



# Chimie physique

Ph. Courrière

MASSON 

# TABLE DES MATIÈRES

## Première partie : ATOMISTIQUE ET LIAISONS CHIMIQUES

<b>I- NOTIONS PRELIMINAIRES .....</b>	<b>3</b>
I- Constitution de la matière .....	3
1. Propriétés physiques et propriétés chimiques .....	3
2. Mélanges et corps purs .....	4
3. Corps simples et corps composés .....	4
II- Atomes et molécules .....	5
1. Lois des combinaisons chimiques .....	5
2. Discontinuité de la matière .....	6
3. Conclusion : atomes et molécules .....	6
III- Masse atomique et masse moléculaire .....	8
IV- La mole .....	9
1. Définition .....	9
2. Masse molaire .....	10
3. Volume molaire .....	11
V- Caractéristiques quantitatives d'une solution .....	11
1. Définitions .....	11
2. Expressions de la concentration .....	12
<b>II- LES CONSTITUANTS DE L'ATOME .....</b>	<b>14</b>
I- L'électron .....	14
1. Discontinuité de l'électricité .....	14
2. Caractéristiques de l'électron en mécanique classique .....	16
II- Le noyau atomique .....	18
1. Expérience de Rutherford .....	18
2. Les constituants du noyau : les nucléons .....	19
III- L'atome .....	20
1. Caractéristiques .....	20
2. Notions d'isotopie .....	21
<b>III- STRUCTURE DE L'ATOME .....</b>	<b>23</b>
I- Les insuffisances des théories classiques .....	23
1. Spectre de l'atome d'hydrogène .....	23
2. Les modèles classiques .....	24
3. Les insuffisances de ces théories .....	27
II- Les fondements de la théorie quantique .....	27
1. Corpuscule et onde associée .....	27
2. Bases théoriques de la mécanique quantique .....	29
3. Valeurs propres et fonctions propres .....	32
III- L'atome d'hydrogène .....	34
1. Équation de Schrödinger .....	34
2. Les nombres quantiques et leur signification .....	36
3. Les différents types d'orbitales atomiques .....	37

4. Le spin de l'électron .....	43
5. Couplage spin-orbite .....	45
<b>IV - Les systèmes polyélectroniques .....</b>	<b>46</b>
1. Approche théorique .....	46
2. Le remplissage électronique des orbitales atomiques .....	49
<b>4 - LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMÉNTS .....</b>	<b>52</b>
I - La classification périodique actuelle .....	52
1. Les 18 premiers éléments .....	52
2. Les autres périodes .....	54
3. Le tableau périodique .....	56
II - Classification et propriétés .....	57
1. Propriétés chimiques .....	57
2. Propriétés physiques .....	60
<b>5 - LA LIAISON IONIQUE .....</b>	<b>65</b>
I - Caractères généraux des liaisons .....	65
II - La liaison ionique .....	66
1. La théorie de Kossel .....	66
2. Énergie de liaison .....	68
<b>6 - LA LIAISON COVALENTE .....</b>	<b>72</b>
I - Hypothèse de Lewis et Langmuir .....	72
1. Possibilités énergétiques d'une liaison .....	72
2. Notation de Lewis .....	73
II - Forme des molécules - Théorie V.S.E.P.R. ....	74
1. Molécules symétriques .....	75
2. Les autres types de molécules .....	77
III - La molécule d'hydrogène. ....	77
1. Principe de la méthode L.C.A.O. ....	77
2. Aspect énergétique .....	78
3. Orbitales moléculaires liantes et antiliantes sigma ( $\sigma$ ) .....	79
IV - Structure des molécules horonucléaires .....	82
1. Liaison covalente simple .....	82
2. Liaisons multiples et orbitales moléculaires pi ( $\pi$ ) .....	83
3. Énergie et caractère liant global .....	85
4. Diamagnétisme, paramagnétisme et structure électronique .....	87
V - Les molécules hétéronucléaires .....	88
1. Formation du fluorure d'hydrogène HF .....	88
2. Conséquences : moment dipolaire .....	90
3. Caractère ionique partiel d'une liaison covalente .....	91
4. Polarisabilité et pouvoir polarisant .....	91
<b>7 - STRUCTURE DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES .....</b>	<b>93</b>
I - Molécules polyatomiques non conjuguées .....	93
1. Nécessité d'un autre concept d'orbitale atomique .....	93
2. Principaux types d'hybridation des orbitales atomiques .....	94
3. Propriétés générales des liaisons localisées .....	98

II - Les molécules polyatomiques conjuguées .....	99
1. Structure de la molécule de benzène .....	99
2. Caractère aromatique .....	102
3. Molécule non cyclique : le butadiène .....	103
III - Liaison des composés de coordination .....	103
1. Définitions .....	103
2. Structure des complexes et covalence dative .....	104
3. Isoméries des complexes inorganiques .....	106
<b>8 - LES AUTRES TYPES DE LIAISONS .....</b>	<b>108</b>
I - La matière condensée .....	108
II - La liaison par « pont » hydrogène .....	109
1. Liaison hydrogène et états condensés .....	109
2. Mécanisme de formation .....	111
3. Exemples .....	112
III - Liaisons de van der Waals .....	113
1. Données expérimentales .....	113
2. L'interaction de Keesom .....	114
3. L'interaction de Debye .....	115
4. L'interaction de London .....	115
5. Importance relative de ces interactions .....	116
IV - La liaison métallique .....	117
1. Propriétés générales .....	117
2. Théorie de la liaison métallique .....	119
<b>9 - LES CRISTAUX .....</b>	<b>123</b>
I - Preuves de l'existence d'une structure ordonnée .....	123
1. Plans de clivage d'un cristal .....	123
2. Expérience de Von Laue et Friedrich .....	124
II - Étude du cristal .....	124
1. Définitions .....	124
2. Droites et plans réticulaires .....	125
3. Indices de Miller .....	126
4. Différents types de mailles élémentaires .....	127
5. Coordonnées d'un nœud d'une maille .....	129
III - Les systèmes cristallins .....	129
1. Symétrie d'un cristal .....	129
2. Les sept systèmes cristallins .....	129
IV - Les cristaux moléculaires .....	130
1. Structure .....	130
2. Dimensions des atomes et des molécules .....	131
3. Propriétés .....	132
V - Les cristaux ioniques .....	133
1. Structure .....	133
2. Rayons ioniques .....	134
3. Propriétés .....	137
VI - Les cristaux covalents .....	137

1. Structure .....	137
2. Propriétés .....	138
 <b>Deuxième partie : LA RÉACTION CHIMIQUE</b>	
<b>10. THERMOCHIMIE .....</b>	<b>143</b>
I - Énergie et thermodynamique .....	143
1. Le concept d'énergie .....	143
2. Définitions .....	143
II - Le langage thermodynamique .....	144
1. Système thermodynamique .....	144
2. Unités d'énergie .....	146
III - Le premier principe de la thermodynamique .....	146
1. L'énergie interne .....	146
2. L'enthalpie .....	148
IV - Applications aux systèmes chimiques .....	148
1. Chaleurs de réaction .....	149
2. Enthalpie de formation d'un composé .....	152
3. Énergie de liaison .....	153
V - Entropie et évolution .....	154
1. Entropie et deuxième principe .....	155
2. Entropie absolue d'un corps pur et troisième principe .....	157
3. Application : entropie de réaction .....	158
VI - Enthalpie libre et potentiel chimique .....	158
1. Transformation isobare et enthalpie .....	159
2. Variation de l'enthalpie libre .....	160
 <b>11 - LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES .....</b>	<b>164</b>
I - Généralités sur les équilibres chimiques .....	164
1. Notions d'équilibre chimique .....	164
2. Principaux types d'équilibre .....	165
II - La loi d'action de masse .....	166
1. Équilibre en milieu homogène .....	166
2. Équilibre en milieu hétérogène .....	168
3. Influence de la température sur les constantes d'équilibre .....	169
III - Les facteurs de l'équilibre .....	169
1. Influence de la température .....	170
2. Influence de la pression totale .....	171
3. Influence des concentrations .....	171
IV - Règle des phases .....	172
1. Définitions .....	172
2. Loi de Gibbs .....	173
3. Cas particulier du polymorphisme .....	174
V - Équilibre de précipitation .....	175
1. Réaction de précipitation et produit de solubilité .....	175
2. Dissolution d'un précipité .....	176

<b>12 - CINÉTIQUE CHIMIQUE .....</b>	178
I - Caractères généraux .....	178
II - Vitesse d'une réaction .....	178
1. Définition .....	178
2. Expression des vitesses de réaction .....	179
III - Détermination expérimentale des vitesses .....	180
1. Caractères généraux .....	180
2. Exemples de détermination .....	180
3. Interprétation des résultats - Courbe de réaction .....	181
IV - Concentration et ordre d'une réaction .....	182
1. Constante de vitesse - Ordre d'une réaction .....	182
2. Principaux types de réactions .....	183
3. Variation des concentrations avec le temps .....	184
V - Température et énergie d'activation .....	186
1. Formule d'Arrhénius .....	186
2. Interprétation .....	188
VI - Influence des radiations électromagnétiques .....	191
1. Mécanisme réactionnel .....	191
2. Rendement quantique .....	193
3. Exemples de réactions photochimiques .....	193
4. Réactions radiochimiques .....	194
<b>13 - LA CATALYSE .....</b>	195
I - Caractères généraux .....	195
1. Définitions .....	195
2. Rôle et propriétés des catalyseurs .....	195
3. Mécanisme général .....	196
II - La catalyse homogène .....	196
1. Formation d'un composé d'addition intermédiaire .....	197
2. Catalyse d'oxydo-réduction .....	197
3. Catalyse acido-basique .....	197
4. La photocatalyse .....	198
5. Catalyses particulières .....	199
III - La catalyse hétérogène .....	200
1. Caractères généraux .....	200
2. Cinétique de la catalyse hétérogène .....	200
3. Adsorption et tâches actives .....	201

### Troisième partie : LES SOLUTIONS

<b>14 - ÉQUILIBRE ACIDO-BASIQUE .....</b>	205
I - Définition .....	205
II - Constante d'ionisation - Notion de pH .....	206
1. Rôle du solvant - Classification .....	206
2. Solvants aqueux - Notions de pH .....	207
3. Solvants organiques - Effet nivellant .....	208

III - Forces des acides et des bases .....	209
1. Acides et bases fortes dans l'eau .....	209
2. Acides et bases faibles .....	210
IV - Calcul du pH des solutions aqueuses .....	211
1. Méthode générale de calcul .....	211
2. Calcul des pH .....	211
V - Solutions tampons .....	214
1. Définition et obtention .....	214
2. pH d'une solution tampon-Equation de Henderson-Hasselbach	215
3. Pouvoir tampon .....	215
VI - Titration acido-basique .....	217
1. Principe .....	217
2. Titration d'un acide fort par une base forte .....	218
3. Titration d'un acide faible par une base forte .....	218
4. Indicateurs colorés .....	219
<b>15 - LA REACTION D'OXYDO-RÉDUCTION .....</b>	<b>221</b>
I - Concepts de base .....	221
1. Le transfert d'électrons .....	221
2. Nombre d'oxydation : définition et détermination .....	222
II - L'écriture de la réaction d'oxydo-réduction .....	223
III - Cellules électrochimiques .....	224
1. Description .....	225
2. Potentiel d'électrode et potentiel de cellule .....	225
3. Cellule galvanique .....	227
4. Potentiels standards de réduction .....	228
IV - Relation entre les paramètres électriques et chimiques d'une cellule électrochimique .....	229
1. Formule de Nernst .....	230
2. Relation entre le potentiel standard de la cellule et la constante d'équilibre de la réaction d'oxydo-réduction .....	232
3. Potentiel formel .....	232
V - Titrations redox .....	232
1. Principe .....	232
2. Les indicateurs redox .....	233
3. Les réactifs redox .....	233
<b>OUVRAGES CITÉS EN RÉFÉRENCES EN FIN DE CHAPITRE ....</b>	<b>235</b>
<b>INDEX .....</b>	<b>237</b>