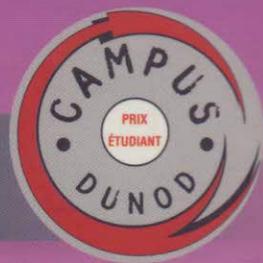


Les cours de
Paul Arnaud



CHIMIE PHYSIQUE

**COURS AVEC 350 QUESTIONS
ET EXERCICES CORRIGÉS**

6^e édition

entièrement revue par

Françoise Rouquérol

Gilberte Chambaud

Roland Lissillour

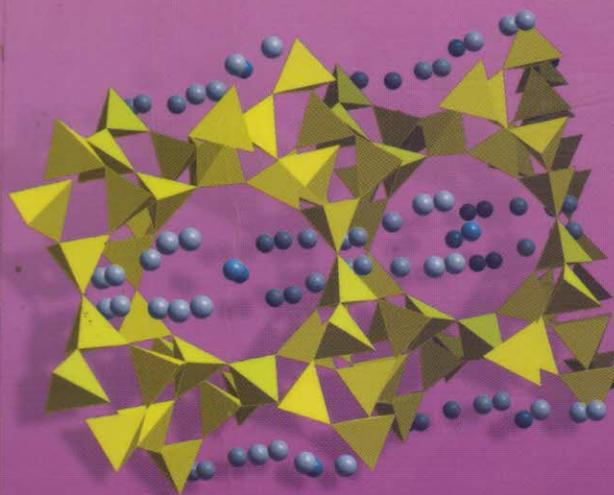
Avec la collaboration de

Abdou Boucekkine

Renaud Bouchet

Florence Boulc'h

Virginie Hornebecq



DUNOD

Table des matières

AVANT-PROPOS DE PAUL ARNAUD : LE LIVRE MODE D'EMPLOI	III
AVANT-PROPOS DE LA 6 ^e ÉDITION	VII
INTRODUCTION À LA CHIMIE	1
PARTIE 1 • DESCRIPTION MICROSCOPIQUE DE LA STRUCTURE DE LA MATIÈRE	9
CHAPITRE 1 • ATOME ET ÉLÉMENT : PREMIERS MODÈLES DE L'ATOME	9
1.1 Naissance de la théorie atomique moderne	10
1.1.1 Limite de la divisibilité de la matière	10
1.1.2 Modèle de Dalton	11
1.2 Découverte des particules fondamentales	14
1.2.1 Électron	14
1.2.2 Noyau et nucléons	15
1.2.3 Modèle de Rutherford	17
1.2.4 Nucléide	18
1.2.5 Élément chimique	19
1.2.6 Isotopes	20
1.3 Masses atomiques	22
1.3.1 Échelle relative des masses atomiques	22
1.3.2 Table des masses atomiques relatives	23
1.3.3 Détermination expérimentale des masses atomiques relatives	24
1.3.4 Masse moléculaire relative	25
EXERCICES	26
CHAPITRE 2 • STRUCTURE DU NOYAU ATOMIQUE	29
2.1 Radioactivité naturelle	30
2.1.1 Rayonnements	30
2.1.2 Transmutations	32
2.1.3 Familles radioactives	33

2.2	Radioactivité artificielle	34
2.2.1	Réactions nucléaires provoquées	34
2.2.2	Utilisation des réactions nucléaires	35
2.2.3	Applications de la radioactivité artificielle	35
2.3	Origine de la radioactivité	36
2.4	Énergie nucléaire	38
2.4.1	Bilan énergétique	38
2.4.2	Fission	40
2.4.3	Fusion	42
	EXERCICES	43
	CHAPITRE 3 • ORGANISATION DES ÉLECTRONS DANS L'ATOME : DU MODÈLE DE BOHR À LA DESCRIPTION ONDULATOIRE	44
3.1	Échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement. Spectroscopie	45
3.1.1	Rayonnement électromagnétique	45
3.1.2	Émission et absorption du rayonnement par la matière	46
3.1.3	Analyse spectrale. Spectres continus et discontinus	47
3.1.4	Spectres atomiques	48
3.2	Atome d'hydrogène. Faits expérimentaux	49
3.3	Quantification et dualité onde-particule	49
3.4	Modèle de l'atome de Bohr	50
3.5	Modèle quantique	53
3.5.1	Nouveaux concepts du modèle quantique	53
3.5.2	Fonction d'onde	54
3.6	Équation de Schrödinger	55
3.6.1	Orbitales atomiques des systèmes hydrogénoïdes. Expressions générales	56
3.6.2	Nomenclature : fonctions s, p, d, f...	57
3.6.3	Dégénérescence des niveaux d'énergie	58
3.6.4	Expression des fonctions sous forme réelle	58
3.6.5	Formes des orbitales	59
3.7	Les quatre nombres quantiques	63
3.8	La fonction polyélectronique	64
3.8.1	Difficultés de description du nuage électronique	64
3.8.2	Approximation des électrons indépendants	64
3.8.3	Modèle de Slater	64
3.9	Niveaux d'énergie	65
3.9.1	Définitions et nomenclature	65
3.9.2	Capacité d'accueil des niveaux d'énergie	67
3.10	Configuration électronique	68
3.10.1	Échelle des niveaux d'énergie	68
3.10.2	État fondamental	69
3.10.3	Représentation des configurations électroniques	71
3.10.4	Règle de Hund	71

3.10.5 États excités	72
3.10.6 Couche de valence	72
3.11 Niveaux d'énergie réels dans l'atome	73
EXERCICES	75
CHAPITRE 4 • CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS	78
4.1 Origines de la classification périodique des éléments	79
4.1.1 Nombre d'éléments connus	79
4.1.2 Recherche d'une classification des éléments	79
4.1.3 Vers la classification actuelle	80
4.2 Classification périodique moderne	81
4.2.1 Familles chimiques	82
4.2.2 Métaux et non-métaux	83
4.2.3 Gaz rares	83
4.3 Classification périodique et configuration électronique	85
4.3.1 Blocs s, p, d et f	85
4.3.2 Informations fournies par le tableau périodique	86
4.4 Classification périodique et formation des ions	88
4.4.1 Énergie d'ionisation	88
4.4.2 Charge nucléaire effective (CNE). Modèle de Slater	91
4.4.3 Ionisations successives	93
4.4.4 Ordre de départ des électrons	94
4.4.5 Affinité électronique	95
4.4.6 Ion le plus stable de chaque élément	95
4.4.7 Électronégativité	96
4.5 Classification périodique et rayons atomiques	98
4.5.1 Notion de rayon atomique	98
4.5.2 Longueur des liaisons	100
4.5.3 Variation du rayon atomique avec le numéro atomique	101
4.5.4 Rayon ionique	102
EXERCICES	103
CHAPITRE 5 • LA LIAISON CHIMIQUE : DU MODÈLE DE LEWIS AU MODÈLE QUANTIQUE	106
5.1 Liaison entre deux atomes	107
5.1.1 Interaction entre deux atomes	107
5.1.2 Énergie de liaison	108
5.2 Modèle de Lewis de la covalence	109
5.2.1 Caractéristiques du modèle	110
5.2.2 Polarisation des liaisons. Modèle ionique	116
5.2.3 Électrons non localisés. Mésonérie	117
5.2.4 Notion de valence	118
5.2.5 Limites et insuffisances du modèle de Lewis	119
5.3 Orbitales atomiques hybridées	119
5.3.1 Principe de recouvrement maximum des orbitales atomiques	119
5.3.2 Orbitales atomiques hybridées	120

5.4	Modèle quantique des orbitales moléculaires	125
5.4.1	Recherche d'une fonction d'onde moléculaire	125
5.4.2	Méthode L.C.A.O.	126
5.4.3	Molécule H ₂	127
5.4.4	Autres molécules diatomiques homonucléaires	132
5.4.5	Molécules diatomiques hétéronucléaires	136
5.4.6	Molécules polyatomiques	138
5.4.7	Hypervalence et orbitales moléculaires	141
	EXERCICES	143
	CHAPITRE 6 • GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES	147
6.1	Géométrie moléculaire	148
6.1.1	Description de la géométrie d'une molécule	148
6.1.2	Longueur de liaison	149
6.1.3	Angle de liaison	150
6.2	Modèle VSEPR	150
6.2.1	Règles de Gillespie	150
6.2.2	Figures de répulsion et géométrie moléculaire	151
6.2.3	Position des doublets non liants	152
6.2.4	Valeurs réelles des angles de liaison	154
6.2.5	Orientation relative des liaisons de deux atomes adjacents	155
6.2.6	Conformations et stabilité	155
6.2.7	Rigidité des liaisons multiples	156
6.3	Stéréoisomérisation	156
6.3.1	Relation d'énantiomérisation	156
6.3.2	Relation de diastéréoisomérisation	157
6.4	Visualiser les molécules	157
	EXERCICES	159
	CHAPITRE 7 • MOMENT DIPOLAIRE – MAGNÉTISME – FORCES INTERMOLECULAIRES	162
7.1	Moment électrique moléculaire	163
7.1.1	Molécules diatomiques	163
7.1.2	Molécules polyatomiques	165
7.2	Magnétisme moléculaire	168
7.2.1	Diamagnétisme	168
7.2.2	Paramagnétisme	169
7.2.3	Ferromagnétisme	169
7.2.4	Propriétés magnétiques et structure électronique	169
7.3	Interactions de faible énergie	169
7.3.1	Forces de van der Waals	169
7.3.2	Liaison hydrogène	173
	EXERCICES	179

PARTIE 2 • DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DES ÉTATS DE LA MATIÈRE	181
CHAPITRE 8 • ÉTATS DE LA MATIÈRE	181
8.1 Introduction aux différents états de la matière	182
8.1.1 Caractéristiques des trois états de la matière	183
8.1.2 Rôle de la température et des forces de cohésion	184
8.2 Notion de quantité de matière	185
8.2.1 Définitions	185
8.2.2 Masse molaire	186
8.3 État gazeux	187
8.3.1 Gaz parfait	188
8.3.2 Gaz réels	191
8.3.3 Bases de la théorie cinétique des gaz	194
8.3.4 Modèle cinétique et loi des gaz parfaits	197
8.4 État liquide	199
8.4.1 Structure des liquides	199
8.4.2 Tension superficielle	200
8.4.3 Viscosité	201
8.5 États solides	202
8.5.1 Particularité des solides	202
8.5.2 Formation des solides par solidification d'un liquide	203
EXERCICES	207
CHAPITRE 9 • STRUCTURE DES CRISTAUX	210
9.1 Structure du cristal parfait	211
9.1.1 Historique	211
9.1.2 Symétrie cristalline	212
9.1.3 Systèmes et réseaux de Bravais	214
9.1.4 Classification des cristaux	218
9.1.5 Structure des cristaux métalliques	220
9.1.6 Structure des cristaux ioniques	226
9.1.7 Structures des cristaux covalents	233
9.2 Cristaux réels	235
9.2.1 Défauts ponctuels	235
9.2.2 Défauts dimensionnels	236
9.3 Détermination expérimentale des structures cristallines	236
9.3.1 Relation de Bragg	236
9.3.2 Méthodes expérimentales	239
9.4 Relations entre la structure des cristaux et leurs propriétés physiques : exemple du diamant et du graphite	239
EXERCICES	241

PARTIE 2 • DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DES ÉTATS DE LA MATIÈRE	181
CHAPITRE 8 • ÉTATS DE LA MATIÈRE	181
8.1 Introduction aux différents états de la matière	182
8.1.1 Caractéristiques des trois états de la matière	183
8.1.2 Rôle de la température et des forces de cohésion	184
8.2 Notion de quantité de matière	185
8.2.1 Définitions	185
8.2.2 Masse molaire	186
8.3 État gazeux	187
8.3.1 Gaz parfait	188
8.3.2 Gaz réels	191
8.3.3 Bases de la théorie cinétique des gaz	194
8.3.4 Modèle cinétique et loi des gaz parfaits	197
8.4 État liquide	199
8.4.1 Structure des liquides	199
8.4.2 Tension superficielle	200
8.4.3 Viscosité	201
8.5 États solides	202
8.5.1 Particularité des solides	202
8.5.2 Formation des solides par solidification d'un liquide	203
EXERCICES	207
CHAPITRE 9 • STRUCTURE DES CRISTAUX	210
9.1 Structure du cristal parfait	211
9.1.1 Historique	211
9.1.2 Symétrie cristalline	212
9.1.3 Systèmes et réseaux de Bravais	214
9.1.4 Classification des cristaux	218
9.1.5 Structure des cristaux métalliques	220
9.1.6 Structure des cristaux ioniques	226
9.1.7 Structures des cristaux covalents	233
9.2 Cristaux réels	235
9.2.1 Défauts ponctuels	235
9.2.2 Défauts dimensionnels	236
9.3 Détermination expérimentale des structures cristallines	236
9.3.1 Relation de Bragg	236
9.3.2 Méthodes expérimentales	239
9.4 Relations entre la structure des cristaux et leurs propriétés physiques : exemple du diamant et du graphite	239
EXERCICES	241

CHAPITRE 10 • MATIÈRE ET ÉNERGIE : INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE	242
10.1 Notions de Système et d'environnement	243
10.2 Échange de matière et d'énergie entre un système et son environnement	243
10.2.1 Système ouvert	243
10.2.2 Système fermé	243
10.2.3 Système isolé	244
10.3 États d'équilibre d'un système	244
10.3.1 Variables d'état extensives et intensives	244
10.3.2 Notion d'énergie interne	245
10.3.3 Fonctions d'état	245
10.4 Transformations d'un système	247
10.4.1 Transformations physiques, transformations chimiques	247
10.4.2 Transformations adiabatique, monotherme, isotherme, isobare, isochore	247
10.4.3 Transformations réversibles – Transformations irréversibles	248
10.4.4 Transformations naturelles (spontanées) ou contrôlées	250
10.5 État stationnaire	250
10.6 Notion thermodynamique de phase	250
EXERCICES	251
CHAPITRE 11 • CONSERVATION DE L'ÉNERGIE. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	252
11.1 Conservation de l'énergie	253
11.1.1 Énoncé du premier principe de la thermodynamique	254
11.1.2 Mouvement perpétuel	254
11.1.3 Énergies renouvelables	254
11.2 Transfert d'énergie entre un système et son environnement	254
11.2.1 Chaleur	256
11.2.2 Travail d'un gaz (énergie mécanique)	258
11.2.3 Travail électrique	262
11.3 Expression, à l'aide de fonctions d'état, de la chaleur échangée par un système qui se transforme	263
11.3.1 Transformation isochore	263
11.3.2 Transformation isobare : notion d'enthalpie	263
EXERCICES	264
CHAPITRE 12 • PRÉVISION DU SENS DES TRANSFORMATIONS SPONTANÉES	266
12.1 Transformations spontanées et non spontanées	267
12.2 Bilan des grandeurs extensives	269
12.3 Facteurs de l'énergie	269
12.4 Notion d'entropie	269
12.4.1 Deuxième principe de la thermodynamique	270
12.4.2 Entropie et probabilité	272

12.5	Enthalpie libre	275
12.5.1	Définition d'un potentiel thermodynamique	276
12.5.2	Critère de prévision du sens des transformations spontanées	277
12.5.3	Notion de travail utilisable	277
	EXERCICES	279
	CHAPITRE 13 • CARACTÉRISATION THERMODYNAMIQUE DE LA MATIÈRE	280
13.1	Espèces pures	281
13.1.1	Grandeurs thermodynamiques de référence	281
13.1.2	Définition d'une origine pour les grandeurs thermodynamiques.	282
13.1.3	Variation de l'énergie interne et de l'enthalpie avec la température, à p constante	283
13.1.4	Variation d'entropie avec la température à pression constante	284
13.1.5	Variation de l'enthalpie libre d'une espèce avec la température à pression constante : équation de Gibbs-Helmoltz	284
13.1.6	Variation de l'enthalpie libre d'une espèce avec la pression, à température constante	285
13.2	Mélanges et solutions	286
13.2.1	Définitions	286
13.2.2	Expression de la composition chimique	287
13.2.3	Expression de l'enthalpie libre d'un mélange ou d'une solution en fonction des potentiels des constituants chimiques	289
13.2.4	Propriétés des mélanges et des solutions idéales	290
13.2.5	Propriétés des solutions et des mélanges réels	291
	EXERCICES	294
	CHAPITRE 14 • CHANGEMENTS D'ÉTAT PHYSIQUE DE LA MATIÈRE – DIAGRAMME DE PHASES	295
14.1	Changements d'état des corps purs	296
14.1.1	Nature des changements d'état	296
14.1.2	Grandeurs molaires de changement d'état de référence de l'espèce B pure	296
14.1.3	Calcul des grandeurs molaires de référence de l'espèce B pure à la température T	297
14.1.4	Prévision des changements d'état	298
14.2	Équilibres diphasés	299
14.2.1	Équilibre liquide/gaz (ou liquide/vapeur)	299
14.2.2	Équilibre liquide-solide	306
14.3	Diagramme de phases des espèces chimiques pures	306
14.3.1	Allure générale d'un diagramme de phases	306
14.3.2	Variance	307
14.3.3	Différence entre les diagrammes de phases. Cas de l'eau	308
14.3.4	Exemples d'utilisation du diagramme de phases	309
14.3.5	Point triple	312
14.4	Diagramme de phases des solutions diluées d'un soluté non volatil	312
14.4.1	Vaporisation d'une solution d'un soluté non volatil : loi de Raoult	314

14.4.2	Solidification d'une solution	314
14.4.3	Détermination des masses molaires	315
14.5	Pression osmotique	315
	EXERCICES	317
PARTIE 3 • TRANSFORMATION CHIMIQUE DE LA MATIÈRE		321
CHAPITRE 15 • APPROCHE QUANTITATIVE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES : AVANCEMENT DE RÉACTION		321
15.1	Approche qualitative	322
15.1.1	Où peut-on observer des transformations chimiques ?	322
15.1.2	Les réactifs doivent se rencontrer	322
15.1.3	Signes visibles de l'existence d'une transformation chimique	323
15.1.4	Les transformations chimiques peuvent être rapides ou lentes	324
15.2	Approche quantitative	324
15.2.1	Avancement de réaction	325
15.2.2	Équation stœchiométrique d'une réaction chimique	327
15.3	Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé	331
15.3.1	Cas d'une réaction isolée	331
15.3.2	Cas d'une réaction limitée par la réaction opposée	335
15.3.3	Cas où une substance est transformée simultanément dans plusieurs réactions	336
15.3.4	Application aux dosages volumétriques	337
	EXERCICES	339
CHAPITRE 16 • APPLICATION DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE AUX TRANSFORMATIONS CHIMIQUES		342
16.1	Application du premier principe de la thermodynamique	342
16.1.1	Réactions chimiques isochores : énergie de réaction	342
16.1.2	Réactions chimiques isobares : enthalpies de réaction	343
16.1.3	Relation entre énergie de réaction et enthalpie de réaction	344
16.1.4	Mesure directe des énergies de réaction par calorimétrie	349
16.1.5	Enthalpie molaire de formation de référence d'une espèce chimique composée	351
16.1.6	Enthalpie molaire de réaction de référence	352
16.1.7	Influence de la température sur les enthalpies de réaction	355
16.2	Évaluation indirecte d'énergies de transformation	357
16.2.1	Énergie (de dissociation) d'une liaison	357
16.2.2	Énergie de résonance	358
16.2.3	Énergie réticulaire	360
16.3	Application du second principe de la thermodynamique	361
16.3.1	Entropie molaire de réaction de référence	361
16.3.2	Enthalpie libre molaire de réaction de référence	362
	EXERCICES	363

CHAPITRE 17 • LOIS GÉNÉRALES DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES	365
17.1 État d'équilibre chimique	366
17.2 Critère d'évolution spontanée d'un système chimique	367
17.3 Variation de l'enthalpie libre d'un système réagissant de façon isobare et monotherme, en fonction de l'avancement de réaction ξ	370
17.4 Loi des équilibres chimiques (loi d'action des masses) : constante (thermodynamique) d'équilibre	371
17.5 Déplacement des équilibres chimiques : principe de Le Chatelier	374
17.5.1 Variation de la concentration d'un constituant	375
17.5.2 Variation de la pression	377
17.5.3 Introduction d'un gaz inerte	379
17.5.4 Variation de la température : loi de Van't Hoff	380
17.5.5 Applications	381
17.6 Règle des phases	382
EXERCICES	384
CHAPITRE 18 • TRANSFORMATIONS CHIMIQUES EN SOLUTION AQUEUSE	387
18.1 Dissolution des espèces chimiques dans l'eau	388
18.1.1 Énergie de dissolution	389
18.1.2 Dissociation des électrolytes	389
18.1.3 Activité des ions en solution	392
18.1.4 Conduction des solutions électrolytiques	393
18.2 Équilibres acide-base en solution aqueuse	395
18.2.1 Rappels : acides, bases et couples acidobasiques selon Brønsted et Lowry	395
18.2.2 Réactions acide-base : transfert de proton	397
18.2.3 Force des acides et des bases	398
18.2.4 Solutions aqueuses	401
18.2.5 Acidité et basicité selon Lewis	405
18.3 Détermination des concentrations molaires des constituants d'une solution acidobasique	405
18.3.1 Calcul des concentrations molaires des constituants	406
18.3.2 Diagramme donnant la concentration en fonction du pH	416
18.3.3 Réaction de neutralisation : dosages acide-base	419
EXERCICES	423
CHAPITRE 19 • ÉQUILIBRES DE PRÉCIPITATION ET DE COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE	426
19.1 Limite de solubilité : équilibre de précipitation	427
19.1.1 Solubilité	427
19.1.2 Produit de solubilité	430
19.1.3 Réactions de précipitation	432

19.1.4	Modification de la solubilité par effet d'ion commun	433
19.1.5	Influence du pH sur la solubilité	434
19.2	Équilibres de complexation	435
19.2.1	Complexes métalliques	435
19.2.2	Constante d'équilibre de complexation	439
19.2.3	Complexation et solubilité	440
EXERCICES		442
CHAPITRE 20 • RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES ET RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE		445
20.1	Oxydants et réducteurs : rappels	446
20.1.1	Oxydation et réduction	446
20.1.2	Oxydants et réducteurs, analogie avec les acides et les bases	447
20.1.3	Réactions d'oxydoréduction	448
20.1.4	Degré d'oxydation	449
20.1.5	Utilisation des degrés d'oxydation	452
20.2	Réaction électrochimique	454
20.2.1	Séparation des réactions d'oxydation et de réduction : cellule électrochimique	454
20.2.2	Réaction hétérogène : notion d'interface électrode/électrolyte	456
20.2.3	Équilibre électrochimique : définition du potentiel électrochimique	458
20.2.4	Potentiel d'électrode absolu/potentiel d'électrode relatif	458
20.3	Cellules électrochimiques	460
20.3.1	Piles : Force électromotrice (fem)	460
20.3.2	Potentiel d'électrode relatif : Loi de Nernst	464
20.3.3	Électrode de référence; échelle des potentiels redox	466
20.3.4	Utilisation des potentiels d'électrode	468
20.5	Applications	471
20.5.1	Classification des électrodes à l'équilibre : notion de capteur et application aux dosages	471
20.5.2	Corrosion. Effet du pH sur les équilibres électrochimiques	474
20.5.3	Retour sur l'équivalence entre énergie libre et fem	479
EXERCICES		483
CHAPITRE 21 • APPLICATION DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE AUX SYSTÈMES BIOLOGIQUES		485
21.1	Spécificité des systèmes biologiques	486
21.1.1	État stationnaire de non équilibre	486
21.1.2	Conditions biologiques de référence	487
21.1.3	Critère de spontanéité des réactions biologiques	489
21.1.4	Couplage des réactions	489
21.2	Rôle central de l'adénosine triphosphate dans les échanges d'énergie	491
21.2.1	Découverte de l'adénosine triphosphate (ATP)	491
21.2.2	L'ATP est un composé phosphorylé riche en énergie	492

21.2.3 Rôle central de l'ATP dans les échanges d'énergie	496
21.2.4 Conclusion	496
EXERCICES	498
CHAPITRE 22 • CINÉTIQUE CHIMIQUE FORMELLE	500
22.1 Notion de vitesse de réaction	501
22.1.1 Vitesse moyenne – vitesse instantanée	501
22.1.2 Vitesse de variation de la concentration d'une espèce chimique ; vitesse de transformation d'un constituant de la réaction	502
22.1.3 Vitesse de réaction	503
22.2 Loi de vitesse	504
22.2.1 Mesure de la vitesse de réaction	504
22.2.2 Facteurs ayant une influence sur la vitesse d'une réaction	505
22.2.3 Relation vitesse/concentration	506
22.2.4 Relation concentration/temps : équation cinétique intégrée	507
22.3 Détermination expérimentale de l'ordre de réaction	512
22.3.1 Choix des conditions expérimentales	512
22.3.2 Méthode différentielle de Van't Hoff	513
22.3.3 Méthode intégrale : méthode des essais successifs	513
22.4 Influence de la température sur la vitesse d'une réaction	514
22.4.1 Loi d'Arrhenius	514
22.4.2 Mesure de l'énergie d'activation	514
22.5 Désintégrations radioactives	515
22.5.1 Étude cinétique	515
22.5.2 Intensité et mesure de la radioactivité	518
22.5.3 Applications cinétiques de la radioactivité naturelle	518
EXERCICES	520
CHAPITRE 23 • MÉCANISMES RÉACTIONNELS	522
23.1 Réactions simples et réactions complexes	523
23.2 Réactions élémentaires	523
23.2.1 Notion de molécularité	524
23.2.2 Principaux actes élémentaires	524
23.2.3 Nature des actes élémentaires	524
23.2.4 Reconnaissance mutuelle des réactifs	525
23.3 Théorie des collisions	525
23.3.1 Établissement de la loi de vitesse d'une réaction simple	526
23.3.2 Fréquence des collisions	527
23.3.3 Collisions efficaces, collisions inefficaces	527
23.3.4 Orientation des espèces réactives	528
23.4 Exemples de réactions complexes	529

23.5	Loi de vitesse d'une réaction complexe supposée s'effectuer grâce à la succession de deux étapes	531
23.6	Activation thermique	535
23.6.1	Cas des réactions simples	535
23.6.2	Cas des réactions complexes	535
23.7	Profil énergétique des réactions	536
23.7.1	Cas des réactions élémentaires	536
23.7.2	Cas des réactions complexes	539
23.8	Activation photochimique	540
23.9	Catalyse	541
23.9.1	Propriétés d'un catalyseur	542
23.9.2	Mécanisme de la catalyse	542
23.9.3	Catalyse homogène	542
23.9.4	Catalyse hétérogène	544
23.9.5	Catalyse enzymatique	545
23.9.6	Intérêt pratique de la catalyse	547
	EXERCICES	549
	CONCLUSION	551
	RÉPONSES AUX QUESTIONS	553
	SOLUTIONS DES EXERCICES	566
	ANNEXES	594
	1 À propos des règles d'écriture	594
	Extraits des Recommandations de l'IUPAC	596
	2 Masses atomiques relatives des éléments naturels	604
	3 Configurations électroniques des éléments	606
	4 Électronégativités de quelques éléments (selon Pauling)	607
	5 Données thermodynamiques à 298 K	607
	6 Constantes d'acidité et pKa en solution aqueuse à 298 K	609
	7 Produits de solubilité, en solution aqueuse, à 298 K	610
	8 Potentiels d'électrode de référence à 298 K	611
	INDEX	613
	SYMBOLES ET NOMS DES ÉLÉMENTS	617
	TABLEAU DE CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS	618