique 134
7- Les ressources de la diversité microbienne. Perspectives 134

Chapitre X : MICROSCOPIES DE FLUORESCENCE 137
1- La fluorescence appliquée aux microorganismes 137
1.1. Quelles informations peut apporter la fluorescence ? 137
1.2. Les fluorophores 138
1.3. Paramètres influençant la fluorescence 139
2- Les dispositifs expérimentaux 139
2.1. Généralités sur les microscopies plein champ et confocale 139
2.2. Microscopie biphotonique 140
3- Quelques exemples 141
3.1. Imagerie d'intensité de fluorescence 142
3.2. Imagerie spectrale de fluorescence 143
3.3. Imagerie de durées de vie de fluorescence 144
3.4. Spectroscopie de corrélation de fluorescence 144

Chapitre XI : SPECTROMETRIE INFRAROUGE (IRTF) 147
1- Principe de la spectroscopie IRTF 147
2- Spectres IR des bactéries 149
2.1. Standardisation des conditions de culture et d'enregistrement 152
2.2. Enregistrement et traitement des spectres 152
2.3. Identification de souches bactériennes par spectroscopie IRTF 153
2.4. Caractérisation biochimique de souches bactériennes. 154
3- Exemple d'application 155
3.1. Flore sulfurogène impliquée dans la corrosion marine 155
3.2. Réalisation de la spectrothèque de référence 156
4- Conclusion 158

Chapitre XII : SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUE ET IONIQUE 159
1- Contexte de la biodétérioration des matériaux 159
2- Spectroscopie de photoélectrons 160
2.1. Principe de l'analyse des surfaces par spectroscopie de photoélectrons 160
2.2. Informations recherchées par l'analyse XPS 162
2.3. Exemples d'application 163
3- Spectroscopie ionique 167
3.1. Principe de l'analyse des surfaces par spectroscopie ionique 167
3.2. Informations recherchées par l'analyse ToF-SIMS 168
3.3. Exemples d'application de la spectrométrie ionique à temps de vol 169
4- Conclusion 171

Chapitre XIII : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ENVIRONNEMENTALE 173
1- Pourquoi un microscope environnemental ? 173
2- Le concept environnemental 174
2.1. Les innovations 174
2.2. Modes de fonctionnement du MEBE 177
2.3. Modes de détection 177
2.4. Mode WET STEM 178
3- Conclusion 178

Chapitre XIV : SPECTROSCOPIE DE FORCE ATOMIQUE 179
1- Principe et applications aux cellules microbiennes 179
2- Proprietes nano-mecaniques 183
3- Forces d'adhesion non-specifiques et bio-specifiques 185
4- Conclusion 188

Chapitre XV : MESURES ELECTROCHIMIQUES LOCALES 189
1- Le microscope électrochimique à balayage 190
1.1. Principe du SECM 190
1.2. Instrumentation 193
1.3. Limitations 193
1.4. Applications à l'étude de processus de corrosion localisée 194
2- Les microcellules électrochimiques 196
2.1. Avantages et limites des différentes microcellules électrochimiques 197
2.2. Etape de validation des mesures électrochimiques locales 198
2.3. Apports dans l'étude des processus de corrosion localisée 199
2.4. Apports de l'utilisation des techniques non-électrochimiques 201
2.5. Prédiction des processus d'endommagement 203
3- Perspectives et futurs développements 204

PARTIE E : CAS INDUSTRIELS ET PREVENTION

Chapitre XVI : DETECTION EN CONTINU DES BIOFILMS 205
1- Introduction 205
2- Développement d'un capteur de biofilm 206
2.1. Méthodes expérimentales 207
2.2. Détermination de l'épaisseur du biofilm 209
2.3. Cinétique de formation du biofilm 210
2.4. Elasticité du biofilm 210
3- Détermination de l'efficacité des traitements 211
3.1. Etude comparative en laboratoire de l'impact sur les biofilms 212
3.2. Essais sur des sites industriels 214
4- Conclusion 219

Chapitre XVII : PROTECTION CATHODIQUE ET BACTERIES 221
1- Principe de la protection cathodique 221
1.1. Techniques d'application de la protection cathodique 222
1.2. Formation du dépôt calcomagnésien 223
2- Action des bactéries 225
2.1. Bactéries sulfurogènes 225
2.2. Paramètres 227
3- Conclusion 228

Chapitre XVIII : SYSTEMES ANTI-SALISSURES MARINES 229
1- Inconvénients et formation des salissures marines 229
2- Lutte antisalissures 231
2.1. Les peintures antisalissures 231
2.2. Protection de capteurs océnographiques 235
3- Conclusion 238

Chapitre XIX : CORROSION DE L'ACIER EN ENVIRONNEMENT PORTUAIRE 239
1- Introduction 239
2- Contexte du domaine industrialo-portuaire 240
2.1. Les ports de commerce : poumons économiques d'un pays 240
2.2. Types de structures métalliques en zones portuaires 240
3- L'environnement marin, milieu vital mais agressif 240
3.1. Caractéristiques de l'eau de mer 240
3.2. Impact de l'environnement marin sur les matériaux métalliques 241
4- Principaux phénomènes de corrosion 242
4.1. Principales formes de corrosion liées à un site exposé aux marées 242
4.2. Autres formes de corrosion 246
4.3. Etude de la corrosion accélérée en basses-eaux (ports nord européens) 247
4.4. Autres expérimentations réalisées sur sites portuaires 249

وزارة التعليم العالي
المكتبة
المدرسة العليا للأساتذة بوزريعة

ADVANCES IN CHEMICAL PHYSICS

Edited by I. PRIGOGINE
University of Brussels, Brussels, Belgium
and S. A. RICE
University of Chicago, Chicago, U.S.A.

VOLUME XVI

INTERSCIENCE PUBLISHERS
a division of
John Wiley & Sons London-New York-Sydney-Toronto

ADVANCES IN PETROLEUM CHEMISTRY AND REFINING

VOLUME II

CONTENTS

GROUP I. Economics and Future Trends

1. Raw Materials for the Petrochemical Industry.

By Paul W. Cornell and V. N. Hurd 2

Introduction 3

Development of Petrochemical Raw Material Sources . . 4

An Analysis of Factors Which Dictate the Choice of a Given Raw Material 7

Hydrocarbons as Petrochemical Raw Materials 19

Paraffins 19

Olefins 21

Diolefins 33

Acetylenes 33

Naphthenes 34

Aromatics 36

Nonhydrocarbons as Petrochemical Raw Materials 43

Future Availability of Petrochemical Raw Materials . . . 46

2. Trends in Lubricants.

By W. A. Zisman and C. M. Murphy 48

Introduction 49

Friction and Wear 50

Relation of Molecular Structure to Bulk Properties of Liquid Lubricants 58

Synthetic Lubricating Oils 69

Antioxidants 82

Viscosity Index Improvers 85

Pour Point Depressants 94

Polar Organic Rust Inhibitors 94

Detergency in Oils 103

Lubricating Greases 106

General Trends 110

GROUP II. Unit Operations and Design

3. Pebble Heaters.

By Robert A. Findlay and R. R. Goins 126
Introduction 127
Importance of Thermal Cracking to the Petroleum Industry 127
Comparison of Methods for High Temperature Cracking 128
History of the Pebble Heater Technique 131
Theoretical Principles Involved in Pebble Heater Design and Operation 134
Chemistry of Hydrocarbon Cracking Reactions 134
Heat Transfer in Porous Beds 138
Flow Distribution in Pebble Beds 140
Temperature Gradients in Pebble Heaters 151
Pebble Heater Processes 156
Steam and Air Preheating 157
Cracking of Light Hydrocarbons 158
Operation on Heavy Oils and Residuum 168
Nitrogen Fixation in Pebble Heater 180
Miscellaneous Pebble Heater Processes 184
Pebble Heater Equipment and Mechanical Operation . . 186
Pebbles 186
Pebble Heater Refractory Linings 191
Pebble Handling 194
Mechanical Operation 202
Conclusions 203

4. Radiation Techniques.

By Jerome Kohl 208
Introduction 209
Sources of Radioisotopes 209
Selecting the Radioisotope 210
Isotope Milkers 211
Measurement of Nuclear Radiation 214
Ionization Chamber 214
Geiger-Mueller Detectors 215
Scintillation Detector 216
High Voltage Requirements 217
Energy Spectrometry 218

Radiological Safety in Petroleum Applications of Radioisotopes 218
Hazards from External Radiation 220
Hazards from Internal Radiation 221
Disposal of Radioactive Wastes 222
Legal Aspects of Radioisotope Utilization 223
The Federal Controls 224
State Controls 226
Measurement of Concentration 228
Sulfur Analysis 228
Hydrogen Analysis 235
Backscattering Concentration Gage 239
Argon–Ammonia Analysis 239
Boron Analysis 240
Determination of Water Content 241
Neutron Activation 243
Isotope Dilution 245
Radiochemical Exchange 246
Determination of Particle Size 247
Measurement of Flow 250
Peak Timing 250
Flow by Dilution 253
Flow by Total Count 253
Gas Flow 255
Velocity Profiles 256
Flow Pattern Studies 256
Leak Location 256
Mixing 257
Liquids and Greases 257
Catalyst Mixing 259
Gas Mixing 261
Large-Scale Mixing Studies 262
Fractionating Tower Studies 262
Determination of Liquid-Vapor Equilibrium 263
Point Hold-up Studies 263
Determination of Entrainment and Tray Leakage 263
Catalytic Cracking Plant Studies 266
Engine Studies 270
Determination of Ring Rotation and Side Wear 274

Sensitivity 277
Two Radioisotope Techniques 278
Lubricant Studies with Radioactive Tracers 280
Studies of Engine Deposit Formation 281
Studies of Chemical Reactions 281
Level Gages 283
Measurement of Specific Gravity 286
Obtainable Accuracy and Sensitivity 292
Theory of X-Ray, Beta, and Bremsstrahlung Gages . . 297
Beta Fluid Density Gage 298
Gamma Gages for Liquids and Slurries 299
Silt Density in Streams, Harbors, etc. 301
Gas Specific Gravity 301
Fluidized Catalyst Specific Gravity 301
Cement Slurry Gage 304
Soil Specific Gravity 305

GROUP III. Refining Processes

5. Sulfuric Acid Alkylation of Paraffins.
By D. H. Putney 314
Introduction 315
Operating Variables 316
Per Cent Isobutane in Hydrocarbon Effluent from Reactor 316
Isobutane to Olefin Ratio 320
Reaction Temperature 321
Space Velocity 321
Acid Strength 323
Acid to Hydrocarbon Ratio in Reactor 325
Degree of Mixing 326
Settler Operation 327
Plant Types 330
Time Tank Reactor System 331
Cascade-Type Reactor System 331
Contactor-Type Reactor System 337
Feedstocks 347
Butenes 347

Propylene 349
Pentenes 350
Feed Contaminants 351
Fractionation 353
Future Trends 354
6. Coking Petroleum Residues.
By Samuel W. Martin and Lowell E. Wills 356
Introduction 357
Pyrolysis of Residual Hydrocarbons 358
Thermal Decomposition 359
High Temperature Coking 360
Low B.t.u. Oil Gas Production 360
High B.t.u. Oil Gas Production 361
Visbreaking and Thermal Cracking 363
Low Temperature Coking 364
Delayed Coking of Petroleum Residues 367
Delayed Coking Literature 371
Delayed Coking Process 375
Commercial Delayed Coking 387
Fluid Coking of Petroleum Residues 387
Fluid Coking Literature 390
Fluid Coking Process 394
Commercial Fluid Coking 401
Contact Coking 406
Comparative Coker Product Distributions 410
Economic Factors Conducive to Coking 422
Conclusion 430
7. Radiation Processing.
By John W. Otvos and Charles D. Wagner 435
Introduction 435
General Nature and Effects of Ionizing Radiation 436
Forms of Energy Applied to Chemical Systems 436
Comparison of Effects 439
Primary Processes in Radiation Chemistry 439
Production of Energetic Charged Particles 439
Production of Ions and Excited Molecules by Energetic Charged Particles 442
Secondary Processes 443

Reactions of Ions 444
Reactions of Excited Molecules 446
Yields of Ions and Radicals 447
Penetrating Characteristics of Ionizing Radiation 449
Electrons 449
Photons 451
Neutrons 452
Unique Aspects of Ionizing Radiation in Generating Active Species 453
Nature of Future Radiation Processes 454
General 454
Examples of Potential Processes 457
Sources of Ionizing Radiation 461
Electron Accelerators 466
Nuclear Reactors and By-products 468
Research Sources 470
Radiation Process Costs 470
Accelerators 472
Isotopic Sources 473
Present Commercial Processes 473
Literature on Radiation Chemistry 476

GROUP IV. Petrochemicals

8. Synthetic Detergents from Petroleum.
By G. M. Cook, R. D. Stayner, and M. P. Youker 480
Introduction 481
Theoretical Principles 482
History 484
Statistics 486
Household Product Requirements 490
Dodecylbenzene Sulfonates 492
Propylene Tetramer Manufacture 492
Dodecylbenzene Manufacture 498
Sulfonation of Dodecylbenzene 504
Other Alkyl Aryl Sulfonates 509
Kerylbenzene Sulfonates 509
Alkylbenzene Sulfonates from Fischer-Tropsch Olefins 510

Alkylnaphthalene Sulfonates 511
Petroleum Sulfonates 511
Other Surface Active Agents 511
Anionic Types 511
Nonionics 514
Cationics 515
Detergent Properties 515
Evaluation Methods 519
Chemical and Physical Measurements 520
Screening Tests 521
Practical Tests 522
Market Testing 524
Applications for Surface Active Agents 524
Household 524
Industrial 524

9. Commercial Production of Hydrazine.
By B. H. Nicolaisen, R. C. Harshman, and C. C. Clark 530
Introduction 531
Hydrazine as a Petrochemical 531
Physical and Chemical Properties of Hydrazine 531
Uses of Hydrazine 533
General Methods of Preparation 534
Raschig Process 537
Theory of the Synthesis from Ammonia and Hypochlorite 537
Laboratory Rate Studies 540
Kinetics of the Reactions 543
German Production 546
Olin Mathieson Production 550
Urea Process 553
Production of Anhydrous Hydrazine 555
Ammonolysis of Dihydrazine Sulfate 555
Azeotropic and Extractive Distillation 557
Storage and Handling 562
Economics 565
Ammonia and Urea Processes 566
Alternate Processes for the Production of Anhydrous Hydrazine 569
Economic Balances within the Ammonia Process 571

GROUP V. Mechanical Equipment

10. Mechanical Aspects of Houdriflow Catalytic Cracking Process.
By James B. Holiman 580
Introduction 581
Catalyst–Lift Gas Disengager 586
Reactor Seal Leg 588
Reactor Top Seal Zone 591
Reaction Zone 592
Vapor Disengager 594
Purge Zone 595
Regenerator or Kiln 597
Cooling Zone 599
Kiln Withdrawal Section 603
Catalyst Lift Systems 605
Catalyst Lift Pipes 606
Index 611
Cumulative Index, Volumes I–II 633

Les cours de

Paul Arnaud

CAMPUS LMD

SITE COMPLÉMENTAIRE www.chimie-organique.net

CHIMIE ORGANIQUE

Cours avec 350 questions et exercices corrigés

18e édition

entièrement refondue par :

Brigitte Jamart

Jacques Bodiguel

Nicolas Brosse

DUNOD

SCIENCES SUP

Les cours de Paul Arnaud

18e édition entièrement refondue par :
Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel et Nicolas Brosse

CHIMIE ORGANIQUE

Cours avec 350 questions et exercices corrigés

Ce cours de Paul Arnaud est conçu pour les étudiants des Licences Sciences de la Matière ou Sciences de la Vie et des filières Santé qui débutent dans la chimie organique. Il intéressera également les candidats au Capes Physique et Chimie. **Aucune connaissance préalable** en chimie organique n'est nécessaire.

Cette 18e édition a été entièrement remaniée, afin de la rendre **encore plus pédagogique**, et elle s'est enrichie d'un chapitre supplémentaire sur la chimie verte. Par ailleurs, les **QCM** ont tous été renouvelés et des exercices corrigés ont été ajoutés.

Le cours fournit les **bases essentielles** à connaître en chimie organique (structure des molécules, nomenclature, stéréochimie, mécanismes réactionnels, fonctions simples), afin d'aborder facilement les fonctions multiples et mixtes, les hétérocycles et les composés naturels (glucides, terpènes, protides, stéroïdes).

Des QCM et plus de 350 questions et exercices, accompagnés de leur solution, donnent à l'étudiant la possibilité d'évaluer ses acquis et d'approfondir son travail.

Un **site Web compagnon**, www.chimie-organique.net, propose des QCM interactifs, des reportages photos sur des expérimentations et un bilan sur la chimie industrielle.

PAUL ARNAUD était professeur à l'université Joseph Fourier de Grenoble.

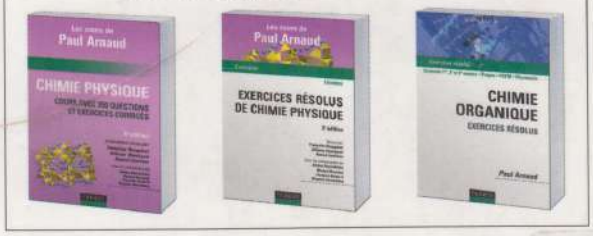
BRIGITTE JAMART est professeure à l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) et directrice de l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM, INPL) de Nancy

JACQUES BODIGUEL est maître de conférences à la faculté des sciences et techniques de l'université Henri Poincaré de Nancy

NICOLAS BROSSE est professeur à la faculté des sciences et techniques de l'université Henri Poincaré de Nancy

MATHÉMATIQUES
PHYSIQUE
CHIMIE
SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
INFORMATIQUE
SCIENCES DE LA VIE
SCIENCES DE LA TERRE

Les ouvrages de Paul Arnaud



6676910
CAMPUS CHIMIE ORGA
9782100528998

LICENCE 1 2 3 | MASTER 4 5 | DOCTORAT 6 7 8

www.dunod.com

DUNOD

TABLE DES MATIÈRES

Pour commencer quelques conseils... IX

Mode d'emploi de l'ouvrage XIV

Premier contact avec la chimie organique XVI

PARTIE I
CHIMIE ORGANIQUE GÉNÉRALE

CHAPITRE 1 • LA STRUCTURE DES MOLÉCULES ORGANIQUES 3

1.1 Les éléments constitutifs des composés organiques 4
1.2 Les formules développées planes 4
1.3 L'isomérie plane 13
1.4 Groupes et radicaux 16

CHAPITRE 2 • LA GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES ORGANIQUES 23

2.1 Les bases de la stéréochimie 24
2.2 L'orientation des liaisons autour d'un atome 27
2.3 Les chaînes carbonées 29
2.4 Les distances interatomiques et les rayons atomiques 42

CHAPITRE 3 • LA STÉRÉOISOMÉRIE 47

3.1 La chiralité : notion d'énantiomérie 48
3.2 Les conséquences de la chiralité 53
3.3 La configuration absolue 57
3.4 Composés comportant plus d'un carbone asymétrique : relation d'énantiomérie et de diastéréoisomèrie 61
3.5 Diastéréoisomérie due à la présence d'une double liaison 66

CHAPITRE 4 • LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES 73

4.1 La notion de structure électronique 74
4.2 La liaison covalente 75
4.3 La polarisation des liaisons 83
4.4 Les structures à électrons délocalisés 88

CHAPITRE 5 • LES RÉACTIONS ET LEUR MÉCANISME 105

5.1 La notion de mécanisme réactionnel 106
5.2 Aspects énergétique et cinétique 108
5.3 Aspect électronique 114
5.4 Aspect stéréochimique 123
5.5 Acidité et basicité 124
5.6 Les solvants et leur rôle 127
5.7 Oxydoréduction en chimie organique 130

CHAPITRE 6 • LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES 137

6.1 La nature du problème 138
6.2 Purification de l'échantillon 139
6.3 Masse molaire, composition centésimale et formule brute 142
6.4 Constantes physiques 145
6.5 Caractérisation chimique 146
6.6 Méthodes spectroscopiques 147

CHAPITRE 7 • LA NOMENCLATURE 171
7.1 Hydrocarbures 172
7.2 Composés à fonctions simples et multiples 178
7.3 Composés à fonctions mixtes 189
7.4 Nomenclature « grecque » 191

PARTIE II
CHIMIE ORGANIQUE DESCRIPTIVE

Méthodes de préparation 200
Écriture des réactions 200

CHAPITRE 8 • LES ALCANES 201
8.1 Caractères physiques 202
8.2 Réactivité 203
8.3 État naturel 209
8.4 Préparations 209

CHAPITRE 9 • LES ALCÈNES 217
9.1 Caractères physiques 218
9.2 Réactivité 218
9.3 État naturel 236
9.4 Préparations 237

CHAPITRE 10 • LES ALCYNES 247
10.1 Caractères physiques 248
10.2 Réactivité 248
10.3 Préparations 257

CHAPITRE 11 • HYDROCARBURES CYCLIQUES 265
11.1 Caractères physiques 267
11.2 Réactivité 269
11.3 État naturel 271
11.4 Préparations 272

CHAPITRE 12 • LES ARÈNES 277
12.1 Caractères physiques 279
12.2 Réactivité 280
12.3 État naturel 295
12.4 Préparation 295

CHAPITRE 13 • LES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS 303
13.1 Caractères physiques 304
13.2 Réactivité 304
13.3 Préparations 319
13.4 Dérivés fluorés 322
13.5 Termes importants. Utilisations 322

CHAPITRE 14 • LES COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES 331
14.1 Préparation 333
14.2 Réactivité 337

CHAPITRE 15 • LES ALCOOLS 349
15.1 Caractères physiques 350
15.2 Réactivité 352
15.3 État naturel 366
15.4 Préparations 366
15.5 Termes importants. Utilisations 371
15.6 Thiols 375
15.7 Thioéthers 377

CHAPITRE 16 • LES PHÉNOLS 385
16.1 Caractères physiques 386
16.2 Réactivité 386
16.3 État naturel 391
16.4 Préparations 392
16.5 Termes importants. Utilisations 394

CHAPITRE 17 • LES AMINES 399
17.1 Caractères physiques 400
17.2 Réactivité 401
17.3 État naturel 414
17.4 Préparations 414

CHAPITRE 18 • LES ALDÉHYDES ET LES CÉTONES 425
18.1 Caractères physiques 426
18.2 Réactivité 426
18.3 État naturel 445
18.4 Préparations 445

CHAPITRE 19 • LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DÉRIVÉS 455
19.1 Caractères physiques 456
19.2 Réactivité 456
19.3 État naturel 461
19.4 Préparations 462
19.5 Les dérivés des acides 464

CHAPITRE 20 • COMPOSÉS À FONCTIONS MULTIPLES ET MIXTES 479
20.1 Composés à fonctions multiples 480
20.2 Composés à fonctions mixtes 494

CHAPITRE 21 • COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES 507
21.1 Hétérocycles à cinq atomes 508
21.2 Hétérocycles à six atomes 515
21.3 Alcaloïdes. Porphyrines. Composés biologiquement actifs 518

CHAPITRE 22 • LES GLUCIDES 525
22.1 Classification 526
22.2 Structures des oses 528
22.3 Propriétés chimiques du glucose et des oses simples 538
22.4 Les osides 540

CHAPITRE 23 • LES ACIDES AMINÉS 557
23.1 Les acides α-aminés 558
23.2 Protéines et peptides 566

CHAPITRE 24 • LES LIPIDES – LES TERPÈNES – LES STÉROÏDES 581
24.1 Les lipides 582
24.2 Les terpènes 585
24.3 Les stéroïdes 587

CHAPITRE 25 • LA CHIMIE VERTE 593
25.1 Les principes de la chimie verte 594
25.2 L'évaluation de la chimie verte 595
25.3 Les solvants 596
25.4 La catalyse 598
25.5 Vers un monde sans pétrole 601

CHAPITRE 26 • LES GRANDES CLASSES DE RÉACTIONS 607
26.1 Les intermédiaires de réactions 609
26.2 Les grandes classes de réactions 613
26.3 Outils de raisonnement en chimie organique 625

Réponses aux questions 651

Réponses aux QCM 663

Solutions des exercices 665

Lexique 697

Index 707

Le site Web compagnon

www.chimie-organique.net

- *Reportages photos*
- *QCM interactifs*
- *Informations sur la chimie industrielle...*
- *Sites Web*
- *Interviews des auteurs*
- *Exercices avec solutions détaillées*
- *...*

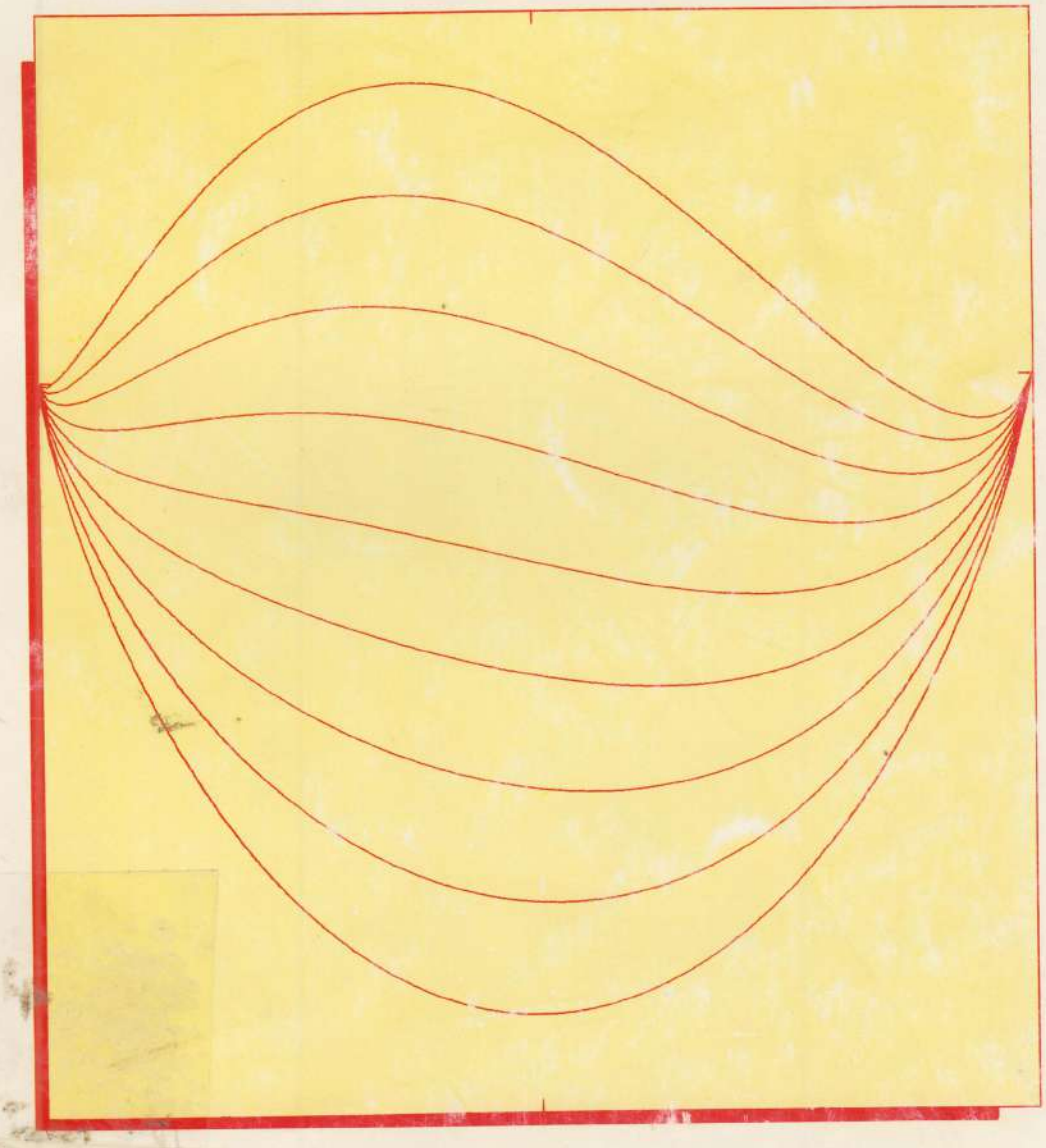
© Dunod – La photocopie non autorisée est un délit.

540.08/30

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

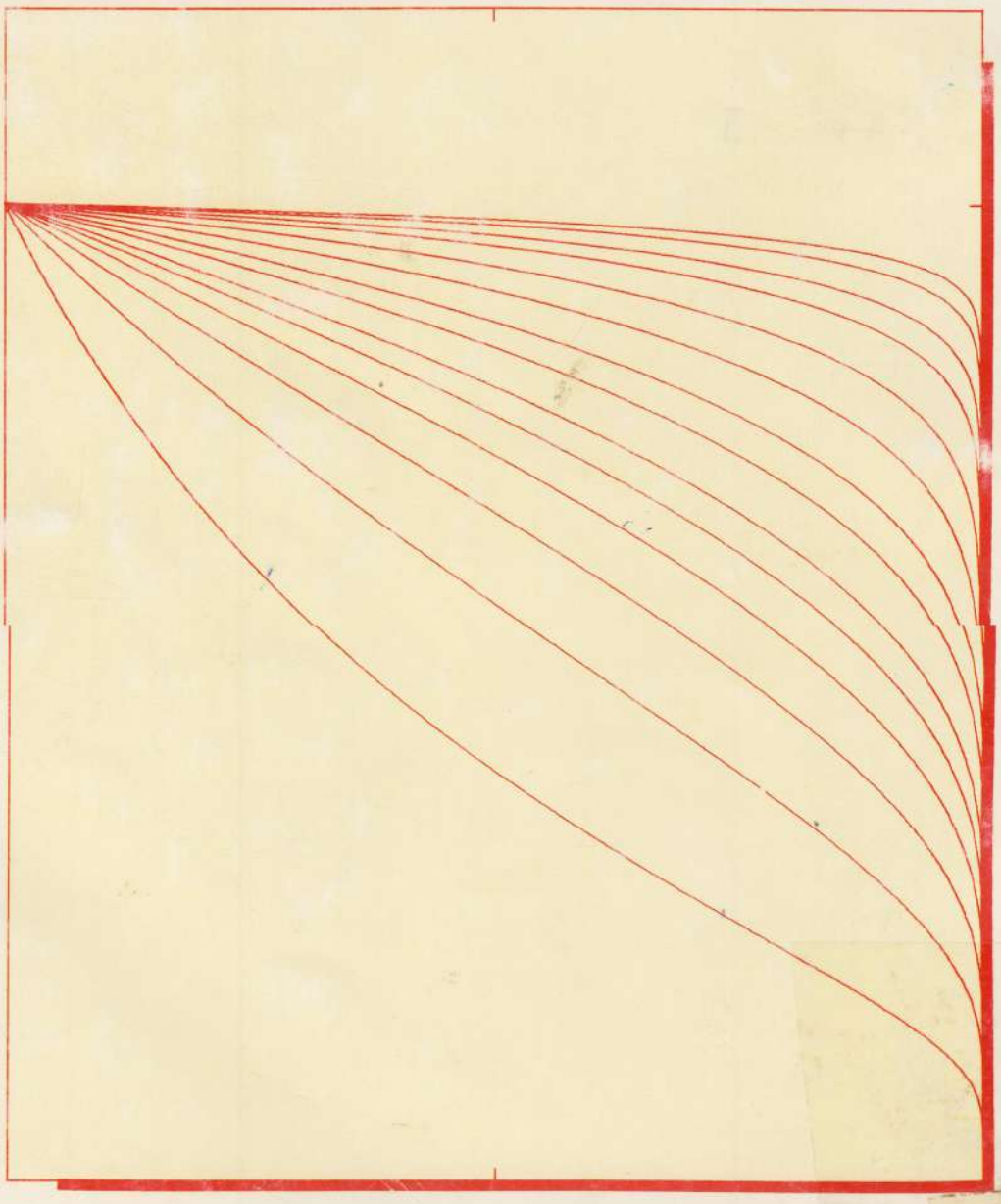
M. CHABANEL

ellipses



Tout en conservant l'exposé des principes et de leurs applications en chimie, l'auteur met l'accent sur les interprétations moléculaires de la thermodynamie chimique. Celles-ci sont en relation étroite avec d'autres secteurs de la chimie physique. Par exemple la détermination des grandeurs thermodynamiques de réaction est effectuée à partir des tables, mais aussi des données spectroscopiques. Ce cours est complété par de nombreux schémas, tableaux, applications numériques et exercices résolus qui permettent au lecteur de tester sa compréhension du texte. Des programmes BASIC fournissent des moyens supplémentaires d'exploiter les possibilités du cours.

Cet ouvrage est un outil de travail complet pour l'étudiant, l'enseignant ou l'ingénieur. Il trouve naturellement sa place au niveau du second cycle des Universités dans les filières à vocation chimique, qu'elles soient fondamentales (Chimie, Chimie Physique, Sciences Physiques) ou appliquées (ENSI, MST). Il doit aussi rendre de grands services pour la préparation aux concours d'enseignement (CAPES, agrégation) et à tous ceux qui désirent se perfectionner en Chimie Physique.



ISBN 2-7298-8617-6

TABLE DES MATIÈRES

PREFACE 5

INTRODUCTION 7

CONSTANTES ET NOTATIONS 9

• CHAPITRE I

ÉNERGIE ET ÉQUATIONS D'ÉTAT 15

1 - NOTIONS GÉNÉRALES 15
1.1. - Les systèmes thermodynamiques 15
1.2. - L'équilibre thermique 16
1.3. - Les fonctions d'état 16
1.4. - Les processus thermodynamiques 17
1.5. - Processus réversible 18
2 - FONCTIONS D'ÉTAT ÉNERGIE ET ENTHALPIE 19
2.1. - Le premier principe 19
2.2. - Travail des forces de pression. Enthalpie 19
2.3. - Variation d'énergie au cours d'un processus réversible 20
3 - ÉQUATION D'ÉTAT ET ÉCHELLE DE TEMPÉRATURE 22
3.1. - Équation d'état 22
3.2. - Échelle de température 22
4 - THÉORIE CINÉTIQUE DU GAZ PARFAIT 23
4.1. - Définition thermodynamique du gaz parfait 23
4.2. - Modèle moléculaire de gaz parfait 23
4.3. - Pression et vitesse quadratique moyenne 24
4.4. - Énergie interne d'un gaz monoatomique 25
4.5. - Le gaz parfait de molécules polyatomiques rigides 26
5 - L'ÉNERGIE DE VIBRATION DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES 27
5.1. - L'approximation classique 27
5.2. - Vibration des molécules diatomiques 29
5.3. - Vibrations des molécules polyatomiques
6 - LES FONCTIONS D'ÉTAT DANS LES CONDITIONS STANDARD 30
6.1. - Définition des conditions standard 30
6.2. - Grandeur thermodynamique de réaction 31
6.3. - Grandeur standard de formation 32
7 - LES ENTHALPIES DE RÉACTION 32
7.1. - Écart entre enthalpie et énergie de réaction 33
7.2. - Détermination expérimentale des enthalpies de formation
8 - CAPACITÉS CALORIFIQUES ET ENTHALPIES DE RÉACTION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE 33
8.1. - Les capacités calorifiques 35
8.2. - Enthalpies de réaction en fonction de la température
8.3. - Capacités calorifiques déduites de la théorie cinétique des gaz 35 37
8.4. - Capacité calorifique des solides et des liquides
9 - INTERPRÉTATION MOLÉCULAIRE DE LA VARIATION DES ÉNERGIES ET DES ENTHALPIES DE RÉACTION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE 38

10 - ÉNERGIES D'ATOMISATION ET ÉNERGIES DE LIAISON 40
11 - LES FORCES INTERMOLÉCULAIRES 41
11.1. - Les forces de Van der Waals 41
11.2. - Les interactions spécifiques 43
12 - ÉTUDE DES GAZ RÉELS 44
12.1. - Faibles écarts à la perfection: équation du viriel 44
12.2. - Forces intermoléculaires et équation d'état: équation de Van der Waals 45
12.3. - Existence de l'équilibre liquide-vapeur 47
12.4. - Les équations d'état sous forme réduite 49
EXERCICES 51

• CHAPITRE II
ENTROPIE ET SPONTANÉITÉ 55
1 - ÉTAT DE DÉGRADATION D'UN SYSTÈME 55
1.1. - Évolution et dégradation 55
1.2. - Relation de l'entropie avec le travail, la chaleur et la température 55
2 - LE SECOND PRINCIPE ET L'ENTROPIE 57
2.1. - Énoncé du second principe 57
2.2. - Principe du calcul de l'entropie 57
2.3. - Loi du travail maximum 58
2.4. - Chaleur et entropie 59
3 - CALCUL DE LA VARIATION D'ENTROPIE DANS QUELQUES PROCESSUS IMPORTANTS 59
3.1. - Transfert de la chaleur 60
3.2. - Vaporisation et autres changements d'état 61
3.3. - Détente isotherme d'un gaz parfait 61
4 - ENTROPIE ET RENDEMENT DES MACHINES THERMIQUES 63
4.1. - Rendement d'un moteur thermique fonctionnant entre deux sources 63
4.2. - Exemple de cycle: cycle de Carnot 63
5 - ENTROPIE DE MELANGE DES GAZ PARFAITS 64
6 - INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE 65
7 - PRINCIPE DE NERNST ET CALCUL DES ENTROPIES ABSOLUES 67
7.1. - Exemple de calcul de variation d'entropie entre un état ordonné et un état désordonné 67
7.2. - Principe de Nernst (ou troisième principe) 68
7.3. - Terme entropique résiduel des cristaux imparfaits à 0 K 69
8 - CALCUL DES ENTROPIES ABSOLUES STANDARD 70
8.1. - Les entropies standard 70
8.2. - Détermination des entropies absolues standard 71
8.3. - Ordre de grandeur des entropies absolues des corps purs 72
EXERCICES 74

• CHAPITRE III
POTENTIEL CHIMIQUE ET ÉQUILIBRE 77
1 - ÉQUILIBRE ET SPONTANÉITÉ DES RÉACTIONS 77
1.1. - Condition de réversibilité 77
1.2. - Condition de spontanéité 78
2 - DÉFINITION DE L'ÉNERGIE LIBRE ET DE L'ENTHALPIE LIBRE 79
2.1. - Utilité d'une nouvelle fonction d'état 79
2.2. - Changement de variables naturelles 79
2.3. - Application aux fonctions déduites de l'énergie 79
3 - ENTHALPIE LIBRE ET POTENTIEL CHIMIQUE DES CORPS PURS 80
3.1. - Signification du potentiel chimique 80
3.2. - Les enthalpies libres standard 81
3.3. - L'enthalpie libre en fonction de la pression 81
4 - LES ENTHALPIES LIBRES DE RÉACTION 82
4.1. - Variable d'avancement d'une réaction 82
4.2. - Grandeur thermodynamique de réaction 83
4.3. - Enthalpie libre de réaction 83
5 - PRÉVISION DU SENS DES RÉACTIONS DANS LES CONDITIONS STANDARD 84
5.1. - Rôle des conditions standard 84
5.2. - Les facteurs énergétiques et entropiques 84
6 - LA LOI D'ACTION DE MASSE POUR LES GAZ PARFAITS ET LES CORPS PURS A L'ÉTAT CONDENSÉ 86
7 - RELATION DE GIBBS-HELMOLTZ 87
8 - TABULATION ET INTERPOLATION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES 88
9 - ÉQUILIBRE ENTRE PHASES 90
9.1. - Potentiels chimiques dans des phases en équilibre 90
9.2. - Équilibre de changement d'état du corps pur: relation de Clapeyron 90
10 - FUGACITÉ DES GAZ RÉELS 93
10.1. - Définition de la fugacité 93
10.2. - Calcul de la fugacité 94
10.3. - Intérêt de la variable fugacité 95
10.4. - Exemple d'application 95
10.5. - La fugacité en coordonnées réduites 96
10.6. - Variation de la fugacité en fonction de T et p 96
11 - FUGACITÉS ET LOI D'ACTION DE MASSE 97
11.1. - Formulation générale 97
11.2. - Cas limite des gaz parfaits 98
11.3. - Règle de Lewis et Randall et application 98
12 - LA RÈGLE DES PHASES 99
12.1. - Énoncé de la règle des phases 99
12.2 - Conditions d'application 100
EXERCICES 100

• CHAPITRE IV
MOLÉCULES ET THERMODYNAMIQUE 105
1 - NOTIONS MATHÉMATIQUES 105
1.1. - Probabilité thermodynamique 105
1.2. - Formule de Stirling 105
1.3. - Distribution la plus probable 106
2 - LES STATISTIQUES QUANTIQUES 107
2.1. - Définitions 107
2.2. - Particules localisées ou non localisées 108
2.3. - Les statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein du gaz parfait 108
3 - CALCUL DE LA PROBABILITÉ THERMODYNAMIQUE D'UNE DISTRIBUTION 109
3.1. - La distribution la plus probable 109
3.2. - Calcul de la probabilité thermodynamique dans la statistique de Maxwell-Boltzman 109
4 - RECHERCHE DE LA DISTRIBUTION LA PLUS PROBABLE 110
4.1. - Relations de conservation 110
4.2. - Méthode des multiplicateurs de Lagrange 111
4.3. - Applications à la recherche du maximum de la probabilité thermodynamique 112
5 - SOMMES D'ÉTATS ET FONCTIONS THERMODYNAMIQUES 112
5.1. - Définition de la somme d'états et population des niveaux 112
5.2. - Calcul de l'énergie 113
5.3. - Calcul de l'entropie 113
5.4. - Calcul de l'enthalpie libre 114
5.5. - Les constantes d'équilibre 114
6 - SÉPARATION DES SOMMES D'ÉTATS CORRESPONDANT AUX DIFFÉRENTS DEGRÉS DE LIBERTÉ DE LA MOLÉCULE 115
7 - CALCUL DE LA SOMME D'ÉTATS DE TRANSLATION 116
8 - TEMPÉRATURE CARACTÉRISTIQUE DES DIFFÉRENTS DEGRÉS DE LIBERTÉ 118
8.1. - Notion de température caractéristique 118
8.2. - Ordre de grandeur des températures caractéristiques 119
9 - CALCUL DES SOMMES D'ÉTATS DES MOUVEMENTS INTERNES 120
9.1. - Somme d'états de rotation 120
9.2. - Somme d'états de vibration 122
9.3. - Somme d'états électronique 123
9.4. - Notions sur la rotation interne 124
10 -APPLICATION DE LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE À DES RÉACTIONS CHIMIQUES 125
10.1. - Détermination de l'énergie de dissociation de la molécule F_2 125
10.2. - Calcul de la constante de l'équilibre d'échange entre H_2, D_2 et HD 126
11 - DISTRIBUTION DES VITESSES DES PARTICULES D'UN GAZ 129
11.1. - Densité d'états 129
11.2. - Distribution des vitesses 130
11.3. - Grandeurs caractéristiques de la distribution 131
EXERCICES 132

• CHAPITRE V
SOLUTIONS MOLÉCULAIRES 135
1 - VARIABLES DE COMPOSITION DES MÉLANGES 135
2 - LES GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES 135
2.1. - Grandeurs molaires non conservatives 135
2.2. - Définition des grandeurs molaires partielles 136
2.3. - Relation fondamentale 136
2.4. - Relation de Gibbs-Duhem 138
2.5. - Les relations thermodynamiques 138
3 - CALCULS SUR LES GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES 139
3.1. - Application de la relation de Gibbs-Duhem 139
3.2. - Volume molaire partiel et volume molaire apparent 140
3.3. - La méthode des intersections 141
3.4. - Les enthalpies molaires partielles 142
4 - LES SOLUTIONS IDÉALES 143
4.1. - Définition de l'idéalité 143
4.2. - Influence de la pression 143
4.3. - Potentiel chimique et symétrie des relations 144
4.4. - Les grandeurs thermodynamiques de mélange en solution idéale 146
5 - LOI DES SOLUTIONS DILUÉES 147
5.1. - Allure des courbes de pression de vapeur des solutions réelles 147
5.2. - Loi de Henry 148
5.3. - Solubilité des gaz et solubilité idéale 148
5.4. - Interprétation statistique de la loi de Henry 149
5.5. - Loi de Raoult 149
5.6. - Solution diluée idéale 150
6 - ACTIVITÉS ET COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ 152
6.1. - Activités 152
6.2. - Coefficients d'activité 152
6.3. - Interprétations géométriques 153
6.4. - Résumé des notations 154
6.5. - Passage de γ_1 à γ_2 155
6.6. - Grandeurs d'excès 156
6.7. - Influence de la température 157
6.8. - Influence de la pression 157
6.9. - Utilisation de l'échelle des molalités 157
7 - ÉQUILIBRE SOLIDE PUR-SOLUTION 159
7.1. - Variance et nature des phases 159
7.2. - Étude thermodynamique dans le cas général 159
7.3. - Cas d'une solution idéale 160
7.4. - Exemple d'application 161
8 - LES PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES 162
8.1. - Propriétés colligatives et masses moléculaires 162
8.2. - Équilibre solution-vapeur (T constant): tonométrie 163
8.3. - Équilibre solution-vapeur (p constant): ébullioscopie 164
8.4. - Équilibre solide pur solution: cryoscopie 164
8.5. - Équilibre entre deux solutions à des pressions différentes osmométrie 165
9 - EXTENSION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE AUX SOLUTIONS 166
9.1. - Coefficient de partage d'un soluté entre deux solvants 166
9.2. - La réaction chimique dans le cas général 167
9.3. - Cas d'une solution idéale 168
9.4. - Cas d'une solution diluée idéale 168

10 - FORCES DE VAN DER WAALS ET SOLUTIONS NON ASSOCIÉES 168
10.1. - Les interactions non spécifiques (Forces de Van der Waals) 169
10.2. - Le modèle cellulaire des liquides 170
10.3. - Le modèle des solutions régulières 171
10.4 - Définition et étude thermodynamique des solutions régulières 173
10.5 - Autres modèles de solutions non associées 174
11 - LA MISCIBILITÉ PARTIELLE 175
11.1. - La règle des moments 175
11.2. - Critère de stabilité des solutions 176
11.3. - Exemple des solutions régulières 177
11.4. - Miscibilité partielle et pression de vapeur 178
12 - SOLUTIONS ASSOCIÉES 179
12.1. - Liaison hydrogène 179
12.2. - Liaisons de solvatation 181
12.3. - Conséquences thermodynamiques des interactions spécifiques 181
13 - NOTIONS SUR LA DISTILLATION 182
13.1. - Position du problème 182
13.2. - Distillation d'un mélange binaire idéal 183
13.3. - Les colonnes à distiller 184
13.4. - L'azéotropisme 186
13.5. - Miscibilité partielle ou nulle 187
EXERCICES 188

• CHAPITRE VI
SOLUTIONS IONIQUES 191
1 - L'ÉTAT IONIQUE 191
1.1. - Les composés ioniques purs 191
1.2. - Les composés ioniques en solution 192
1.3. - Interactions ioniques et concept d'acido-basicité de Lewis 192
2 - SOLVANTS IONISANTS 193
2.1. - Basicité et Acidité 193
2.2. - Autres propriétés déterminant le pouvoir ionisant 196
3 - THERMODYNAMIQUE DES ÉLECTROLYTES EN SOLUTION DILUÉE 196
3.1. - Loi de Henry pour les électrolytes 1-1 196
3.2. - Grandeurs moyennes 197
4 - LES PILES 198
4.1. - Les conventions 198
4.2. - Étude thermodynamique 199
4.3. - Potentiel d'électrode 201
5 - APPLICATION DES ÉLECTRODES AUX MESURES D'ACTIVITÉ PAR DIFFÉRENTS TYPES D'ÉLECTRODES 202
5.1. - Méthode de calcul des potentiels d'électrode 202
5.2. - Électrode à hydrogène: mesure de pH 203

5.3. - Électrodes métal-cation (ou du premier type) 204
5.4. - Électrodes métal-sel peu soluble (ou du deuxième type) 205
5.5. - Électrode à système redox homogène (ou du troisième type, ou d'oxydo-réduction) 206
5.6. - L'électrode de verre 206

6 - F.E.M. DES PILES ET GRANDEURS THERMODYNAMIQUES 207
6.1. - Expression générale de la f.e.m. d'une pile 207
6.2. - Cas d'un équilibre 207
6.3. - Grandeurs thermodynamiques des réactions 207
7 - ÉTUDE D'UN EXEMPLE DE MESURE DE F.E.M. STANDARD ET DE COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ 208
8 - APPLICATION DES F.E.M. DE PILES À LA PRÉVISION DU SENS DES RÉACTIONS 209
8.1. - Principe 209
8.2. - Rôle du pH 210
8.3. - Les limites dues au solvant 211
9 - RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION UTILISABLES DANS LES DOSAGES 213
9.1. - Étude d'un exemple 213
9.2. - Critère pour qu'une réaction soit pratiquement totale 213
9.3. - Les dosages par oxydo-réduction 214
10 - NOTIONS SUR LA THÉORIE DES ÉLECTROLYTES 215
10.1. - Comparaison entre les écarts à l'idéalité dans les solution moléculaires et dans les solutions ioniques 215
10.2. - Principe de la théorie de Debye et Hückel 217
10.3. - Extension de la théorie de Debye et Hückel 219
10.4. - Coefficients d'activité et effets de sel 220
10.5. - Coefficients d'activité dans les mélanges d'électrolytes et détermination du produit ionique de l'eau 221
EXERCICES 223

• PROGRAMMES BASIC 227
1 - UTILISATION DES PROGRAMMES 227
2 - PROGRAMMES GÉNÉRAUX APPLIQUÉS À DES PROBLÈMES THERMODYNAMIQUES 228
2.1. - Régression linéaire (REGLIN/BAS) 228
2.2. - Régression polynomiale (REGPOL/BAS) 228
2.3. - Résolution des équations F(x) par dichotomie (RAC/BAS) 229
3 - CALCUL DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DES COMPOSÉS ET DES RÉACTIONS CHIMIQUES (THREACT/BAS) 229
4 - COMPLÉMENT MATHÉMATIQUE SUR L'INTERPOLATION 230
5 - PROGRAMMES ET ESSAIS 232

• **APPENDICE** 245
1 - TRANSFORMATIONS PARTICULIÈRES DU GAZ PARFAIT 245
2 - RELATIONS MATHÉMATIQUES ENTRE DÉRIVÉES PARTIELLES 246
2.1. - Relation entre dérivées partielles de variables liées 246
2.2. - Changement de variables dans une fonction 247
2.3. - Condition pour qu'une expression différentielle soit une différentielle totale 247
3 - APPLICATION DES RELATIONS DIFFÉRENTIELLES AUX FONCTIONS THERMODYNAMIQUES 247
3.1. - Relations de Maxwell et entropie 248
3.2. - Équations d'état thermodynamiques: Énergie et enthalpie 248
3.3. - Les capacités calorifiques en fonction de la pression 249
3.4. - La détente isenthalpique de Joule-Thomson 250

•**TABLES** 251
TABLE I.1 Composés minéraux 251
TABLE I.1 (suite) 252
TABLE I.2 Composés organiques 253
TABLE I.3 Ions et molécules en solution acqueuse 253
TABLE II.1 Éléments 254
TABLE II.2 Composés minéraux solides ou liquides 255
TABLE II.3 Composés minéraux gazeux 256
TABLE II.4 Composés organiques gazeux 257

• **CORRIGÉS** 259

Chapitre I 259
Chapitre II 260
Chapitre III 262
Chapitre IV 264
Chapitre V 265
Chapitre VI 268

• **INDEX ALPHABÉTIQUE** 271

• **BIBLIOGRAPHIE** 275

PACES

Olivier P. THOMAS
Sylvain ANTONIOTTI

Cours de chimie organique

UE 1

- L'essentiel du cours au programme
- Fiches-mémoire et illustrations pour mieux comprendre
- Commentaires et conseils des enseignants

ellipses

Cours de chimie organique

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants en Première Année Commune aux Études de Santé mais aussi aux étudiants de licence en sciences du vivant ou physique-chimie. Il couvre l'ensemble du cours de chimie organique de la PACES et permet d'appréhender le concours de façon optimale. Ce cours met plus particulièrement l'accent sur l'application de la chimie organique au domaine du vivant, et en particulier à la biochimie. Il inclut :

- des illustrations sur l'histoire de la chimie ;
- des illustrations sur les applications de la chimie au monde du vivant ;
- des fiches-mémoire à la fin de chaque chapitre ;
- des conseils de la part des enseignants.

Il est complété par un ouvrage d'exercices corrigés en chimie organique, chez le même éditeur.

Olivier P. Thomas est maître de conférences à l'université de Nice-Sophia Antipolis. Il enseigne la chimie organique aux étudiants en PACES et en master enseignement. Ses travaux de recherche portent sur l'étude des réactions organiques mises en jeu dans les processus de biosynthèse des métabolites secondaires.

Sylvain Antoniotti est chargé de recherche au CNRS. Il enseigne la chimie organique avancée en master et en préparation à l'agrégation de sciences-physiques option chimie. Ses travaux de recherche portent sur la catalyse homogène en chimie organique, la biocatalyse, la chimie verte et éco-compatible.

9 782729 865177

www.editions-ellipses.fr

Table des matières

Chapitre 1. Atomes, Molécules, Structures 5

I. Atomes et molécules 5

1. Structure électronique de l'atome 6

a. Fonction d'onde et nombres quantiques 6

b. Orbitales atomiques 6

c. Configuration électronique et cases quantiques 7

d. La couche de valence et ses électrons 8

e. Notation de Lewis 9

f. Propriétés des atomes 9

2. La liaison chimique 10

a. Structure de Lewis des molécules 11

b. Charge formelle d'un atome dans une molécule 13

c. Formes limites de résonance ou mésomères limites 14

d. Orbitales moléculaires 15

II. Représentation des molécules 17

1. Formules brutes, semi-développées et développées 18

2. Représentation dans l'espace 19

a. Représentation en coin volant ou représentation de Cram 19

b. Projection de Newman 20

c. Projection de Fischer 20

III. Géométrie et hybridation 21

1. Figures de répulsion et géométries par la méthode VSEPR 21

2. Hybridation des orbitales atomiques 22

a. Hybridation sp^3 23

b. Hybridation sp^2 24

c. Hybridation sp 25

IV. Polarisation des liaisons et effets électroniques 26

1. Polarisation des liaisons 26

a. Moment dipolaire d'une liaison et d'une molécule 27

b. Caractère ionique d'une liaison 28

c. Polarisabilité 28

2. Effets électroniques 29

a. Effet inductif 29

b. Effet mésomère 30

3. Applications des effets électroniques 31

Chapitre 2 - Fonctions chimiques et nomenclature 37

I. Nomenclature systématique – IUPAC 38

1. Méthode de dénomination 38

2. Hydrocarbures et hydrures parents 39

a. Les alcanes 39

b. Les alcènes 42

c. Les alcynes 43

d. Les hydrocarbures cycliques aromatiques 43

II. Les fonctions chimiques 45

1. Les principales fonctions chimiques 45

a. Les halogénures 45

b. Les alcools 46

c. Les éther-oxydes et époxydes 46

d. Les aldéhydes 47

e. Les cétones 48

f. Les acétals et dérivés 49

g. Les acides carboxyliques 49

h. Les halogénures d'acyles 50

i. Les esters 51
j. Les anhydrides carboxyliques 52
k. Les amines 53
l. Les imines 53
m. Les amides 54
n. Les imides 54
o. Les nitriles 55
p. Les nitrés 55
q. Les thiols 56
r. Les sulfoxydes 57
s. Les sulfones 58
t. Les acides sulfoniques 58
2. Ordre de priorité des fonctions 59
3. Cas des hétérocycles 59
4. Autres types d'indications 61
a. Stéréochimie des double-liaisons 61
b. Configurations absolues 61
c. Configurations relatives 62
d. Autres indications 63

Chapitre 3 – Isomérie et stéréo-isomérie 67
I. Isomérie et tautomérie 67
1. Isomérie de constitution 67
2. Tautomérie 68
a. Tautomérie céto-énolique 69
b. Tautomérie des dérivés d'acides 70
II. Stéréo-isomérie 70
1. Stéréo-isomérie de conformation 71
a. L'éthane 72
b. Le butane 73
c. Le cyclohexane 74
2. Chiralité et activité optique 76
a. Chiralité 76
b. Activité optique 78
c. Composé méso 79
3. Stéréo-isomérie de configuration 80
a. Enantiomérie 81
b. Configuration absolue 82
c. Diastéréo-isomérie 85
d. Configuration relative 87

Chapitre 4- Réactivité élémentaire 93
I. Réactions acido-basiques 93
1. Historique 93
2. Réactivité 95
a. Acides faibles 95
b. Utilisation des pKa 96
c. Formes acido-basiques 98
d. Facteurs pouvant moduler l'acidité 99
II. Réactions électrophile/nucléophile 100
1. Nucléophile 100
2. Electrophile 101
3. Substitution nucléophile sur le carbone saturé 102
4. Mécanisme S_N2 103
5. Mécanisme S_N1 105
6. Substitution nucléophile et méthylation en biochimie 108
7. Réaction concurrente d'élimination 109
a. Elimination **E1** 109
b. Elimination **E2** 111

8. Addition électrophile sur la double-liaison 112
a. La dihalogénation 113
b. L'hydrohalogénation 114
c. L'hydratation 115
III. Réactions d'oxydo-réduction 116
1. Définitions 116
a. Concepts de base 116
b. Le nombre d'oxydation 117
2. Oxydation 118
a. Oxydation de composés oxygénés 118
b. Oxydation de double-liaisons C=C 120
1) Dihydroxylation 120
2) Epoxydation 121
3) Coupure oxydante 121
c. Autre fonction oxydable : le groupement thiol 121
3. Réduction 122
a. Réduction de dérivés carbonylés 122
b. Dihydrogénation des liaisons multiples C=C et C≡C 123

Chapitre 5 – Interactions et réactions 127
I. Interactions moléculaires 127
1. Interactions électrostatiques (charge-charge) 127
2. Interactions charge-dipôle 128
3. Interactions charge-dipôle induit 130
4. Interactions de van der Waals 131
a. Forces de Keesom (effets d'orientation) 132
b. Forces de Debye (effets d'induction) 132
c. Forces de London (effets de dispersion) 133
5. Les liaisons hydrogènes 133
6. Interactions entre solvant et soluté 135
a. Les solvants usuels 136
II. Réactions chimiques 140
1. L'énergie 141
2. Aspects thermodynamiques 141
3. Aspects cinétiques 143
4. Contrôles cinétiques et thermodynamiques 145
5. Catalyse 145

Chapitre 6 – Réactivité avancée 151
I. Systèmes conjugués et aromatiques 151
1. Systèmes conjugués 151
a. Description 151
b. Propriétés spectroscopiques 152
c. Cations allyliques 153
d. Diène conjugué 155
2. Systèmes aromatiques 156
a. Description 156
b. Réactivité 157
II. Réactivité des groupements carbonyle et imine 166
1. Description et nomenclature 166
2. Réactivité 167
a. $Nu^- = H^-$: addition d'hydrure (réduction) 168
b. Nu = OH : hydratation 169
c. Nu = OR : hémiacétalisation et acétalisation 170
d. Nu = NR_2 : condensation en imine/énamine 172
e. Nu = CR_3 : formation de liaison C-C 174
III. Réactivité en α des groupements carbonyle et imine 175
1. Acidité des protons en α des carbonyles 175

2. Réactivité en α des carbonyles 176
IV. Les dérivés d'acides carboxyliques 180
1. Mésomérie et réactivité 181
2. Substitution nucléophile 182
3. Réactivité en α 186

Chapitre 7- Réactions enzymatiques 191
I. Nature et fonction de enzymes chez les organismes vivants 191
1. Constitution 191
2. Protéines ayant une activité chimique : les enzymes 193
a. Classification EC 193
b. Cofacteurs, coenzymes, cosubstrats 194
3. Cinétique enzymatique 196
a. Théorie de l'activité enzymatique 196
b. Cinétique enzymatique 198
II. Les grandes classes de réactions enzymatiques 202
1. Hydrolases 202
2. Hydrogénases/déshydrogénases 204
3. Enzymes du métabolisme oxydant 205
a. Monooxygénases 205
b. Dioxygénases 206
c. Oxydases 206
d. Peroxydases 206
4. Formation de liaisons C-C 207
a. Enzymes Synthase de PolyKetide (PKS) 207
b. Aldolase 207
c. Terpène cyclases 208
5. Phosphorylation/kinases 209

COLLECTION
LE COURS
DE CHIMIE

INES-SM D'ALGER ET

USTHB ALGER

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

T. BOUCHAGRA

ANALYSE INSTRUMENTALE EN BIOCHIMIE

A L'USAGE DES ETUDIANTS EN :

BIOCHIMIE
GENETIQUE
MICROBIOLOGIE
INGENIORAT DE BIOLOGIE

OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES

S O M M A I R E

-=-=-=-=-=-=-=-

A/ CHROMATOGRAPHIE

I-Généralités

II-Chromatographie de partage

III-Chromatographie d'adsorption

IV-Chromatographie d'exclusion

V-Chromatographie d'affinité

VI-Chromatographie gaz

VII-Chromatographie liquide

B/ ELECTROPHORESE

C/ IMMUNOELECTROPHORESE

D/ IMMUNODIFFUSION RADIALE:METHODE DE MANCINI

E/ ELECTROFOCALISATION

F/ DIALYSE ET ELECTRODIALYSE

G/ CENTRIFUGATION,ULTRACENTRIFUGATION,SEDIMENTATION

H/ PHOTOMETRIE ET SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION

I-Définition et principes

II-Loi de Beer Lambert

III-Photométrie d'émission atomique

I/ FLUORIMETRIE

J/ RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

K/ MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

L/ METHODES ISOTOPIQUES

I-Les isotopes

II-Loi fondamentale de la radioactivité

III-Détection de la radioactivité

IV-Technique de mesure de la radioactivité

V-Phénomènes parasites en scintillation liquide

M/ LA SCINTILLATION LIQUIDE

I-Définition

II-Les particules B

III-Le processus de la scintillation liquide

N/ LA SCINTILLATION SOLIDE

I-Définition

II-Rayonnement gamma

O/ PREVENTION ET SECURITE

I-Moyens de contrôle

II-Précautions à prendre lors des manipulations

III-Décontamination

541/94

COLLECTION
LE COURS
DE CHIMIE

M. T. ACHOUR

Professeur à l'USTHB (Alger)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE
DU COURS AUX TRAVAUX DIRIGES

RÉIMPRESSION 1990

OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES
1, Place Centrale de Ben Aknoun (Alger)

TABLE DES MATIERES

Page

- PRESENTATION

- SERIE I 1

I-1 - PRINCIPAUX RESULTATS RELATIFS AU CHAPITRE 1 1

I-1-1 - UTILISATION PRATIQUE DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE 1

I-1-2 - TRANSFORMATIONS DU GAZ PARFAIT 1

I-1-3 - RAISONNEMENT THERMODYNAMIQUE 1

I-1-4 - CALCUL DES VARIATIONS DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DU CORPS PUR 2

I-2 - PRINCIPAUX RESULTATS RAPPELES AU CHAPITRE 2 2

I-2-1 - POTENTIEL CHIMIQUE D'UN CORPS i ET FONCTIONS THERMODYNAMIQUES D'UN SYSTEME OUVERT 2

I-2-2 - CAS D'UN SYSTEME EN REACTION CHIMIQUE 3

I-3 - TRAVAUX DIRIGES DE LA SERIE I 4

I-3-1E - CALCUL DU TRAVAIL RECU PAR UN GAZ 4

I-3-1S 4

I-3-2E - TRANSFORMATION ADIABATIQUE D'UN GAZ PARFAIT 5

I-3-2S 6

I-3-3E - VARIATION D'ENTROPIE D'UN SYSTEME 7

I-3-3S 8

I-3-4E - CALCUL DE LA CREATION D'ENTROPIE 8

I-3-4S 8

I-3-5E - POSSIBILITE D'UNE TRANSFORMATION 9

I-3-5S 10

I-3-6E - CREATION D'ENTROPIE AU COURS D'UNE TRANSFORMATION 10

I-3-6S 11

I-3-7E - CALCUL DE POTENTIEL CHIMIQUE 12

I-3-7S 12

I-3-8E - VARIATION DE POTENTIEL CHIMIQUE 14

I-3-8S 16

I-3-9E - SYSTEME EN REACTION CHIMIQUE 17

I-3-9S 17

I-3-10E - SYSTEME GAZEUX EN REACTION CHIMIQUE SOUS FORTE P 20

I-3-10S 20

Page

- SERIE II 23

II-1 - PRINCIPAUX RESULTATS RELATIFS AUX CHAPITRES 3 ET 4 23

II-1-1 - FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DU CORPS PUR SOUS UNE SEULE PHASE 23

II-1-2 - FLUIDES REELS 24

II-2 - TRAVAUX DIRIGES DE LA SERIE II 25

II-2-1E - FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DU GAZ PARFAIT 25

II-2-1S 26

II-2-2E - CALCUL DE L'ECART AU GAZ PARFAIT EN UTILISANT LES TABLES 27

II-2-2S 28

II-2-3E - CALCULS DES VOLUMES ET DES ECARTS AU GAZ PARFAIT PAR UTILISATION DES EQUATIONS D'ETAT 33

II-2-3S 33

II-2-4E - CALCUL D'ENTHALPIE, PAR RAPPORT A CELLE A 0°K, ET D'ENTROPIE ABSOLUE 37

II-2-4S 38

- SERIE III 41

III-1 - PRINCIPAUX RESULTATS RELATIFS AU CHAPITRE 5 41

III-1-1 - CONDITION ET APPLICATIONS DE LA CONDITION D'EQUILIBRE D'UNE PHASE I ET D'UNE PHASE II D'UN MEME CORPS PUR 41

III-1-2 - DIAGRAMMES D'EQUILIBRE 42

III-2 - TRAVAUX DIRIGES DE LA SERIE III 43

III-2-1E - DIAGRAMME P,T DE L'EAU 43

III-2-1S - 44

III-2-2E - CHANGEMENT D'ETAT DU TETRABROMATE DE CARBONE 46

III-2-2S 47

III-2-3E - VARIATION DE LA PRESSION DE VAPEUR AVEC T 49

III-2-3S 50

III-2-4E - APPLICATION PRATIQUE SUR LA VAPORISATION ET L'UTILISATION DES TABLES D'ETATS CORRESPONDANTS 52

III-2-4S 53

- SERIE IV 59

IV-1 - PRINCIPAUX RESULTATS RELATIFS AU CHAPITRE 6 59

Page

IV-1-1 - GRANDEURS MOLAIRES - DETERMINATION ET RELATIONS DE BASE 59

IV-1-2 - ACTIVITE ET FUGACITE D'UN CONSTITUANT i 61

IV-1-3 - LOIS DE HENRY ET DE RAOULT 62

IV-1-4 - LES SOLUTIONS IDEALES 63

IV-1-5 - MELANGES GAZEUX 64

IV-1-6 - SOLUTIONS REELLES 65

IV-2 - TRAVAUX DIRIGES DE LA SERIE IV 66

IV-2-1E - GRANDEURS RELATIVES A LA COMPOSITION DES SOLUTIONS 66

IV-2-1S 67

IV-2-2E - DEFINITION DU VOLUME MOLAIRE DE MELANGE 69

IV-2-2S 69

IV-2-3E - VOLUMES MOLAIRES PARTIELS DE L'EAU ET DE METHANOL 71

IV-2-3S 71

IV-2-4E - CALCUL DE v_i PAR LA RELATION DE GIBBS-DUHEM (42) 72

IV-2-4S 72

IV-2-5E - DETERMINATION ANALYTIQUE ET GRAPHIQUE D'ENTHLAPIE MOLAIRE PARTIELLE 74

IV-2-5S 75

IV-2-6E - CALCUL D'ACTIVITES POUR DES REFERENCES DIFFERENTES 78

IV-2-6S 78

IV-2-7E - CONSTANTES D'EQUILIBRE ET CHOIX DE REFERENCES D'ACTIVITES DIFFERENTES 80

IV-2-7S 81

IV-2-8E - VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE DE GIBBS EN FONCTION DU CHOIX DE L'ETAT DE REFERENCE D'UN SOLUTE 85

IV-2-8S 86

IV-2-9E - APPLICATION DE LA LOI DE HENRY A LA SOLUTION AZOTE-FER FONDU 87

IV-2-9S 87

IV-2-10E - GRANDEURS DE MELANGE POUR UN ALLIAGE SUPPOSE SOLUTION IDEALE 89

IV-2-10S 89

IV-2-11E - GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES DE MELANGE D'UN GAZ DISSOUS DANS UN METAL 90

IV-2-11S 91

IV-2-12E - REPRESENTATION GRAPHIQUE ET ANALYTIQUE DES GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES AU MOYEN D'UN DEVELOPPEMENT 93

IV-2-12S 93

- SERIE V 100

Page

V-1 - PRINCIPAUX ELEMENTS DE COURS RELATIFS AUX CHAPITRES 7 ET 8 100

V-1-1 - CONDITION D'EQUILIBRE DE C CONSTITUANTS DANS Ø PHASES ET REGLE DES PHASES 100

V-1-2 - VARIATION ISOTHERME DE LA PRESSION DE VAPEUR AU DESSUS DES SOLUTIONS CONDENSEES (EQUILIBRES LV OU SV) 100

V-1-3 - VARIATION ISOBARE DE LA TEMPERATURE DES SOLUTIONS - RELATION GENERALE - 102

V-1-4 - EXEMPLES D'APPLICATION DE LA RELATION GENERALE (78) A L'EQUILIBRE SL 104

V-2 - TRAVAUX DIRIGES DE LA SERIE V 104

V-2-1E - ACTIVITE D'UN METAL DANS UN ALLIAGE BINAIRE SOLIDE 104

V-2-1S 105

V-2-2E - SOLUTION IDEALE EN EQUILIBRE AVEC LA VAPEUR GAZ PARFAIT 105

V-2-2S 106

V-2-3E - DETERMINATION DE L'ACTIVITE A PARTIR DE LA PRESSION DE VAPEUR 107

V-2-3S 108

V-2-4E - METHODE GENERALE DE CALCUL DE LA VARIATION ISOTHERME DE LA PRESSION DE VAPEUR EN EQUILIBRE AVEC UNE SOLUTION LIQUIDE 111

V-2-4S 112

V-2-5E - ETUDE DES ACTIVITES DU CADMIUM ET DU PLOMB DANS LES ALLIAGES Pb-Cd A DIFFERENTES TEMPERATURES 116

V-2-5S 117

V-2-6E - CALCUL DE L'EQUILIBRE LIQUIDE VAPEUR CHLOROFORME-ACETONE AVEC AZEOTROPE 127

V-2-6S 128

V-2-7E - EQUILIBRE SOLIDE PUR - SOLUTION IDEALE 136

V-2-7S 137

V-2-8E - ABAISSEMENT DU POINT DE FUSION DE L'ARGENT SOUS L'EFFET DE L'OXYGENE 140

V-2-8S 141

V-2-9E - DIAGRAMME SOLIDE LIQUIDE Zn-Cd ET MESURES CALORIMETRIQUES 143

V-2-9S 143

V-3 - PROBLEME USUEL : DETERMINATION D'UNE GRANDEUR PARTIELLE A PARTIR D'UNE GRANDEUR TOTALE - RESOLUTION A L'AIDE D'UN PROGRAMME POUR LES SYSTEMES BINAIRES 147

V-3-1 - INTRODUCTION 147

V-3-2 - PROGRAMME BASIC - PRESENTATION SUCCINTE - 147

Page

- BIBLIOGRAPHIE GENERALE 153

- ANNEXE : PROGRAMME DE L'UNITE D'ENSEIGNEMENT SEC 105 FILIERE D.E.S DE CHIMIE 156

- TABLE DES MATIERES 158

L. ANTROPOV

ÉLECTROCHIMIE THÉORIQUE

TABLE DES MATIÈRES

وزارة التعليم العالي
المكتبة

Liste des principales notations utilisées 14
Introduction 19

I.1. Notions sur l'électrochimie 19
I.2. Thermodynamique des systèmes électrochimiques 24
I.2.1. Eléments de thermodynamique chimique 24
I.2.2. Thermodynamique des systèmes électrochimiques réversibles 30
I.2.3. Systèmes électrochimiques irréversibles 33

Partie première. Équilibre dans les solutions d'électrolytes

Chapitre premier. THÉORIE DE LA DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE 35

1.1. Principes fondamentaux de la théorie de la dissociation électrolytique 35
1.2. Applications de la théorie de la dissociation électrolytique 37
1.2.1. Propriétés osmotiques des solutions d'électrolytes 38
1.2.2. Effets thermochimiques intervenant dans les solutions d'électrolytes 38
1.2.3. Equilibre chimique dans les solutions d'électrolytes 40
1.2.3.1. Dissociation électrolytique de l'eau 40
1.2.3.2. Pouvoir tampon des solutions 41
1.3. Défauts inhérents à la théorie de la dissociation électrolytique 44

Chapitre II. THÉORIE DE L'INTERACTION INTERIONIQUE 48

2.1. Introduction des notions d'activité et de coefficient d'activité 48
2.2. Détermination des coefficients d'activité dans l'expérience. Force ionique de la solution . . . 52
2.3. Fondements thermodynamiques de la théorie de l'interaction interionique 56
2.3.1. Répartition des ions dans la solution selon Arrhenius et Ghosh 58
2.3.2. Théorie de Debye et Hückel 59

2.3.2.1. Modèle de la solution d'électrolyte selon Debye et Hückel 59
2.3.2.2. Calcul de l'énergie d'interaction interionique et des coefficients d'activité 60
2.3.2.3. Confrontation de la théorie de Debye et Hückel avec l'expérience 66
2.3.2.4. Développement ultérieur de la théorie de Debye et Hückel 69
2.3.2.5. Formules semi-empiriques pour le calcul des coefficients d'activité 71

Chapitre III. SOLVATATION ET HYDRATATION DES IONS . . 74

3.1. Chaleurs empiriques d'hydratation des électrolytes 74
3.2. Chaleurs d'hydratation de certains ions 77
3.2.1. Relation entre la chaleur d'hydratation d'un ion et ses propriétés 77
3.2.2. Chaleurs d'hydratation d'ions expérimentales . 79
3.2.3. Calcul des chaleurs d'hydratation avec la méthode du milieu continu 81
3.2.4. Méthodes de calcul de l'énergie d'hydratation fondées sur la simulation 87
3.2.4.1. Méthode de van Arkel et de Boer 87
3.2.4.2. La méthode de Bernal et Fowler et ses modalités 89
3.2.5. Confrontation des valeurs de l'énergie d'hydratation pour des ions individuels. Notion d'énergie d'hydratation chimique et réelle 92
3.2.6. Entropies de solvatation des ions 96
3.2.7. Nombres d'hydratation des ions 98
3.2.8. Chaleurs et énergies de solvatation des électrolytes dans les solutions non aqueuses 100
3.3. Influence de la solvatation sur les coefficients d'activité 103
3.4. Théorie protolytique des acides et des bases . . 107
3.4.1. Principes fondamentaux de la théorie de Brönsted 107
3.4.2. Equations de Brönsted 110
3.4.2.1. Constante d'équilibre protolytique et sa dépendance vis-à-vis de la nature du solvant 110
3.4.2.2. Influence de la force ionique d'une solution sur la vitesse des réactions ioniques 113
3.4.2.3. Relation entre la force d'un acide (d'une base) et la vitesse de la réaction qu'il (elle) catalyse . . 114

Partie II. Phénomènes de déséquilibre intervenant dans les solutions d'électrolytes

Chapitre IV. CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES 118

4.1. Notions fondamentales 118
4.2. Principes de la détermination expérimentale de la conductibilité électrique des solutions d'électrolytes 125

Partie III. Équilibre aux électrodes

Chapitre VII. POTENTIELS D'ÉLECTRODE ÉQUILIBRÉS . . . 184

7.1. Expression thermodynamique pour le potentiel d'électrode équilibré 184
7.2. Convention internationale sur la force électromotrice et le potentiel d'électrode 188
7.3. Classification des électrodes 193
7.3.1. Electrodes de première espèce 193
7.3.2. Electrodes de deuxième espèce 195
7.3.3. Electrodes à gaz 199
7.3.4. Electrodes à amalgame 203
7.3.5. Electrodes d'oxydoréduction 204
7.3.6. Electrode de verre 208
7.4. Potentiels standard d'électrode 211
7.4.1. Table des potentiels standard d'électrode 211
7.4.2. Utilisation des valeurs des potentiels standard . . 215

Chapitre VIII. SYSTÈMES ÉLECTROCHIMIQUES (PILES ÉLECTROCHIMIQUES) 222

8.1. Principes de classification des systèmes électrochimiques 222
8.2. Types de systèmes électrochimiques 223
8.2.1. Piles physiques 223
8.2.2. Piles de concentration 226
8.2.3. Piles chimiques 230
8.3. Potentiométrie 238

Chapitre IX. MÉCANISME DE GÉNÉRATION DE LA F.É.M. ET NATURE DU POTENTIEL D'ÉLECTRODE 243

9.1. F.é.m. d'un système électrochimique et potentiel d'électrode en tant que sommes des différences de potentiel individuelles 243
9.1.1. Différences de potentiel dans les systèmes électrochimiques 243
9.1.2. Traduction de la f.é.m. et du potentiel d'électrode par la somme des potentiels Volta 248
9.1.3. Théories physique et chimique de l'origine de la f.é.m. dans les systèmes électrochimiques 251
9.1.4. Nature des différences de potentiel aux surfaces de contact 254
9.2. Théorie de l'apparition d'un potentiel d'électrode . 256
9.2.1. Potentiel Galvani à la surface de contact de deux métaux 257
9.2.2. Théorie osmotique de Nernst 260
9.2.3. Théorie du potentiel d'électrode, fondée sur l'hydratation (la solvatation) 266
9.2.4. Quelques particularités de l'équilibre d'électrode dans le cas des semiconducteurs 278

Partie IV. Double couche électrique à l'interface électrode-électrolyte

Chapitre X. PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES ET ÉLECTROCAPILLAIRES 281

10.1. Phénomènes électrocinétiques 281
10.2. Phénomènes électrocapillaires 286
10.2.1. Caractéristiques générales 286
10.2.2. Principes fondamentaux de la théorie des phénomènes électrocapillaires 291
10.3. Points de charge zéro des métaux 304
10.3.1. Définition des notions de « potentiel de la surface non chargée » et de « point de charge zéro du métal ». Echelle « réduite » et « rationnelle » des potentiels 304
10.3.2. Méthodes de détermination expérimentale et méthodes de calcul des points de charge zéro . . . 311

Chapitre XI. STRUCTURE DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE À L'INTERFACE ÉLECTRODE-SOLUTION D'ÉLECTROLYTE 324

11.1. Théorie de la double couche simulant le condensateur plan 325
11.2. Théorie de la double couche diffuse 327
11.3. Théorie de l'adsorption de la double couche . . . 331
11.4. Evolution ultérieure de la théorie de la structure de la double couche électrique 335
11.5. Certaines particularités inhérentes à la structure de la double couche électrique à l'interface semiconducteur-électrolyte 336

Partie V. Phénomènes non équilibrés (irréversibles) aux électrodes

Chapitre XII. EFFET CHIMIQUE DU COURANT ÉLECTRIQUE . 341

12.1. Lois de Faraday 341
12.1.1. Principes fondamentaux des lois de Faraday. Equivalents électrochimiques 341
12.1.2. Rendement en courant 343
12.1.3. Ecarts éventuels aux lois de Faraday 345
12.1.4. Lois de Faraday et vitesse des processus électrochimiques 346
12.2. Electro-analyse et coulométrie 347
12.2.1. Electro-analyse 347
12.2.2. Analyse coulométrique 350

Chapitre XIII. CINÉTIQUE DES PHÉNOMÈNES AUX ÉLECTRODES 354

13.1. Notions fondamentales 354
13.1.1. F.é.m. de polarisation 354
13.1.2. Polarisation d'électrode 356
13.1.3. Classification des phénomènes de polarisation . 360

Chapitre XIV. POLARISATION DE CONCENTRATION 364

14.1. Surtension de diffusion 364
14.1.1. Notion de surtension de diffusion 364
14.1.2. Théorie de la surtension de diffusion abstraction faite de la convection 369
14.1.3. Théorie de la surtension de diffusion compte tenu de la diffusion convective 377
14.1.4. Importance des phénomènes de surtension de diffusion dans les processus électrochimiques . . . 381
14.2. Surtension chimique (réactionnelle) 383
14.2.1. Rôle des stades chimiques dans la cinétique des réactions électrochimiques 383
14.2.2. Eléments de théorie de la surtension chimique (réactionnelle) 385
14.2.3. Quelques exemples illustrant l'influence des transformations chimiques sur la cinétique des phénomènes aux électrodes 388

Chapitre XV. SURTENSION DE PHASE 393

15.1. Caractéristiques générales des transitions de phase 393
15.2. Transitions de phase intervenant dans les phénomènes électrochimiques 396
15.2.1. Formation d'une phase nouvelle 396
15.2.2. Croissance de la phase cristalline 398
15.2.3. Théorie cristallochimique de l'électrocristallisation 403
15.2.4. Rôle de la microstructure et des défauts de la surface dans les phénomènes d'électrocristallisation . 404
15.2.5. Rôle joué par les phénomènes de déshydratation dans les processus de déposition cathodique des métaux 405
15.3. Particularités de la formation à la cathode de dépôts polycristallins 409
15.4. Types de surtensions de phase 410

Chapitre XVI. SURTENSION ÉLECTROCHIMIQUE 412

16.1. Notion de stade électrochimique 412
16.2. Principes fondamentaux de la théorie de la surtension électrochimique 414
16.3. Théorie de la surtension électrochimique compte tenu de la structure de la double couche électrique . . 421
16.4. Extension des équations générales traduisant la surtension électrochimique aux réactions d'électrode les plus courantes 428
16.5. Superposition de la polarisation de concentration à la surtension électrochimique 431
16.6. Stades d'un acte électrochimique 433
16.7. Caractéristiques cinétiques fondamentales du stade électrochimique 435
16.7.1. Courant d'échange et coefficient de transfert . . 435
16.7.2. Ordre des réactions électrochimiques et nombres stœchiométriques 438
16.8. La participation éventuelle d'électrons solvatés à un acte électrochimique 441