

V. KIRÉEV

COURS  
DE CHIMIE  
PHYSIQUE





# Table des matières

## Introduction

§ 1. Naissance de la chimie physique. Mikhaïl Lomonossov . . .	13
§ 2. Evolution de la chimie physique . . . . .	14
§ 3. Objet et importance de la chimie physique . . . . .	19

## CHAPITRE PREMIER. STRUCTURE DE L'ATOME

§ 4. Introduction . . . . .	21
§ 5. Modèle nucléaire d'atome . . . . .	23
§ 6. Atome d'hydrogène . . . . .	23
§ 7*. Théorie quantique de l'atome d'hydrogène . . . . .	25
§ 8. Energie de liaison des électrons dans les atomes. Couches électroniques . . . . .	28
§ 9*. Théorie quantique des atomes . . . . .	33
§ 10. Structure des atomes et classification périodique des éléments de Mendéléév . . . . .	36
§ 11*. Ondes et corpuscules . . . . .	39
§ 12. Mouvement de l'électron dans l'atome . . . . .	41
§ 13. Isotopie . . . . .	42
§ 14. Isotopes de l'hydrogène . . . . .	45
§ 15. Isotopes radioactifs . . . . .	46
§ 16. Constitution des noyaux atomiques et leur énergie de formation . . . . .	48

## CHAPITRE II. STRUCTURE DES MOLÉCULES ET NATURE DE LA LIAISON CHIMIQUE

§ 17. Introduction . . . . .	53
§ 18. Formation de la liaison chimique . . . . .	55
§ 19. Liaison ionique . . . . .	56
§ 20. Liaison covalente . . . . .	59
§ 21*. Les influences mutuelles des atomes . . . . .	64
§ 22*. Liaisons dirigées . . . . .	65
§ 23. Polarisation . . . . .	69
§ 24. Moment dipolaire et structure polaire des molécules . . . . .	72
§ 25. L'ion hydrogène et la liaison hydrogène . . . . .	75
§ 26. Chaleur de formation atomique et énergie de liaison . . . . .	77
§ 27*. L'attraction mutuelle des molécules . . . . .	80

\* Les paragraphes qui peuvent être omis sans que cela nuise à la compréhension du texte suivant, sont marqués d'un astérisque.



## CHAPITRE III. LES GAZ

§ 28.	Introduction. Les états d'agrégation des substances . . .	85
§ 29.	Nature de l'état gazeux. Gaz parfaits et gaz réels . . . .	86
§ 30.	Equation d'état des gaz parfaits . . . . .	87
§ 31.	Calcul des propriétés des gaz parfaits . . . . .	89
§ 32.	Pressions partielles dans les mélanges de gaz parfaits . . .	91
§ 33.	Théorie cinétique des gaz . . . . .	92
§ 34.	Vitesses des molécules dans les gaz . . . . .	94
§ 35.	Capacité calorifique des gaz . . . . .	97
§ 36.	Gaz réels . . . . .	102
§ 37.	La liquéfaction des gaz . . . . .	104
§ 38.	Equation d'état des gaz réels . . . . .	108
§ 39.	Equation d'état réduite et états correspondants . . . . .	110
§ 40.	Propriétés des gaz très raréfiés . . . . .	111
§ 41.	Propriétés des gaz sous des pressions élevées . . . . .	112

## CHAPITRE IV. LES CRISTAUX ET LES CORPS SOLIDES AMORPHES

§ 42.	Introduction . . . . .	113
§ 43.	Quelques renseignements élémentaires sur l'état cristallin	114
§ 44.	Structure interne des cristaux . . . . .	115
§ 45.	Nature des liaisons dans les cristaux . . . . .	116
§ 46.	Principe des assemblages compacts . . . . .	120
§ 47.	Les cristaux ioniques . . . . .	121
§ 48.	Cristaux à liaison covalente . . . . .	123
§ 49*.	Les silicates . . . . .	125
§ 50.	Les métaux . . . . .	128
§ 51.	Les alliages . . . . .	131
§ 52.	Les cristaux moléculaires. La glace . . . . .	132
§ 53.	Les hydrates cristallisés des sels . . . . .	133
§ 54.	Les cristaux réels . . . . .	135
§ 55*.	Les semi-conducteurs . . . . .	137
§ 56.	Températures et chaleurs de fusion des cristaux . . . . .	141
§ 57.	Capacité calorifique des cristaux . . . . .	143
§ 58*.	L'état vitreux . . . . .	145
§ 59.	Les composés macromoléculaires. Les matières plastiques .	146

## CHAPITRE V. LES LIQUIDES

§ 60.	L'état liquide . . . . .	149
§ 61.	Densité des liquides . . . . .	151
§ 62.	Pression de vapeur saturée des liquides . . . . .	153
§ 63.	Chaleur de vaporisation des liquides . . . . .	157
§ 64*.	Viscosité des liquides . . . . .	159



**CHAPITRE VI. LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE**

§ 65. Objet de la thermodynamique chimique . . . . .	162
§ 66. Grandeurs et concepts fondamentaux . . . . .	163
§ 67. Le travail de détente des gaz parfaits . . . . .	168
§ 68. Le premier principe de la thermodynamique . . . . .	170
§ 69. La loi de Hess . . . . .	174
§ 70. Détermination expérimentale des effets thermiques . . . . .	177
§ 71. Calcul des effets thermiques des réactions chimiques . . . . .	178
§ 72. Influence de la température sur l'effet thermique . . . . .	183
§ 73. Energie interne et enthalpie . . . . .	187

**CHAPITRE VII. LE DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE**

§ 74. Signification et importance du deuxième principe de la thermodynamique . . . . .	190
§ 75. Possibilité et sens des processus spontanés . . . . .	191
§ 76. Nature statistique du deuxième principe de la thermodynamique . . . . .	194
§ 77. Différentes formulations du deuxième principe de la thermodynamique . . . . .	197
§ 78. Entropie . . . . .	199
§ 79. Les processus irréversibles . . . . .	201
§ 80. Relations dans le cas général . . . . .	202
§ 81*. Entropie et probabilité thermodynamique d'un système . . . . .	203
§ 82. Les fonctions caractéristiques et les potentiels thermodynamiques . . . . .	205
§ 83. Equilibre . . . . .	208
§ 84. Quelques nouvelles notions et relations . . . . .	213
§ 85. Application du deuxième principe à la théorie des gaz parfaits . . . . .	215
§ 86. Les notions fondamentales de la thermodynamique des gaz réels . . . . .	218
§ 87. Influence des modifications des conditions extérieures sur les équilibres . . . . .	221

**CHAPITRE VIII. ÉQUILIBRES CHIMIQUES ET ÉQUILIBRES DE PHASE**

§ 88. Les conditions générales des équilibres de phase . . . . .	229
§ 89. La règle des phases . . . . .	232
§ 90. Les systèmes à un composant . . . . .	235
§ 91. Relations d'équilibre dans les transitions de phase . . . . .	238



§ 92*	Le potentiel chimique . . . . .	243
§ 93.	Loi d'action de masse. Constantes d'équilibre . . . . .	245
§ 94.	Equation de l'isotherme d'une réaction chimique . . . . .	251
§ 95.	L'affinité chimique . . . . .	252
§ 96.	Equations de l'isobare et de l'isochore d'une réaction chimique . . . . .	255
§ 97.	Equilibres chimiques dans les réactions hétérogènes . . . . .	258
§ 98.	Théorème de Nernst . . . . .	263
§ 99.	Les entropies absolues . . . . .	265
§ 100.	Calcul des équilibres chimiques. Energie de Gibbs de formation des composés chimiques . . . . .	267
§ 101.	Calcul indirect de la variation de l'énergie de Gibbs et de la constante d'équilibre . . . . .	269
§ 102.	Les méthodes de détermination expérimentale de la variation de l'énergie de Gibbs . . . . .	270
§ 103.	Calcul des variations de l'entropie dans une réaction . . . . .	271
§ 104.	Variation de la constante d'équilibre avec la température . . . . .	272
§ 105.	Détermination des équilibres chimiques à partir des entropies standard et des chaleurs de formation des composants de la réaction . . . . .	273
§ 106*	Calcul des fonctions thermodynamiques par les méthodes comparatives . . . . .	275

#### CHAPITRE IX. LES SOLUTIONS.

§ 107.	Introduction. Procédés de définition de la composition d'une solution . . . . .	281
§ 108.	Les solutions liquides . . . . .	283
§ 109.	Les solutions diluées. Abaissement de la pression de vapeur saturée du solvant . . . . .	284
§ 110.	Température de cristallisation des solutions diluées . . . . .	287
§ 111.	Température d'ébullition des solutions diluées . . . . .	289
§ 112.	La pression osmotique dans les solutions diluées . . . . .	290
§ 113.	Détermination de la masse moléculaire d'une substance dissoute . . . . .	293
§ 114.	Les solutions concentrées . . . . .	294
§ 115.	Pression de vapeur saturée dans les systèmes simples (idéaux) . . . . .	295
§ 116.	Pression de vapeur saturée dans un système quelconque . . . . .	299
§ 117.	L'activité et le coefficient d'activité . . . . .	302
§ 118.	Composition de la vapeur des solutions . . . . .	305
§ 119.	Température d'ébullition des solutions . . . . .	307
§ 120*	Distillation des mélanges binaires . . . . .	310
§ 121*	Règle du levier . . . . .	313
§ 122*	La rectification . . . . .	314



§ 123*	Pression de vapeur saturée dans les systèmes à solubilité réciproque limitée des composants . . . . .	316
§ 124.	Solutions des gaz dans les liquides . . . . .	317

**CHAPITRE X. LES ÉQUILIBRES DE PHASE DANS  
LES SYSTÈMES CONDENSÉS**

§ 125.	Introduction . . . . .	321
§ 126.	Solubilité réciproque des liquides . . . . .	322
§ 127.	Addition d'un troisième composant à un système liquide à deux couches. Loi de la distribution . . . . .	326
§ 128*.	Représentation graphique de la composition des systèmes ternaires . . . . .	327
§ 129*.	Les équilibres isothermiques dans les systèmes liquides ternaires . . . . .	329
§ 130.	Extraction d'une substance dissoute . . . . .	330
§ 131.	La formation de cristaux à partir de solutions. Diagrammes d'équilibre des systèmes simples à point eutectique . . . . .	331
§ 132.	Systèmes dont les composants forment des combinaisons entre eux . . . . .	337
§ 133.	Systèmes dont les composants forment des cristaux mixtes (solutions solides) en toute proportion . . . . .	339
§ 134*.	Les systèmes complexes. Le système CaO-SiO <sub>2</sub> . . . . .	340
§ 135*.	Les systèmes ternaires . . . . .	342
§ 136.	L'analyse thermique . . . . .	343

**CHAPITRE XI. LES PHÉNOMÈNES DE SURFACE**

§ 137.	Introduction . . . . .	347
§ 138.	La tension superficielle . . . . .	348
§ 139*.	Thermodynamique des phénomènes de surface dans les systèmes à composant unique . . . . .	351
§ 140*.	Influence des variations de la surface sur les équilibres chimiques . . . . .	352
§ 141*.	Pression de vapeur saturée au-dessus des gouttes très petites . . . . .	352
§ 142*.	Influence du degré de dispersion sur la solubilité . . . . .	353
§ 143*.	Etats métastables et apparition de nouvelles phases . . . . .	354
§ 144.	Propriétés superficielles des solutions . . . . .	355
§ 145.	Adsorption à la surface des solides . . . . .	359
§ 146.	Les isothermes d'adsorption. La condensation capillaire . . . . .	360
§ 147.	L'adsorption à partir des solutions . . . . .	363
§ 148.	Influence de la température et de la nature du gaz sur l'adsorption . . . . .	364
§ 149.	Nature des phénomènes d'adsorption. L'échange ionique . . . . .	365
§ 150.	L'analyse chromatographique . . . . .	367
§ 151.	Les applications de l'adsorption . . . . .	370
§ 152.	Les pellicules superficielles des solides . . . . .	371



## CHAPITRE XII. LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

§ 153.	Introduction . . . . .	373
§ 154.	Théorie de la dissociation électrolytique . . . . .	374
§ 155.	L'ionisation des électrolytes pendant la dissolution. Les causes de la dissociation électrolytique . . . . .	375
§ 156.	L'hydratation et la solvation des ions en solution . . . . .	378
§ 157.	Électrolytes forts et électrolytes faibles. Propriétés des solutions d'électrolytes faibles . . . . .	380
§ 158.	Les électrolytes forts . . . . .	384
§ 159.	Propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes . . . . .	386
§ 160.	Propriétés chimiques des solutions d'électrolytes . . . . .	389
§ 161*.	Le produit de solubilité . . . . .	390
§ 162.	La dissociation électrolytique de l'eau. Concentration des ions hydrogène . . . . .	391
§ 163.	Les solutions tampons . . . . .	394
§ 164.	Vitesses d'ions. Nombres de transport . . . . .	395
§ 165.	La conductibilité électrique des solutions. La conductibilité spécifique . . . . .	397
§ 166.	La conductibilité électrique équivalente . . . . .	399
§ 167*.	Conductibilité des électrolytes forts . . . . .	403
§ 168.	Conductibilité des électrolytes faibles . . . . .	403
§ 169*.	Applications des déterminations conductométriques . . . . .	404

## CHAPITRE XIII. LES PROCESSUS D'ÉLECTRODES ET LES FORCES ÉLECTROMOTRICES

§ 170.	Introduction . . . . .	407
§ 171.	Les forces électromotrices . . . . .	408
§ 172.	Piles réversibles et irréversibles . . . . .	414
§ 173.	Les potentiels d'électrode et les f. é. m. des éléments galvaniques . . . . .	417
§ 174.	L'électrode à hydrogène . . . . .	425
§ 175*.	L'électrode au calomel . . . . .	427
§ 176*.	Mesure des forces électromotrices. Élément étalon . . . . .	429
§ 177.	Piles de concentration et potentiels de diffusion . . . . .	431
§ 178.	Électrodes et piles d'oxydo-réduction . . . . .	432
§ 179*.	Variation des f. é. m. des piles avec la température . . . . .	435
§ 180*.	Détermination potentiométrique du pH et titrage potentiométrique . . . . .	436
§ 181.	Les processus chimiques de l'électrolyse . . . . .	437
§ 182.	Lois quantitatives de l'électrolyse . . . . .	439
§ 183.	Applications pratiques de l'électrolyse . . . . .	441
§ 184*.	La polarisation . . . . .	442
§ 185*.	Potentiel de décomposition et surtension . . . . .	443



§ 186*	La corrosion électrochimique des métaux . . . . .	448
§ 187*	Protection des métaux contre la corrosion . . . . .	452

**CHAPITRE XIV. LA CINÉTIQUE DES RÉACTIONS CHIMIQUES.  
LES PROCESSUS PHOTOCHEMIQUES**

§ 188.	Introduction . . . . .	456
§ 189.	Influence de la concentration des réactifs sur la vitesse de réaction . . . . .	457
§ 190.	La classification cinétique des réactions chimiques . . . . .	459
§ 191.	L'ordre des réactions . . . . .	461
§ 192.	Réactions du premier ordre . . . . .	462
§ 193.	Réactions du second ordre . . . . .	464
§ 194.	Les réactions complexes . . . . .	465
§ 195.	Les réactions réversibles . . . . .	469
§ 196.	Influence de la température sur la vitesse de réaction. Energie d'activation . . . . .	470
§ 197.	Calcul des constantes de vitesse et des énergies d'activation des réactions . . . . .	475
§ 198.	Les réactions en chaîne . . . . .	477
§ 199.	Cinétique des processus hétérogènes . . . . .	482
§ 200.	La formation des nouvelles phases . . . . .	484
§ 201.	La catalyse. Notions fondamentales . . . . .	486
§ 202.	La catalyse homogène . . . . .	488
§ 203.	La catalyse hétérogène . . . . .	490
§ 204.	Théorie de la catalyse hétérogène . . . . .	491
§ 205.	La catalyse hétérogène dans l'industrie . . . . .	494
§ 206*	Les réactions photochimiques . . . . .	495

**CHAPITRE XV. L'ÉTAT COLLOÏDAL**

§ 207.	Introduction . . . . .	498
§ 208.	Différentes espèces de systèmes colloïdaux . . . . .	500
§ 209.	Lyophilie et lyophobie des colloïdes . . . . .	502
§ 210.	La stabilité des systèmes colloïdaux . . . . .	503
§ 211.	Le mouvement brownien . . . . .	505
§ 212.	La pression osmotique . . . . .	506
§ 213.	La diffusion dans les systèmes colloïdaux . . . . .	507
§ 214.	Equilibre de sédimentation . . . . .	508
§ 215.	Les sols lyophobes . . . . .	510
§ 216.	Causes de l'apparition de la charge des particules colloïdales . . . . .	515
§ 217.	Coagulation ou floculation des sols lyophobes . . . . .	516
§ 218.	La peptisation . . . . .	519
§ 219.	Les gelées/ et les gels . . . . .	520
§ 220.	Formation des systèmes colloïdaux. Méthodes de dispersion . . . . .	523
§ 221.	Les méthodes de condensation . . . . .	525



§ 222.	L'électrophorèse . . . . .	528
§ 223.	La dialyse . . . . .	529
§ 224.	Propriétés optiques des systèmes colloïdaux . . . . .	531
§ 225.	Propriétés générales des émulsions . . . . .	533

**CHAPITRE XVI. MÉTHODE DES ATOMES MARQUÉS ET ACTION  
CHIMIQUE DES RAYONNEMENTS**

§ 226.	Méthode des atomes marqués . . . . .	538
§ 227.	Les réactions d'échange isotopique . . . . .	540
§ 228.	Cinétique des processus radioactifs . . . . .	544
§ 229*.	Action chimique des rayons X et des rayonnements nucléaires . . . . .	546

**CHAPITRE XVII. POLYMÈRES ET MATIÈRES PLASTIQUES**

§ 230.	Introduction . . . . .	555
§ 231.	La formation des polymères . . . . .	557
§ 232.	Structure interne et propriétés physico-chimiques des polymères . . . . .	564
§ 233.	Polymères thermoplastiques et thermodurcissables . . . . .	567
§ 234.	Les trois états des polymères linéaires . . . . .	568
§ 235.	L'état de haute élasticité . . . . .	573
§ 236.	Orientation et cristallinité des polymères . . . . .	577
§ 237.	Phénomènes de relaxation dans les polymères . . . . .	580
§ 238.	L'état vitreux des polymères . . . . .	584
§ 239.	La plastification des polymères . . . . .	591
§ 240.	L'état plastique (visqueux) des polymères . . . . .	593
§ 241*.	Propriétés diélectriques des polymères . . . . .	597
§ 242.	Les matières plastiques . . . . .	599
§ 243.	Les solutions de polymères . . . . .	602
§ 244.	Conclusion . . . . .	605

**APPENDICES**

I.	Valeurs numériques de quelques grandeurs . . . . .	609
II.	Relations entre quelques unités énergétiques . . . . .	611
III.	Propriétés thermodynamiques fondamentales de quelques composés organiques dans les conditions standard . . . . .	611
IV.	Propriétés thermodynamiques fondamentales de quelques substances minérales dans les conditions standard . . . . .	612
V.	Composantes à haute température de l'enthalpie et de l'entropie dans les états standard . . . . .	613

<i>Index</i> . . . . .	614
------------------------	-----