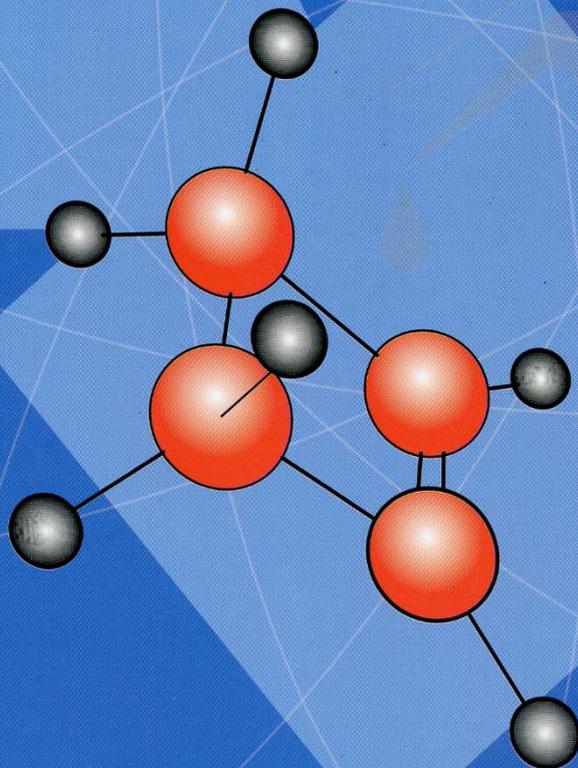


# CHIMIE GENERALE

R. OUAHES  
B. DEVALLEZ



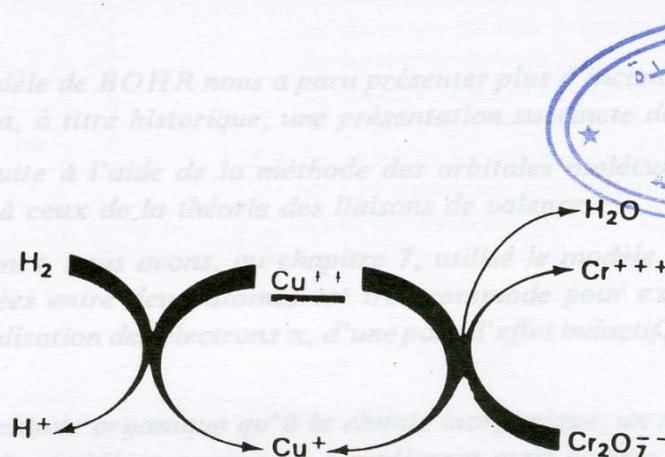
OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES

R. Ouahès

B. Dévallez

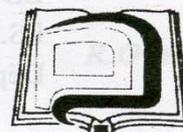
# CHIMIE GENERALE

Enseignement supérieur premier cycle



9<sup>ème</sup> Édition

Office  
des  
Publications Universitaires



# table des matières

## PREMIÈRE PARTIE : STRUCTURE DE LA MATIÈRE

### CHAPITRE 1

#### NOTIONS FONDAMENTALES

1 Définitions . . . . .	1
1.1 Atomes et éléments . . . . .	1
1.2 Molécules : Corps simple, Corps composé. . . . .	2
1.3 Mole, Masse moléculaire, Masse atomique, Nombre d'AVOGADRO . . . . .	2
2 Lois fondamentales . . . . .	3
2.1 Réactions chimiques . . . . .	3
2.2 Équation d'état des gaz parfaits . . . . .	4
a) Expression de la loi et conséquences . . . . .	4
b) Applications . . . . .	5
2.3 Lois des solutions diluées . . . . .	6
a) Lois de RAOULT . . . . .	6
b) Loi de VAN 'T HOFF : pression osmotique . . . . .	7
c) Applications des lois de RAOULT et de VAN 'T HOFF . . . . .	8
Questions . . . . .	9
Réponses . . . . .	10

### CHAPITRE 2

#### LES PARTICULES DE L'ATOME

1 L'électron . . . . .	11
1.1 Discontinuité de l'électricité . . . . .	11
1.2 Le rapport $e/m$ . . . . .	11
a) Expérience de W. CROOKES . . . . .	11
b) Expérience de J.J. THOMSON . . . . .	11
1.3 La charge $e$ et la masse $m$ . . . . .	12
1.4 Les deux électricités de l'atome . . . . .	13
a) Expérience de GOLDSTEIN . . . . .	13
b) Le modèle atomique de J.J. THOMPSON . . . . .	13
2 Le noyau . . . . .	14
2.1 Sa mise en évidence . . . . .	14
2.2 Le modèle atomique de RUTHERFORD . . . . .	15
3 Le proton . . . . .	15
3.1 L'extraction du proton . . . . .	15
a) Expérience de RUTHERFORD . . . . .	15
b) Chambre de WILSON . . . . .	16
3.2 Charge et masse du proton . . . . .	17

4 Le neutron . . . . .	17
4.1 Son extraction . . . . .	17
4.2 Charge et masse . . . . .	17
a) Charge . . . . .	17
b) Masse . . . . .	17
c) Calcul de $m_n$ . Choc entre un neutron et un ion $A^+$ . . . . .	17
5 Caractéristique de l'atome . . . . .	18
5.1 Numéro atomique. Nombre de masse. Isotopes . . . . .	18
a) Numéro atomique $Z$ ou nombre de charge . . . . .	18
b) Nombre de masse $A$ . . . . .	19
c) Isotopie . . . . .	19
5.2 Masses des atomes . . . . .	19
a) Principe de leur mesure . . . . .	19
b) Spectromètre de masse . . . . .	20
c) Échelle des masses atomiques . . . . .	20
d) Séparation des isotopes . . . . .	21
5.3 Le modèle actuel de l'atome . . . . .	22
a) Les particules fondamentales . . . . .	22
b) L'étude de l'atome . . . . .	23
Questions . . . . .	24
Réponses . . . . .	25

### CHAPITRE 3

#### L'ÉVOLUTION DU NOYAU

1 La cohésion du noyau . . . . .	27
1.1 L'énergie de liaison . . . . .	27
1.2 Nature des forces nucléaires . . . . .	28
1.3 Stabilité des noyaux . . . . .	29
a) Stabilité et énergie de liaison . . . . .	29
b) Stabilité et nombre de nucléons . . . . .	30
c) Les modèles nucléaires . . . . .	31
2 Radioactivité naturelle . . . . .	32
2.1 Émission $\alpha$ . . . . .	32
2.2 Émission $\beta$ . . . . .	33
2.3 Rayonnement $\gamma$ . . . . .	33
2.4 Les familles radioactives naturelles . . . . .	35
2.5 Loi de la désintégration radioactive : $A \rightarrow B$ . . . . .	36
a) Le nucléide formé n'est pas radioactif . . . . .	36

b) Le nucléide formé B est lui-même radioactif	
1 <sup>er</sup> cas : A se désintègre plus vite que B	37
2 <sup>e</sup> cas : B se désintègre plus vite que A	38
2.6 Période radioactive.	39
3 Les réactions nucléaires et la radioactivité artificielle.	40
3.1 Transmutations nucléaires	40
3.2 Fission nucléaire.	40
3.3 Fusion nucléaire.	42
3.4 Section efficace	44
3.5 Radioactivité artificielle.	46
Premier cas : Noyaux ayant un excès de protons	46
a) Radioactivité $\beta^+$	46
b) Capture d'électrons	46
c) Radioactivité $\alpha$	47
Deuxième cas : Noyaux ayant un excès de neutrons	47
a) Radioactivité $\beta^-$	47
b) Radioactivité neutronique	47
4 Application des isotopes	47
4.1 Datation des pièces archéologiques.	47
4.2 Datation des roches. Âge de la terre	48
4.3 Les isotopes en biologie et en médecine.	48
4.4 Les isotopes en chimie	49
4.5 Détection, mesure et dangers de la radioactivité	51
a) Détection et mesure de la radioactivité	51
b) Dangers des radiations	52
Questions	53
Réponses.	55

## CHAPITRE 4

### LES ÉLECTRONS DANS L'ATOME

1 La nature ondulatoire de l'électron	56
1.1 Dualité onde-corpuscule	56
a) Ondes lumineuses et photons	57
b) Électrons et onde associée	57
Rappels fondamentaux sur les ondes.	59
Diffraction des électrons	60
1.2 Le principe d'incertitude d'HEISENBERG	61
a) Mécanique classique et mécanique ondulatoire.	61
b) Le principe d'incertitude : son énoncé et sa portée	61
c) Onde associée à une particule. Fonction d'onde $\psi$ .	63
1.3 L'équation de SCHRÖDINGER.	66
a) Équation des ondes et équation de SCHRÖDINGER.	67
b) L'opérateur hamiltonien	68
c) Fonctions propres et valeurs propres.	68
d) Dégénérescence	70

2 Répartition des électrons	71
2.1 Fonctions d'onde pour l'hydrogène et les ions hydrogénoïdes.	72
a) Les différents types d'orbitales. Leur géométrie et leur représentation.	73
Orbitales <i>s</i>	75
Orbitales <i>p</i>	77
Orbitales <i>d</i> et <i>f</i>	80
b) Fonction de distribution radiale.	80
2.2 Niveaux d'énergie de l'hydrogène et des ions hydrogénoïdes.	83
Absorption et émission de la lumière.	84
Spectre d'émission de l'hydrogène	84
Spectre d'absorption de l'hydrogène	87
2.3 Orbitales et niveaux d'énergie des atomes à plusieurs électrons	88
2.4 Le nombre quantique de spin. Quatrième nombre quantique	91
a) Moments orbitaux et moments de spin	92
b) Le couplage spin-orbite	93
2.5 Structure électronique des atomes	95
a) Le principe d'exclusion de PAULI	95
b) Le principe de stabilité.	96
c) Règles de HUND.	96
2.6 L'atome dans un champ magnétique	97
a) Le champ magnétique est homogène : l'effet ZEEMAN	97
b) Le champ est inhomogène : expérience de STERN et GERLACH	99
2.7 L'ancienne théorie quantique	99
Questions	102
Réponses.	104

## CHAPITRE 5

### PROPRIÉTÉS PERIODIQUES DES ÉLÉMENTS

1 Périodicité des structures.	105
1.1 Introduction de la classification périodique	105
1.2 Les groupes et les périodes	106
1.3 Remarques	107
2 Périodicité des propriétés	108
2.1 Volumes atomiques et rayons atomiques	108
2.2 Points de fusion et points d'ébullition	108
2.3 Énergie d'ionisation	111
a) Définition	111
b) Mesure des énergies d'ionisation	112
c) Périodicité des énergies d'ionisation	112
2.4 Affinité électronique	114
a) Définition	114

b) Périodicité . . . . .	115
2.5 Électronégativité . . . . .	115
a) Définition . . . . .	115
b) Échelles d'électronégativité . . . . .	116
1° Échelle de MULLIKEN . . . . .	116
2° Échelle de PAULING . . . . .	116
3° Échelle de ALLRED et ROCHOW . . . . .	118
2.6 Les classes et les groupes . . . . .	118
2.7 La classification de MENDELEIEV . . . . .	119
Questions . . . . .	122
Réponses . . . . .	122

## CHAPITRE 6

### LES ÉLECTRONS DANS LA MOLÉCULE : LA LIAISON INTRAMOLÉCULAIRE

1 Molécules diatomiques homonucléaires . . . . .	123
1.1 La liaison covalente . . . . .	123
1.2 Orbitales moléculaires monoélectroniques . . . . .	124
a) Traitement de l'ion $H_2^+$ par la méthode LCAO . . . . .	125
b) Interprétation physique des deux fonctions d'onde moléculaires . . . . .	126
c) Énergie des orbitales moléculaires . . . . .	127
1.3 La molécule d'hydrogène . . . . .	129
1.4 Orbitales moléculaires $\sigma$ et $\pi$ . . . . .	131
a) Formation des orbitales $\sigma$ et $\pi$ . . . . .	131
b) Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires . . . . .	135
1.5 Molécules à plus de deux électrons . . . . .	135
a) Configuration électronique . . . . .	136
b) Modèle de la liaison de valence . . . . .	137
Diagramme de LEWIS . . . . .	137
2 Molécules diatomiques hétéronucléaires . . . . .	138
2.1 Le moment dipolaire . . . . .	139
2.2 Structure des molécules hétéronucléaires . . . . .	139
a) Énergie des orbitales moléculaires . . . . .	139
b) La méthode LCAO et le moment dipolaire . . . . .	141
c) Modèle de la liaison de valence . . . . .	142
2.3 La liaison ionique . . . . .	142
2.4 Liaison covalente et liaison ionique . . . . .	144
a) Constante de force et énergie de liaison . . . . .	144
b) Caractère ionique partiel d'une liaison covalente . . . . .	145
c) Pouvoir polarisant et polarisabilité . . . . .	145
d) Longueur de liaison. Rayon atomique et rayon ionique . . . . .	147
e) Aspect directionnel des liaisons ionique et covalente . . . . .	149
Questions . . . . .	151
Réponses . . . . .	151

## CHAPITRE 7

### STRUCTURE DES IONS ET DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES

1 Valence et coordinence . . . . .	153
1.1 Valence . . . . .	153
a) État fondamental. État de valence . . . . .	153
b) Règle de l'octet . . . . .	154
1.2 Coordinence . . . . .	154
a) La liaison de coordinence . . . . .	154
b) Nombre de coordination et complexes . . . . .	155
2 Architecture des molécules . . . . .	156
2.1 Hybridation tétragonale $sp^3$ . . . . .	157
a) Le méthane $CH_4$ . . . . .	157
b) Le diamant . . . . .	158
c) L'ammoniac $NH_3$ . . . . .	158
d) L'eau $H_2O$ . . . . .	159
2.2 Hybridation trigonale $sp^2$ . . . . .	159
a) Le triméthylborane $B(CH_3)_3$ . . . . .	159
b) L'éthylène $C_2H_4$ . . . . .	160
2.3 Hybridation digonale $sp$ . . . . .	161
a) L'hydrure de béryllium $H-Be-H$ . . . . .	161
b) L'acétylène $H-C\equiv C-H$ . . . . .	161
c) Le cyanure d'hydrogène $H-C\equiv N$ . . . . .	162
2.4 Hybridation des orbitales $d$ . . . . .	162
a) Hybridation $dsp^2$ . . . . .	163
b) Hybridation $d^2sp^3$ . . . . .	163
2.5 Moments de liaison . . . . .	165
3 Conformations et configurations . . . . .	166
3.1 Conformations des molécules acycliques . . . . .	167
1° La libre rotation. Cas de la molécule d'éthane . . . . .	167
2° Autres exemples . . . . .	169
3.2 Conformations des molécules cycliques . . . . .	170
3.3 Configurations des stéréo-isomères <i>cis-trans</i> . . . . .	173
a) Composés avec une double liaison . . . . .	173
b) Composés cycliques . . . . .	174
c) Complexes stéréo-isomères . . . . .	175
3.4 Configurations des stéréo-isomères optiques . . . . .	176
a) Lumière naturelle et lumière polarisée rectiligne . . . . .	176
b) Activité optique . . . . .	176
c) Énantiomérie et chiralité . . . . .	178
d) Mesure de l'activité optique . . . . .	189
e) Origine de l'activité optique . . . . .	181
f) Structure de quelques composés actifs . . . . .	183
3.5 Configurations des diastéréo-isomères . . . . .	190
4 Délocalisation des électrons . . . . .	191
4.1 Le benzène . . . . .	191
a) Orbitales moléculaires $\pi$ du benzène . . . . .	192
b) Méthode de la mésomérie . . . . .	194

c) Énergie de conjugaison ou énergie de mésomérie . . . . .	195	d) Importance des liaisons hydrogène. . . . .	226
4.2 Autres systèmes cycliques délocalisés. . . . .	196	2 Cristaux covalents . . . . .	228
a) Cycles azotés . . . . .	196	2.1 Le diamant et le graphite . . . . .	228
b) Cycles oxygénés ou soufrés . . . . .	197	2.2 Autres exemples . . . . .	230
c) Le concept d'aromaticité . . . . .	197	a) Macrostructures tridimensionnelles . . . . .	230
4.3 Systèmes délocalisés non cycliques . . . . .	198	b) Macrostructures bidimensionnelles. . . . .	230
a) Le butadiène . . . . .	198	c) Macrostructures unidimensionnelles . . . . .	231
b) Le dioxyde de carbone CO <sub>2</sub> . . . . .	198	3 Cristaux métalliques . . . . .	231
c) Le dioxyde d'azote NO <sub>2</sub> . . . . .	200	3.1 Nature de la liaison métallique . . . . .	231
d) Les oxydes de soufre SO <sub>2</sub> et SO <sub>3</sub> . . . . .	202	3.2 Conséquence importante : la conductibilité . . . . .	233
4.4 Caractère π des doublets non liants. . . . .	202	a) Conductibilité thermique . . . . .	233
a) Le trifluorure de bore . . . . .	203	b) Conductibilité électrique . . . . .	233
b) L'ion complexe PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . . . . .	203	3.3 Autres propriétés des métaux . . . . .	236
c) Amides substitués . . . . .	203	4 Cristaux ioniques . . . . .	238
4.5 Délocalisation et moment dipolaire. . . . .	204	4.1 Le cristal de chlorure de sodium . . . . .	238
a) Effet inductif . . . . .	205	a) Maille cristalline . . . . .	239
b) Effet mésomère . . . . .	205	b) Ions contenus dans une maille . . . . .	239
c) Conclusion . . . . .	205	c) Compacité du cristal. . . . .	240
Questions . . . . .	206	4.2 Propriétés des cristaux ioniques . . . . .	242
Réponses . . . . .	208	4.3 Calcul de l'énergie cristalline . . . . .	243
CHAPITRE 8		a) Calcul de l'énergie totale coulombienne E <sub>C</sub> . . . . .	243
<b>LES ÉTATS DE LA MATIÈRE</b>		b) Évaluation du terme de répulsion E <sub>R</sub> . . . . .	244
<b>LES LIAISONS INTERMOLÉCULAIRES</b>		c) Calcul de l'énergie cristalline E <sub>cris</sub> . . . . .	244
A. État gazeux . . . . .	211	d) Résultats numérique . . . . .	244
1 Le gaz parfait . . . . .	211	4.4 Stoechiométrie et nonstoechiométrie . . . . .	245
1.1 La théorie cinétique . . . . .	211	a) Les défauts dans les réseaux cristallins . . . . .	245
a) Hypothèses . . . . .	211	b) Conséquences sur les propriétés . . . . .	246
b) Calcul de la pression d'un gaz parfait . . . . .	212	c) Importance des composés non-stoechiométriques . . . . .	245
c) La loi de MARIOTTE . . . . .	213	5 L'étude des solides par les rayons X ou radio-	
d) Interprétation cinétique de la température . . . . .	214	cristallographie . . . . .	246
e) Équipartition de l'énergie . . . . .	214	5.1 Réseaux et systèmes cristallins . . . . .	246
1.2 Distribution des vitesses et des énergies molé-		5.2 La diffraction des rayons X par les cristaux. . . . .	248
culaires . . . . .	214	5.3 Application : diagramme de rayons X d'un	
a) Fonction de distribution des vitesses . . . . .	214	solide . . . . .	250
b) Distribution des énergies . . . . .	216	C. État liquide . . . . .	251
2 Le gaz réel . . . . .	216	1 Structure des liquides et changements d'état. . . . .	252
2.1 Équation d'état des gaz réels . . . . .	216	1.1 Aspect structural des changements d'état. . . . .	252
2.2 Les forces intermoléculaires . . . . .	218	a) Transformation solide ⇌ liquide . . . . .	252
B. État solide . . . . .	219	b) Transformation liquide ⇌ gaz . . . . .	252
1 Cristaux moléculaires . . . . .	220	c) Le désordre dans les liquides . . . . .	254
1.1 Les liaisons de VAN DER WAALS . . . . .	220	1.2 Diffraction des rayons X par les liquides . . . . .	254
a) Cristaux apolaires : le cristal d'iode . . . . .	220	1.3 Vaporisation . . . . .	255
b) Cristaux polaires : le cristal de monoxyde		a) Vaporisation dans un récipient ouvert :	
de carbone CO . . . . .	221	évaporation . . . . .	255
c) Propriétés des liaisons de VAN DER WAALS. . . . .	222	b) Vaporisation dans un récipient fermé. . . . .	256
1.2 La liaison hydrogène . . . . .	224	1.4 Ébullition . . . . .	257
a) Nature de la liaison hydrogène . . . . .	224	a) Mécanisme de l'ébullition . . . . .	257
b) Le cristal de glace . . . . .	225	b) Ébullition d'un mélange de liquides . . . . .	257
c) Les liaisons hydrogène non linéaires . . . . .	225	c) Distillation fractionnée. . . . .	258
		1.5 Fusion . . . . .	259

1.6	Dissolution . . . . .	259	2.2	Spectroscopie infra-rouge . . . . .	282
a)	Mécanisme de la dissolution . . . . .	259	a)	Principe du spectromètre . . . . .	282
b)	Dissolution sélective et chromatographie . . . . .	260	b)	Spectre de vibration-rotation d'une molécule diatomique à l'état gazeux : le chlorure d'hydrogène . . . . .	283
2	Structure et constantes physiques . . . . .	263	c)	Spectre infra-rouge des molécules polyatomiques . . . . .	286
2.1	Point de fusion . . . . .	263	2.3	Spectroscopie électronique . . . . .	288
2.2	Point d'ébullition . . . . .	264	a)	Principe de la spectroscopie électronique . . . . .	288
2.3	Solubilité . . . . .	264	b)	Relation entre la délocalisation des électrons et l'absorption ultraviolette ou visible . . . . .	290
2.4	Rôle des liaisons hydrogène . . . . .	264	c)	Couleur des corps . . . . .	290
	Questions . . . . .	265	d)	Spectres électroniques des ions complexes métalliques . . . . .	292
	Réponses . . . . .	268	3	Spectroscopie de diffusion . . . . .	295
CHAPITRE 9				Règles de sélection . . . . .	296
<b>PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET MAGNÉTIQUES DE LA MATIÈRE</b>				Intensité des raies RAMAN . . . . .	297
A.	Propriétés optiques . . . . .	271		Spectromètre RAMAN . . . . .	297
1	Énergie des molécules . . . . .	271	B.	Propriétés magnétiques . . . . .	298
1.1	Niveaux vibrationnels . . . . .	272	1	Paramagnétisme et diamagnétisme . . . . .	298
a)	Vibration d'objets de dimensions macroscopiques . . . . .	272	1.1	Magnétisme et structure électronique . . . . .	299
b)	Vibration d'une molécule diatomique . . . . .	274	1.2	Propriétés magnétiques des ions . . . . .	299
1.2	Niveaux rotationnels . . . . .	274	a)	Ions libres . . . . .	299
a)	Rotation d'un système rigide de deux boules de dimensions macroscopiques . . . . .	275	b)	Ions complexes . . . . .	300
b)	Rotation d'une molécule diatomique . . . . .	276	2	Résonance magnétique nucléaire . . . . .	300
1.3	Niveaux électroniques . . . . .	277	a)	Le spin nucléaire . . . . .	300
1.4	Molécules polyatomiques . . . . .	278	b)	Le cas du proton $^1\text{H}$ . . . . .	300
a)	Degrés de liberté . . . . .	278	c)	Principe de la résonance nucléaire . . . . .	302
b)	Niveaux d'énergie . . . . .	278	d)	Spectromètre de résonance magnétique nucléaire . . . . .	302
1.5	Énergie de translation . . . . .	279	e)	Utilité de la spectroscopie RMN . . . . .	302
2	Spectroscopie d'absorption . . . . .	280		Questions . . . . .	303
2.1	Mécanisme de l'absorption des radiations . . . . .	281		Réponses . . . . .	305
a)	La molécule tourne . . . . .	281			
b)	La molécule vibre . . . . .	282			

## DEUXIÈME PARTIE : LA RÉACTION CHIMIQUE

### CHAPITRE 10

#### PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ET THERMOCHIMIE

1	Le premier principe de la thermodynamique . . . . .	312	1.2	Énoncé du premier principe : l'énergie interne . . . . .	313
1.1	Définitions . . . . .	312	1.3	Expression mathématique du premier principe . . . . .	314
a)	Système . . . . .	312	1.4	Expression différentielle du premier principe . . . . .	315
b)	État, fonctions d'état . . . . .	312	a)	Calcul du travail échangé au cours d'une transformation réversible . . . . .	315
c)	Transformation quasi statique, transformation réversible . . . . .	312	b)	Expression différentielle du premier principe . . . . .	316
			1.5	Autres énoncés du premier principe . . . . .	317

2 Application aux réactions chimiques. Thermochimie	318
2.1 Expressions de la chaleur de réaction . . . . .	318
a) Réaction à volume constant . . . . .	318
b) Réaction à pression constante . . . . .	318
c) Relation entre chaleur de réaction à volume constant et chaleur de réaction à pression constante . . . . .	318
d) Ordre de grandeur de la différence entre la chaleur de réaction à pression constante et la chaleur de réaction à volume constant	319
e) Conclusions . . . . .	320
2.2 Enthalpies de formation . . . . .	320
a) Formation d'un composé . . . . .	320
b) Formation d'une liaison . . . . .	321
2.3 Variation de l'enthalpie de réaction avec la température . . . . .	323
2.4 Détermination des enthalpies de réaction . . . . .	324
a) Mesure des enthalpies de réaction . . . . .	325
b) Calcul des enthalpies de réaction . . . . .	326
Questions . . . . .	330
Réponses . . . . .	331

**CHAPITRE 11**

**SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ET ÉVOLUTION DES SYSTÈMES CHIMIQUES**

1 Le second principe de la thermodynamique . . . . .	333
1.1 Évolutions naturelles . . . . .	333
1.2 Énoncé du second principe . . . . .	334
1.3 Fonctionnement des machines thermiques . . . . .	335
2 La notion d'entropie . . . . .	336
2.1 Définition de l'entropie . . . . .	336
2.2 L'entropie et le second principe . . . . .	338
2.4 La signification statistique de l'entropie . . . . .	341
a) Entropie et désordre moléculaire . . . . .	341
b) Interprétation de certains phénomènes physico-chimiques . . . . .	342
c) L'entropie absolue . . . . .	343
2.5 Calculs d'entropies . . . . .	344
a) Entropie d'une substance . . . . .	344
b) Entropie d'une réaction . . . . .	345
3 Évolution d'un système non isolé . . . . .	346
3.1 Définition de l'enthalpie libre . . . . .	346
3.2 Critère de transformation . . . . .	347
3.3 Application aux réactions chimiques . . . . .	348
Questions . . . . .	351
Réponses . . . . .	352

**CHAPITRE 12**

**LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES**

1 Définition des équilibres chimiques . . . . .	353
1.1 Réaction complète – Réaction incomplète . . . . .	353
a) Pas d'évolution . . . . .	353
b) Évolution . . . . .	353
c) Évolution, jusqu'à disparition d'une ou plusieurs substances . . . . .	353
1.2 Étude expérimentale d'une réaction incomplète . . . . .	354
1.3 Équilibre homogène – Équilibre hétérogène – Phase . . . . .	355
a) Équilibre homogène . . . . .	355
b) Équilibre hétérogène . . . . .	355
c) Phase . . . . .	356
2 La constante d'équilibre . . . . .	356
2.1 Loi de GULDBERG et WAAGE . . . . .	356
a) Cas général . . . . .	358
b) Cas d'un équilibre hétérogène . . . . .	358
c) Cas particulier des systèmes gazeux . . . . .	358
2.2 Démonstration de la loi de GULDBERG et WAAGE . . . . .	359
2.3 Variation de la constante d'équilibre avec la température . . . . .	361
a) Équation de VAN 'T HOFF . . . . .	362
b) Application . . . . .	361
3 Les facteurs d'équilibre . . . . .	363
3.1 Principe de LE CHATELIER et conséquences . . . . .	363
a) Température . . . . .	363
b) Pression totale . . . . .	364
c) Concentrations (ou pressions partielles) . . . . .	364
3.2 Variance d'un système en équilibre . . . . .	365
a) Définition de la variance . . . . .	369
b) Calcul de la variance . . . . .	369
c) Règle des phases . . . . .	369
d) Représentations des équilibres . . . . .	364
4 Aspects complémentaires de l'étude des équilibres	369
4.1 Coefficient de dissociation . . . . .	370
a) Sa définition . . . . .	370
b) Détermination du coefficient de dissociation . . . . .	370
4.2 Rendement d'une réaction équilibrée . . . . .	371
a) Influence des proportions des réactifs . . . . .	371
b) Rendement par rapport à un réactif . . . . .	371
c) Introduction d'un gaz inerte dans un équilibre homogène gazeux . . . . .	372
Questions . . . . .	373
Réponses . . . . .	374

**CHAPITRE 13**

**OXYDO – RÉDUCTION**

1 Les notions d'oxydation et de réduction . . . . .	375
---	-----

1.1 Sens classiques de l'oxydation et de la réduction . . . . .	375
a) Première définition . . . . .	375
b) Extensions des notions . . . . .	375
c) Réactions ioniques : interprétation de l'oxydo-réduction . . . . .	375
1.2 Nombre d'oxydation d'un élément . . . . .	376
a) Définition du nombre d'oxydation . . . . .	376
b) Détermination du nombre d'oxydation . . . . .	377
1.3 Applications du nombre d'oxydation . . . . .	378
a) Définition de l'oxydo-réduction . . . . .	378
b) Propriétés chimiques des éléments . . . . .	378
c) Détermination des coefficients d'une réaction . . . . .	379
1.4 Limites dans l'utilisation du nombre d'oxydation . . . . .	380
2 Oxydo-réduction et électrochimie . . . . .	380
2.1 Électrolyse . . . . .	381
2.2 Piles électrochimiques . . . . .	381
2.3 Potentiel d'électrode . . . . .	383
a) Équation de NERNST . . . . .	383
b) Définition et mesure du potentiel d'électrode . . . . .	383
2.4 Applications . . . . .	386
a) Détermination des constantes d'équilibre d'oxydo-réduction . . . . .	386
b) Mesure du pouvoir oxydant (et du pouvoir réducteur) . . . . .	386
c) Titrages d'oxydo-réduction . . . . .	388
d) Énergie d'oxydo-réduction . . . . .	389
Questions . . . . .	391
Réponses . . . . .	392

## CHAPITRE 14

### LES SOLUTIONS IONIQUES ACIDES ET BASES

1 La dissociation ionique . . . . .	393
1.1 Mise en évidence et mécanisme de la dissociation ionique . . . . .	393
a) Existence des ions en solution . . . . .	395
b) Mécanisme de la dissociation . . . . .	395
1.2 L'équilibre de dissociation . . . . .	396
a) Existence d'un équilibre . . . . .	397
b) Influence de la concentration . . . . .	397
1.3 L'auto-ionisation de l'eau et le pH . . . . .	398
a) Le produit ionique de l'eau . . . . .	398
b) La notion de pH . . . . .	399
2 Généralités sur les acides et les bases . . . . .	400

2.1 Définitions des acides et des bases . . . . .	400
2.2 Conséquences de la définition de BRØNSTED . . . . .	402
a) Couple acide-base conjugués . . . . .	402
b) Comportement de l'eau. Les substances amphotères . . . . .	402
c) Acidité et basicité multiples. Molarité. Normalité . . . . .	403
2.3 Force des acides et des bases . . . . .	403
a) Les deux types d'acides et de bases . . . . .	403
b) Force relative des acides et des bases . . . . .	405
Questions . . . . .	406
Réponses . . . . .	407

## CHAPITRE 15

### LE pH DES ACIDES ET DES BASES

1 Calcul du pH d'un acide (ou d'une base) . . . . .	409
1.1 Acide fort et base forte . . . . .	409
1.2 Acide et base faibles . . . . .	409
1.3 Validité des approximations. Calcul rigoureux . . . . .	410
2 Mesure du pH . . . . .	412
2.1 Méthodes électrochimiques . . . . .	412
a) Principe . . . . .	412
b) Réalisation pratique de la mesure. pH mètre . . . . .	413
2.2 Indicateurs colorés . . . . .	414
a) Définition . . . . .	414
b) Domaine de virage . . . . .	414
c) Utilisation de l'indicateur coloré . . . . .	415
3 Neutralisation d'un acide par une base et inversement . . . . .	415
3.1 Acide et base forts . . . . .	416
3.2 Acide faible — Base forte . . . . .	418
3.3 Base faible — Acide fort . . . . .	421
3.4 Les solutions tampons . . . . .	421
a) Définition et exemples . . . . .	422
b) Mise en évidence de l'effet tampon . . . . .	423
c) Réalisation d'une solution tampon . . . . .	423
4 Équilibres multiples : Ampholytes ; Polyacides ; Polybases . . . . .	424
4.1 Les substances amphotères ou ampholytes . . . . .	424
4.2 Neutralisation d'un polyacide (ou d'une polybase) . . . . .	425
4.3 Problèmes sur les équilibres multiples . . . . .	426
Questions . . . . .	428
Réponses . . . . .	429

## CHAPITRE 16

### LES SELS EN SOLUTION

1 Étude des sels solubles. Le phénomène d'hydrolyse . . . . .	431
---	-----

## XIV Table des matières

1.1 Définition de l'hydrolyse . . . . .	431	2.3 Théorie du complexe activé . . . . .	458
1.2 Lois de l'hydrolyse . . . . .	432	a) Le complexe activé. Calcul de l'énergie d'activation . . . . .	458
1.3 pH d'une solution saline . . . . .	434	b) Calcul de la constante de vitesse. Enthalpie et entropie d'activation . . . . .	460
2 Étude des sels peu solubles. Produit de solubilité	435	c) Exemples de complexes activés . . . . .	461
2.1 Définition . . . . .	346	2.4 Variation de l'énergie d'activation. Catalyse	463
2.2 Passage de la solubilité au produit de solubilité et inversement . . . . .	436	a) Catalyse hétérogène . . . . .	464
2.3 Déplacement de l'équilibre de solubilité . . . . .	436	— hydrogénation de l'éthylène . . . . .	464
2.4 Séparation par précipitation . . . . .	437	— mécanisme général de la catalyse hétérogène . . . . .	466
3 Les sels complexes en solution . . . . .	438	b) Catalyse homogène . . . . .	467
3.1 Définition et propriétés . . . . .	438	— catalyse acido-basique . . . . .	467
3.2 La dissociation des complexes en solution . . . . .	439	— catalyse d'oxydo-réduction . . . . .	467
3.3 Méthodes d'étude des complexes en solution	441	— autocatalyse . . . . .	468
a) Objet de l'étude des complexes . . . . .	441	— catalyse enzymatique . . . . .	468
b) Exemples de méthodes d'étude . . . . .	441	3 Les réactions complexes . . . . .	470
3.4 Importance des complexes en solution . . . . .	442	3.1 Variation des concentrations au cours du temps . . . . .	471
4 Complément : potentiel normal apparent et domaines d'existence des particules . . . . .	442	a) Réactions d'ordre 1 . . . . .	471
4.1 pH et oxydo-réduction . . . . .	444	b) Réactions d'ordre 2 . . . . .	472
4.2 Complexes et oxydo-réduction . . . . .	445	c) Cas général : Réactions d'ordre $n$ . . . . .	473
Questions . . . . .	446	d) Réactions réversibles . . . . .	473
Réponses . . . . .	447	3.2 Cinétique expérimentale : détermination de l'ordre . . . . .	474
		a) Utilisation de la loi de vitesse intégrée . . . . .	474
		b) Utilisation de la loi de vitesse différentielle . . . . .	476
		c) Mesure des variations de concentrations . . . . .	476
		3.3 Mécanismes réactionnels . . . . .	478
		a) Succession de processus élémentaires . . . . .	478
		b) Réactions enzymatiques . . . . .	480
		c) Réactions photochimiques et radiochimiques . . . . .	481
		d) Réactions en chaîne . . . . .	484
		Questions . . . . .	486
		Réponses . . . . .	489
		Appendice I : symboles, numéros atomiques et masses atomiques des éléments . . . . .	493
		Appendice II : constantes physiques et caractéristiques de l'atome. Conversion d'unités . . . . .	494
		Appendice III : potentiels standards d'oxydo-réduction : propriétés des éléments . . . . .	495
		Index . . . . .	497
		Terminologie anglaise . . . . .	505
<b>CHAPITRE 17</b>			
<b>VITESSES ET MÉCANISMES DES RÉACTIONS</b>			
1 Généralités . . . . .	449		
1.1 Réactions lentes. Réactions rapides . . . . .	449		
1.2 Vitesse de réaction . . . . .	449		
1.3 Réactions élémentaires. Réactions complexes	451		
2 Les réactions élémentaires . . . . .	451		
2.1 Loi de vitesse . . . . .	452		
a) Réactions dimoléculaires . . . . .	452		
b) Réactions trimoléculaires . . . . .	453		
c) Réactions monomoléculaires . . . . .	453		
2.2 Théorie des collisions . . . . .	453		
a) Influence des concentrations . . . . .	453		
b) Le facteur stérique . . . . .	455		
c) Énergie d'activation . . . . .	456		
d) Influence de la température . . . . .	457		