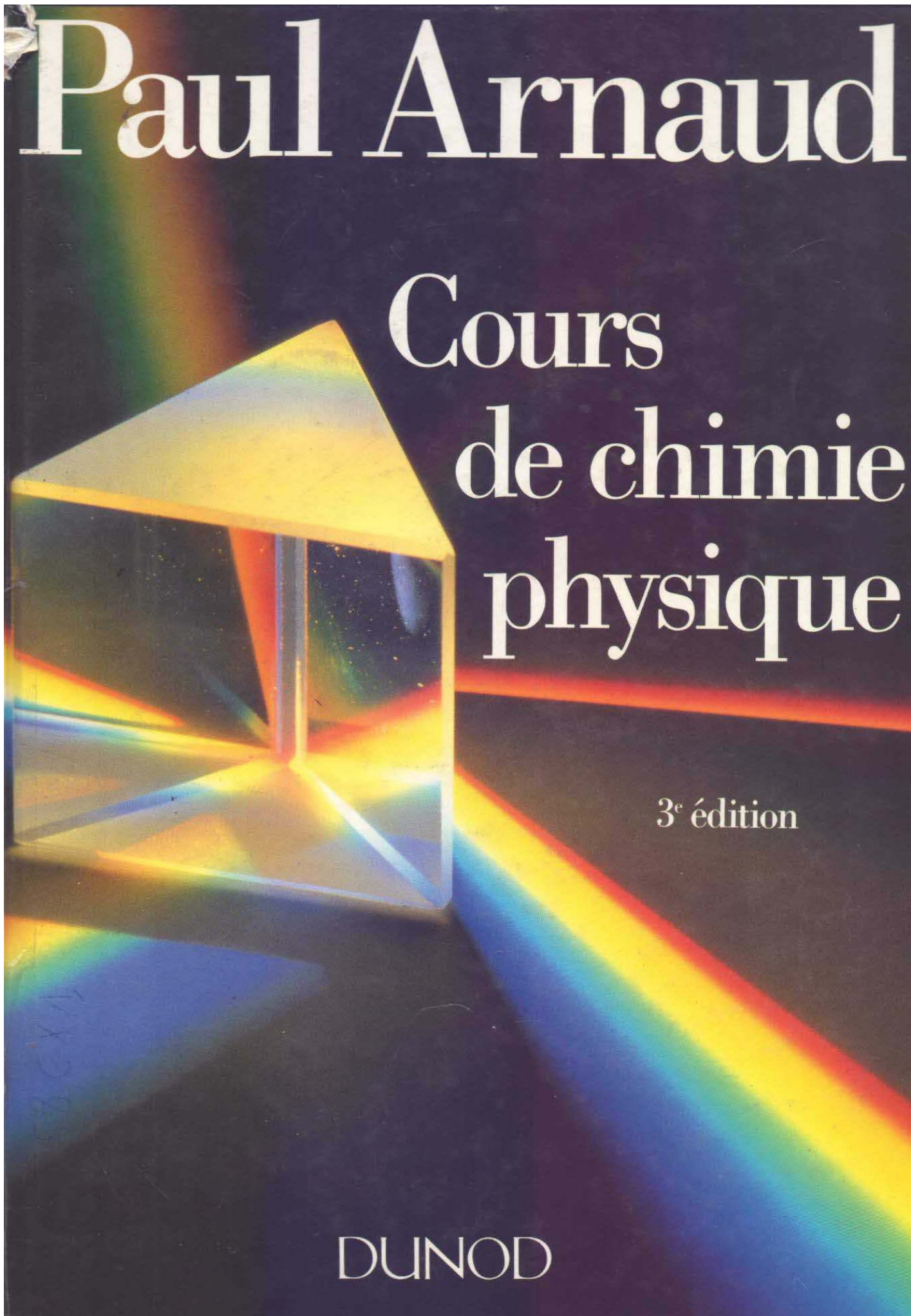


The background of the cover is a dark, deep blue or black. A clear glass prism is positioned on the left side, tilted so that it disperses a beam of light. This creates a vibrant rainbow spectrum that stretches from the bottom left towards the right side of the cover. The colors of the spectrum are clearly visible: red, orange, yellow, green, blue, and violet. The prism itself is transparent, showing some internal reflections and refractions of the light.

Paul Arnaud

Cours de chimie physique

3^e édition

DUNOD

TABLE DES MATIÈRES

Le livre, mode d'emploi	XVII
1. La Chimie	
au laboratoire, à l'usine, dans la nature, dans la vie quotidienne	1
L'objet de la chimie, 1 - L'intérêt et l'utilité de la chimie, 2 - L'image de la chimie, 4 - Être chimiste, 4 - La chimie dans les livres, 5 .	
Étudier la chimie physique	6
points de vue et itinéraires	6
2. La réaction chimique	
une approche expérimentale	10
1. Quelques observations empiriques	11
Où peut-on observer des réactions? 11 - Les réactifs doivent se rencontrer, 11 - Les signes visibles de l'existence d'une réaction, 12 - Les réactions peuvent être rapides ou lentes, 12 .	
2. Les lois pondérales	13
La matière se conserve au cours des réactions, 13 - Les corps réagissent dans des proportions non quelconques, 13	
3. La portée de ces observations	14
3. Les premiers modèles de l'atome	
l'élément	16
1. La naissance de la théorie atomique moderne	17
La divisibilité de la matière a-t-elle une limite? 17 - La naissance de la théorie atomique. Le modèle de Dalton, 18 .	
2. La découverte des particules fondamentales	19
La découverte de l'électron, 19 - La découverte des noyaux et des nucléons, 20 - Le modèle de Rutherford, 22	
4. Les masses atomiques	27
L'échelle relative des masses atomiques, 28 - La détermination expérimentale des masses atomiques, 30 - La masse moléculaire relative, 31 .	
5. La mole	
la masse molaire	33
La définition de la mole, 33 - Les masses molaires, 34 - Cas des gaz. Le volume molaire, 35 .	

Table des matières

6. La stœchiométrie des réactions	
ou l'arithmétique chimique	38
1. Le bilan de réaction	39
Quantités conservatives et quantités non conservatives, 40 - Conditions stœchiométriques et non-stœchiométriques, 41.	
2. Les calculs stœchiométriques	42
Arithmétique des solutions, 44 - Les dosages, 45.	
7. Le modèle quantique de l'atome	48
1. Les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement. La spectroscopie	49
Le rayonnement électromagnétique, 49 - L'émission et l'absorption du rayonnement par la matière, 50 - L'analyse spectrale. Spectres continus et discontinus, 50.	
2. Les spectres atomiques	52
Le spectre de l'hydrogène, 52.	
3. La théorie des quanta et le modèle de Bohr	52
La théorie des quanta, 53 - Le modèle de l'atome de Bohr, 53 - L'atome d'hydrogène, 55.	
4. Les quatre nombres quantiques	56
8. L'organisation électronique des atomes	
(modèle quantique)	58
1. L'organisation du nuage électronique	59
2. La capacité d'accueil des niveaux d'énergie	60
3. La configuration électronique	61
L'échelle des niveaux d'énergie, 62 - Le placement des électrons dans l'état fondamental, 62 - États excités, 64 - La couche de valence, 64.	
4. Les niveaux d'énergie réels dans l'atome	65
9. La classification périodique des éléments	68
1. Origines de la classification périodique des éléments	69
2. La classification périodique moderne	71
3. Classification périodique et configuration électronique	73
Les blocs s, p, d et f, 73 - Les informations fournies par le tableau périodique, 75.	
10. Les rayons atomiques	78
1. La notion de rayon atomique	79
Le rayon de Van Der Waals, 79 - Le rayon de covalence, 80 - La longueur des liaisons, 80.	
2. Variation du rayon atomique avec le numéro atomique	81
La charge nucléaire effective, 82 - Rayon atomique et classification périodique, 83.	
11. La formation des ions	
l'électronégativité	85
1. L'énergie d'ionisation	86
Première ionisation, 86 - Ionisations successives, 88.	
2. L'affinité électronique	89

3.	L'électronégativité	89
	L'ion le plus stable de chaque élément, 91 .	
4.	Le rayon ionique	91
12.	La liaison chimique	
	modèle de Lewis	94
1.	L'état de liaison de deux atomes	95
2.	Le modèle de Lewis de la covalence	97
	Les deux schémas fondamentaux, 97 - Recherche et représentation de la structure des édifices covalents, 100 .	
3.	Polarisation des liaisons. Modèle ionique	103
4.	Électrons non localisés. Mésonérie	104
5.	La notion de valence	106
6.	Les limites et les insuffisances du modèle de Lewis	106
13.	Le modèle ondulatoire de l'atome	109
1.	Les idées de base du modèle ondulatoire	110
	La notion de probabilité de présence, 110 - La dualité onde-particule, 111 .	
2.	La fonction d'onde	112
	Le calcul des fonctions d'onde. L'équation de Schrödinger, 113 .	
3.	Orbitales atomiques (systèmes hydrogénoïdes)	114
	Orbitales s, 115 - Orbitales p, 118 .	
4.	Systèmes non-hydrogénoïdes	121
14.	La liaison dans le modèle ondulatoire	
	molécules diatomiques	122
1.	Le recouvrement des orbitales atomiques	123
	La notion d'orbitale moléculaire, 123 - La recherche de la fonction d'onde moléculaire, 123 .	
2.	La molécule H_2	124
	L'orbitale liante et l'orbitale antiliante, 124 - La distribution spatiale de la densité électronique, 125 - Les niveaux d'énergie, 127 - La notion d'ordre de liaison, 128 .	
3.	Autres molécules diatomiques symétriques	129
	Liaisons σ et liaisons π : deux modes de recouvrement, 130 - Trois exemples : F_2 , O_2 et N_2 , 131 .	
4.	Molécules diatomiques dissymétriques	133
15.	La liaison dans le modèle ondulatoire	
	molécules polyatomiques	136
1.	Les orbitales moléculaires localisées	137
2.	L'hybridation des orbitales atomiques	137
3.	Les liaisons multiples	140
	La double liaison, 140 - La triple liaison, 142 .	
4.	Systèmes conjugués. Électrons non localisés	143

Table des matières

16. La géométrie des édifices covalents	145
Comment se décrit la géométrie d'une molécule? 146 - Qu'est-ce qui détermine la géométrie d'une molécule? 147 .	
1. La longueur des liaisons	147
2. L'orientation des liaisons autour d'un atome	147
Les règles de Gillespie (modèle VSEPR), 148 - Les valeurs réelles des angles de liaison, 151 .	
3. Orientation relative des liaisons de deux atomes adjacents	152
4. La stéréoisomérie	153
17. Propriétés électriques et magnétiques des molécules	157
1. Moment électrique moléculaire	158
Molécules diatomiques, 158 - Molécules polyatomiques, 160 - Conséquences. Polarité et comportement des molécules, 162 - Moment permanent et moment induit. Polarisabilité, 163 .	
2. Magnétisme moléculaire	163
18. Les interactions de faible énergie	
forces intermoléculaires	166
1. Les états de la matière et leurs transformations	167
2. Forces de Van Der Waals	169
Interaction entre deux dipôles permanents, 169 - Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit, 170 - Forces de dispersion, 170 - Les énergies mises en jeu dans les interactions de Van Der Waals, 171 .	
3. La liaison hydrogène	172
19. L'état gazeux	
l'équation d'état des gaz. Gaz parfait et gaz réels	176
1. Les lois du gaz parfait	177
Les variables d'état d'un gaz, 177 - L'équation d'état du gaz parfait, 178 - Relations particulières entre variables d'état, 180 - Mélanges de gaz. La pression partielle, 182 .	
2. Le comportement des gaz réels	183
La nature des écarts de comportement observés, 184 - Les origines des écarts observés, 185 - Une équation d'état pour les gaz réels, 186 .	
20. L'état gazeux	
la théorie cinétique des gaz	188
1. Les bases de la théorie cinétique des gaz	189
Le modèle des gaz dans la théorie cinétique, 189 - Énergie cinétique et vitesse moyennes, 189 - La distribution de l'énergie cinétique entre les molécules, 191 - Les chocs entre les molécules, 192 .	
2. Le modèle cinétique des gaz et les lois du gaz parfait	192
21. L'état liquide	195
1. La structure des liquides	196
2. L'équilibre liquide-gaz	197
Ébullition et condensation, 197 - La pression de vapeur, 199 - La vaporisation en espace libre, 202 .	

Table des matières

2. Quelques exemples de relations entre réactivité et structure	25
Comportement acide ou basique, 259 - Réactivité des dérivés halogénés organiques, 260	
- L'orientation des réactions, 262 - La chimie des solides, 263.	
27. La vitesse des réactions	266
1. La notion de vitesse de réaction. Définition et mesure	266
La vitesse de réaction : une réalité perceptible, 266 - Vitesse moyenne et vitesse instantanée, 267 -	
La mesure de la vitesse des réactions, 269.	
2. Relations vitesse/concentrations/temps	270
Réactions d'ordre égal à 1, 271 - Réactions d'ordre égal à 2, 273 - La détermination expérimentale	
de l'ordre, 274.	
3. Variation de la vitesse avec la température	274
28. Le mécanisme des réactions	277
1. Le mécanisme des réactions	278
Réactions élémentaires et réactions complexes, 278 - Ordre et molécularité, 279 - L'étape	
cinétiquement déterminante, 280 - La cinétique des réactions successives, 280	
2. La constante de vitesse	282
Collisions efficaces et collisions inefficaces, 283 - Le cas des réactions complexes, 286.	
3. Le profil énergétique des réactions	287
Profil des réactions élémentaires, 287 - Profil des réactions complexes, 290.	
29. Catalyse, activation photochimique	292
1. La catalyse	293
Les caractères de l'action catalytique, 293 - Le mécanisme de la catalyse, 294 - Le rôle pratique	
de la catalyse, 297.	
2. Activation photochimique	298
30. Introduction à la thermodynamique chimique	301
1. Objet et domaine de la thermodynamique	301
2. Quelques définitions importantes	303
Système. État d'un système. Variables et fonctions d'état, 304 - États d'équilibre, 306 -	
- Réversibilité thermodynamique, 306.	
3. Échanges d'énergie. Chaleur et travail	308
Convention de signe, 308 - Chaleur, 309 - Travail mécanique, 310.	
31. Le premier principe de la thermodynamique	
L'énergie interne. L'enthalpie	313
1. La conservation de l'énergie	314
Systèmes isolés, 315 - Systèmes non isolés, 315.	
2. Énergie interne. Enthalpie	317
La nature de l'énergie interne, 317 - L'enthalpie, 318.	
3. Compression et détente des gaz	320

32. La thermochimie	324
1. Les chaleurs de réaction	324
L'état standard, 326 - Enthalpie standard de formation, 327.	
2. Détermination des chaleurs de réaction	327
Mesures calorimétriques, 328 - Détermination indirecte, 328 - L'effet de la température, 330.	
3. Les enthalpies de liaison	331
33. L'entropie	
le deuxième principe de la thermodynamique	336
1. L'entropie et sa signification. Spontanéité et probabilité	337
Transformations spontanées et non spontanées, 337 - La probabilité d'un état, 338 - L'entropie, 340.	
2. L'entropie et le deuxième principe	341
Transformations réversibles, 342 - Transformations irréversibles, 342 - Application aux transformations des systèmes, 343.	
3. L'entropie absolue	345
Variation de l'entropie avec la température, 345 - Calcul de l'entropie absolue, 345.	
4. L'entropie de réaction	346
34. L'enthalpie libre	349
1. L'enthalpie libre	349
La définition d'un « potentiel » thermodynamique, 350 - L'énergie libre, 352 - Le travail utilisable, 352.	
2. Le calcul de l'enthalpie libre et de ses variations	354
Calcul des variations d'enthalpie libre dans les conditions standard, 354.	
3. L'enthalpie libre molaire	355
Influence de la pression sur l'enthalpie libre, 355 - Cas général. L'activité, 356 - Le potentiel chimique, 358.	
35. L'équilibre chimique	360
1. L'état d'équilibre	360
Réactions inversibles et réactions totales, 361 - L'équilibre chimique : un état stationnaire, 363.	
2. Le déplacement d'un état d'équilibre	364
La loi de Le Chatelier, 366.	
36. La loi des équilibres	369
1. La loi des équilibres	369
Expression de ΔG à un moment quelconque de la réaction, 371 - La constante d'équilibre, 372 - Prévion du sens et des limites de l'évolution, 373 - L'introduction d'un gaz inerte, 375 - L'effet de la température, 377.	
2. La variance	378
37. Acides et bases	381
1. Définitions : acides, bases, couples et réactions acidobasiques	381
Acides, bases et couples acidobasiques, 382 - La réaction acide-base : un transfert de proton, 384.	

Table des matières

2. Force des acides et des bases	384
La constante d'acidité, 385 .	
3. Les solutions aqueuses	387
L'eau pure, 387 - Les solutions d'acides et de bases, 388 .	
4. Acidité et basicité selon Lewis	390
38. Équilibres acidobasiques	
en solution aqueuse	392
La nature du problème et les conditions de sa résolution, 393 .	
1. Méthode algébrique	394
Solution d'un acide, 394 - Solution d'une base, 398 - Solution d'un acide et de sa base conjuguée, 400 - Solution de deux couples, 402 .	
2. Méthode graphique	404
3. Réaction de neutralisation	407
39. Oxydants et réducteurs	
l'oxydoréduction	412
1. Oxydants et réducteurs, couples redox	412
L'oxydation et la réduction, 413 - Les oxydants et les réducteurs, 413 .	
2. Réactions d'oxydoréduction	414
Les transferts électroniques partiels, 415 .	
3. Le nombre d'oxydation	416
40. Équilibres d'oxydoréduction	
en solution aqueuse	422
1. La cellule électrochimique	422
Cellule voltaïque (pile), 423 - Cellule d'électrolyse, 426 .	
2. La loi de Nernst	426
La loi de Nernst et les potentiels d'électrode, 428 - Utilisation des potentiels d'électrode, 430 .	
3. Applications	432
Mesures de concentrations. Dosages, 432 - Production d'énergie électrique, 433 - Protection contre la corrosion, 435 .	
41. Équilibres de solubilité	438
1. Dissolution et précipitation	438
L'équilibre solution-soluté pur, 438 - Le produit de solubilité, 440 .	
2. Applications	442
42. Complexes	
équilibres de complexation	446
1. Les complexes métalliques	446
Définitions, 447 - Structure électronique et géométrique, 448 - Propriétés chimiques, 450 .	
2. Les équilibres de complexation	451
Complexation et solubilité, 451 - Applications, 453 .	

43. Cinétique, thermodynamique et réactivité	455
Quelques exemples d'interprétation de la réactivité, 455 - Deux énergies déterminantes, 459 - Déterminisme et probabilité, 461.	
44. Chimie nucléaire	465
Radioactivité. Réactions nucléaires	465
1. La radioactivité naturelle	466
2. Réactions nucléaires provoquées. La radioactivité artificielle	470
3. La décroissance de la radioactivité	473
4. Les utilisations de la radioactivité	476
5. L'énergie nucléaire	478
Réponses aux questions	485
Solutions des exercices	495
Annexes	513
1. Symboles et abréviations	515
2. Unités et constantes	516
3. Masses atomiques relatives des éléments naturels	517
4. Configurations électroniques des éléments	518
5. Électronégativités de quelques éléments (selon Pauling)	518
6. Constantes thermodynamiques	519
7. Constantes d'acidité	520
8. Produits de solubilité	520
9. Potentiels standard d'électrode	521
Index alphabétique	523