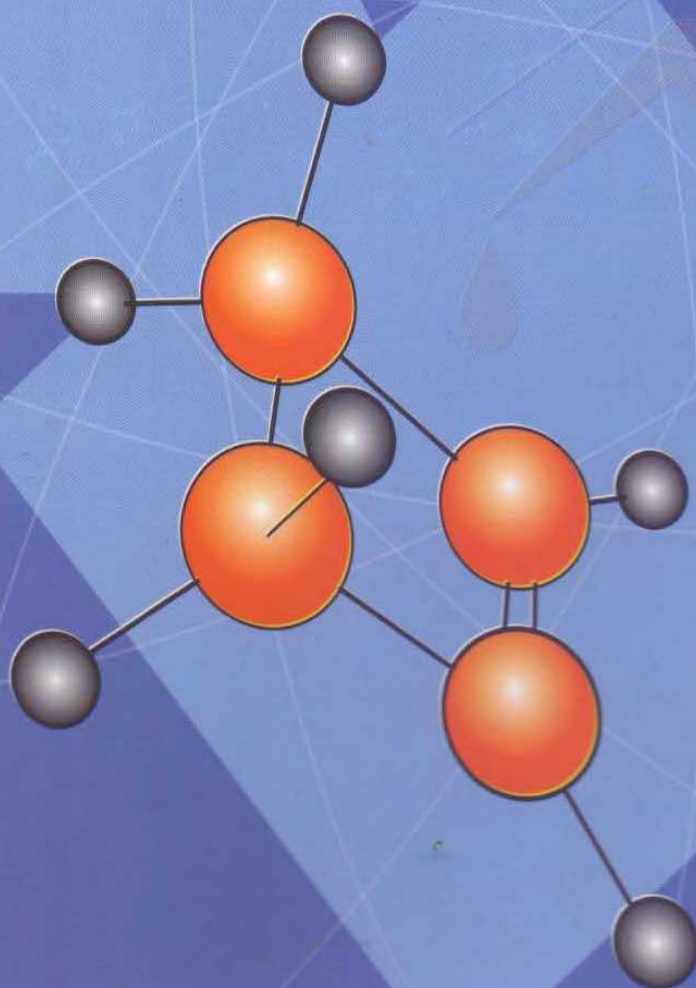


CHIMIE GENERALE

R. OUAHES
B. DEVALLEZ



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 α	32
2.2 Émission β	33
2.3 Rayonnement γ	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 ^{er} cas : A se désintègre plus vite que B	37
2 ^e 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 β^+	46
b) Capture d'électrons	46
c) Radioactivité α	47
Deuxième cas : Noyaux ayant un excès de neutrons	47
a) Radioactivité β	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 ψ	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 s	75
Orbitales p	77
Orbitales d et f	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 ^o Échelle de MULLIKEN	116
2 ^o Échelle de PAULING	116
3 ^o 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 σ et π	131
a) Formation des orbitales σ et π	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	146
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'hydruure 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 ^o La libre rotation. Cas de la molécule d'éthane	167
2 ^o Autres exemples	169
3.2 Conformations des molécules cycliques	170
3.3 Configurations des stéréo-isomères cis-trans	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 π du benzène	192
b) Méthode de la mésomérie	194

c) Énergie de conjugaison ou énergie de mésomérie	195
4.2 Autres systèmes cycliques délocalisés	196
a) Cycles azotés	196
b) Cycles oxygénés ou soufrés	197
c) Le concept d'aromaticité	197
4.3 Systèmes délocalisés non cycliques	198
a) Le butadiène	198
b) Le dioxyde de carbone CO_2	198
c) Le dioxyde d'azote NO_2	200
d) Les oxydes de soufre SO_2 et SO_3	202
4.4 Caractère π des doublets non liants	202
a) Le trifluorure de bore	203
b) L'ion complexe PtCl_4^{--}	203
c) Amides substitués	203
4.5 Délocalisation et moment dipolaire	204
a) Effet inductif	205
b) Effet mésomère	205
c) Conclusion	205
Questions	206
Réponses	208

CHAPITRE 8

LES ÉTATS DE LA MATIÈRE

LES LIAISONS INTERMOLECULAIRES

A. État gazeux	211	d) Importance des liaisons hydrogène	226
1 Le gaz parfait	211	2 Cristaux covalents	228
1.1 La théorie cinétique	211	2.1 Le diamant et le graphite	228
a) Hypothèses	211	2.2 Autres exemples	230
b) Calcul de la pression d'un gaz parfait	212	a) Macrostructures tridimensionnelles	230
c) La loi de MARIOTTE	213	b) Macrostructures bidimensionnelles	230
d) Interprétation cinétique de la température	214	c) Macrostructures unidimensionnelles	231
e) Équipartition de l'énergie	214	3 Cristaux métalliques	231
1.2 Distribution des vitesses et des énergies moléculaires	214	3.1 Nature de la liaison métallique	231
a) Fonction de distribution des vitesses	214	3.2 Conséquence importante : la conductibilité	233
b) Distribution des énergies	216	a) Conductibilité thermique	233
2 Le gaz réel	216	b) Conductibilité électrique	233
2.1 Équation d'état des gaz réels	216	3.3 Autres propriétés des métaux	236
2.2 Les forces intermoléculaires	218	4 Cristaux ioniques	238
B. État solide	219	4.1 Le cristal de chlorure de sodium	238
1 Cristaux moléculaires	220	a) Maille cristalline	239
1.1 Les liaisons de VAN DER WAALS	220	b) Ions contenus dans une maille	239
a) Cristaux apolaires : le cristal d'iode	220	c) Compacité du cristal	240
b) Cristaux polaires : le cristal de monoxyde de carbone CO	221	4.2 Propriétés des cristaux ioniques	242
c) Propriétés des liaisons de VAN DER WAALS	222	4.3 Calcul de l'énergie cristalline	243
1.2 La liaison hydrogène	224	a) Calcul de l'énergie totale coulombienne E_C	243
a) Nature de la liaison hydrogène	224	b) Évaluation du terme de répulsion E_R	244
b) Le cristal de glace	225	c) Calcul de l'énergie cristalline E_{crist}	244
c) Les liaisons hydrogène non linéaires	225	d) Résultats numérique	244
		4.4 Stoechiométrie et nonstoechiométrie	245
		a) Les défauts dans les réseaux cristallins	245
		b) Conséquences sur les propriétés	246
		c) Importance des composés non-stoechiométriques	245
		5 L'étude des solides par les rayons X ou radio-cristallographie	246
		5.1 Réseaux et systèmes cristallins	246
		5.2 La diffraction des rayons X par les cristaux	248
		5.3 Application : diagramme de rayons X d'un solide	250
		C. État liquide	251
		1 Structure des liquides et changements d'état	252
		1.1 Aspect structural des changements d'état	252
		a) Transformation solide $\rightleftharpoons$ liquide	252
		b) Transformation liquide $\rightleftharpoons$ gaz	252
		c) Le désordre dans les liquides	254
		1.2 Diffraction des rayons X par les liquides	254
		1.3 Vaporisation	255
		a) Vaporisation dans un récipient ouvert : évaporation	255
		b) Vaporisation dans un récipient fermé	256
		1.4 Ébullition	257
		a) Mécanisme de l'ébullition	257
		b) Ébullition d'un mélange de liquides	257
		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
PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET MAGNÉTIQUES DE LA MATIÈRE				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 ^1H	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 PRINCIPLE 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
--	------------

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