

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 Mendéléev	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 for- mation	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.	Équilibre	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	265 267
§ 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 ₂	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 PHOTOCIMIQUES**

§ 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
------------------------	-----