

Chimie Physique Générale

Cours
et exercices

L1

Makhtar Guene,
Modou Fall & Abdou Aziz Diagne

Avec la collaboration de :
Abdoulaye Gassama,
Mayoro Diop, Moussa Karé



Ministère de l'Enseignement supérieur,
de la Recherche et de l'Innovation



Chimie Physique Générale L1

Ce premier manuel de Chimie physique générale, en attendant celui de Chimie inorganique et celui de Chimie organique, est destiné aux étudiants de première année des Facultés ou UFR des Sciences et de Médecine et des écoles d'ingénieurs du Sénégal et de la sous-région. Le contenu du manuel est conforme au programme d'enseignement au premier cycle des universités. Les notions de chimie acquises au lycée y sont consolidées et approfondies. Les étudiants seront ainsi préparés à aborder des disciplines plus spécialisées dans les années suivantes.

Le présent manuel a été rédigé avec la plus grande attention. Il a fait l'objet d'une expertise par une équipe d'évaluateurs désignés par le Ministère, puis par quelques-uns de nos collègues enseignants au Département de Chimie de la Faculté des Sciences et Techniques de l'UCAD. Les auteurs sont tous membres du Comité Sénégalais pour la Chimie.

Makhtar GUENE, FST, Université Cheikh Anta Diop, Dakar
Modou FALL, FST, Université Cheikh Anta Diop, Dakar
Abdou Aziz DIAGNE, UFR Satic, Université Alioune Diop, Bambey

*Ce manuel a été conçu et édité avec l'appui
du Ministère de l'Enseignement supérieur,
de la Recherche et de l'Innovation du Sénégal
dans le cadre du PREMSEES*

Illustration de couverture : © KateLeigh - Thinkstock
J. Allain / jalka studio

ISBN : 978-2-343-15186-1

46 € / 10 000 FCFA



DEUXIÈME PARTIE

THERMODYNAMIQUE, ÉQUILIBRES ET CINÉTIQUE CHIMIQUES

Chapitre I :

Thermodynamique chimique	227
I.1 Rappels sur les gaz	228
I.1.1 Propriétés générales et caractéristiques des gaz.....	228
I.1.2 Gaz parfaits	228
I.1.2.1 Lois des gaz parfaits.....	229
I.1.2.1.1 Loi de Boyle-Mariotte.....	229
I.1.2.1.2 Loi de Gay-Lussac	229
I.1.2.1.3 Loi de Charles	230
I.1.2.1.4 Loi générale des gaz parfaits.....	231
I.1.2.2 Mélange de gaz parfaits	231
I.1.2.2.1 Pression partielle	232
I.1.2.2.2 Volume réduit	232
I.1.2.2.3 Loi de Dalton	232
I.1.2.2.4 Masse molaire moyenne d'un mélange de gaz parfaits	232
I.1.2.2.5 Densité d'un gaz parfait	233
I.1.3 Gaz réels.....	234
I.1.3.1 Facteur de compressibilité	234
I.1.3.2 Equation de Van Der Waals.....	235
I.1.3.3 Equation du Viriel.....	235
I.1.4 Exercice d'application.....	235
I.2 Premier principe de la thermodynamique	237
I.2.1 Généralités	237
I.2.1.1 Notion de système.....	237
I.2.1.2 Enoncé du 1er principe (également appelé principe de conservation de l'énergie).....	238
I.2.1.3 Systèmes non isolés : échanges d'énergie.....	238
I.2.1.4 Autres énoncés du 1er principe	239
I.2.2 Evaluation des grandeurs énergétiques	240

I.2.2.1 Lois élémentaires	240
I.2.2.1.1 Travail élémentaire	240
I.2.2.1.2 Quantité de chaleur élémentaire.....	241
I.2.2.1.3 Energie interne	241
I.2.2.1.4 Fonction enthalpie.....	242
I.2.2.1.5 Relation entre C_p et C_V (relation de Meyer).....	243
I.2.2.1.6 Quelques valeurs de C_P et C_V	243
I.2.2.2 Lois intégrales	243
I.2.2.2.1. Transformation réversible isotherme d'un gaz parfait	244
I.2.2.2.2 Transformation réversible isochore d'un gaz parfait	245
I.2.2.2.3 Transformation réversible isobare d'un gaz parfait	245
I.2.2.2.4 Transformation adiabatique d'un gaz parfait	246
I.2.2.2.5 Transformation irréversible.....	247
I.2.3 Exercice d'application.....	248
I.3 Application du premier principe aux reactions chimiques :	
thermochimie	252
I.3.1 Réaction à volume constant	252
I.3.2 Réaction à pression constante	253
I.3.3 Variation d'énergie interne et d'enthalpie dans les réactions chimiques.....	253
I.3.4 Comparaison entre $\Delta_r U$ et $\Delta_r H$	254
I.3.5 Loi des additions de chaleur de Hess	255
I.3.6 Enthalpie standard (ou enthalpie standard de formation)	257
I.3.7 Energie de liaison.....	258
I.3.8. Energie de résonance	260
I.3.9. Energie réticulaire	262
I.3.10 Variation des enthalpies de réaction avec la température :	
Loi de Kirchhoff	264

Chapitre II :

Équilibres chimiques.....	279
II.1 Généralités - définitions.....	279
II.1.1 Réactions totales	279

II.1.2 Réactions équilibrées	280
II.1.2.1 Equilibres homogènes.....	281
II.1.2.2 Equilibres hétérogènes.....	281
II.2 Loi d'action de masse (LAM) (ou de Gulberg et WAAGE)	282
II.2.1 Cas des équilibres homogènes	282
II.2.1.1 LAM relative aux concentrations (constante d'équilibre relative aux concentrations).....	282
II.2.1.2 LAM relative aux pressions partielles (constante d'équilibre relative aux pressions partielles).....	283
II.2.1.3 LAM relative aux fractions molaires (constante d'équilibre relative aux fractions molaires)	283
II.2.1.4 LAM relative aux nombres de moles (constante d'équilibre relative aux nombres de moles)	283
II.2.1.5 Relations entre les différentes expressions de la LAM (système homogène gazeux)	283
II.2.2 Cas des équilibres hétérogènes	284
II.2.3 Quotient de réaction.....	284
II.2.4 Méthodologie d'étude d'un équilibre chimique	285
II.2.4.1 Notion de coefficient de dissociation	285
II.2.4.2 Notion de taux (degré) d'avancement d'une réaction.....	286
II.2.4.3 Notion de rendement chimique.....	286
II.2.4.4 Exemple d'équilibre à étudier.....	287
II.2.4.5 Exercice d'application	287
I.3 Facteurs d'influence d'un équilibre	289
II.3.1 Enoncé du principe de Le Châtelier (ou principe de modération).....	289
II.3.2 Influence de la pression totale	290
II.3.3 Influence d'un gaz inerte	290
II.3.4 Influence de la température	290
II.3.4.1 Prévisions qualitatives	290
II.3.4.2 Variation de la constante d'équilibre avec la température : équation de Van't Hoff.....	291
II.3.5 Variance.....	292
II.3.5.1 Définition de la variance.....	292

II.3.5.2 Calcul de la variance.....	293
II.3.6 Règle des densités.....	294

Chapitre III :

Équilibres de dissociation acido-basiques	305
III.1 Théories de l'acido-basicité.....	305
III.1.1 Théorie d'Arrhenius (1887).....	305
III.1.2 Théorie de Lewis (1916)	306
III.1.3 Théorie de Brønsted-Lowry (1923).....	306
III.2 Caractérisation des solutions	307
III.2.1 Définitions	307
III.2.2 Expressions de la composition d'une solution	307
III.2.2.1 Composition rapportée à un volume	308
III.2.2.1.1 Masse volumique et densité d'une solution	308
III.2.2.1.2 Concentration massique (volumique) (ou concentration pondérale)	308
III.2.2.1.3 Concentration molaire (volumique)	309
III.2.2.1.4 Concentration équivalente	309
III.2.2.2 Composition rapportée à une masse ou à un nombre de moles	311
III.2.2.2.1 Concentration molale	311
III.2.2.2.2 Fraction ou titre massique	312
III.2.2.2.3 Pourcentage massique (ou pourcentage pondéral ou titre massique centésimal).....	312
III.2.2.2.4 Fraction molaire	312
III.2.2.2.5 Cas des mélanges binaires	313
III.2.3. Exercice d'application	314
III.3 Couple acide-base en théorie de Brønsted-Lowry	316
III.3.1 Définition d'un couple acide-base.....	316
III.3.2 Dissociation ionique de l'eau	317
III.4 étude quantitative	317
III.4.1 Produit ionique de l'eau	317
III.4.2 Définition du pH	318

III.4.3 Définition de la constante d'acidité d'un acide	319
III.4.4 Définition de la constante de basicité d'une base.....	319
III.4.5 Relation entre K_a et K_b d'un même couple acide-base	320
III.4.6 Force relative d'un acide et de sa base conjuguée.....	320
III.4.6.1 Notion de force d'un électrolyte.....	320
III.4.6.2 Force relative de l'acide et de sa base conjuguée.....	322
III.5 Calcul du pH des solutions acides ou basiques	324
III.5.1 Cas des solutions contenant un monoacide	324
III.5.1.1 Position du problème.....	324
III.5.1.2 HA monoacide fort ($pK_a < -1,75$).....	325
III.5.1.3 HA monoacide non fort ($pK_a > -1,75$).....	325
III.5.2 Cas des solutions contenant une monobase.....	327
III.5.2.1 Position du problème.....	327
III.5.2.2 B monobase forte ($pK_b < -1,75$).....	328
III.5.2.3 B monobase non forte ($pK_b > -1,75$)	328
III.5.3 Cas des polyacides.....	330
III.5.3.1 Polyacide faible	330
III.5.3.2 Polyacide fort : exemple H_2SO_4	331
III.5.4 Hydrolyse saline	331
III.5.4.1 Préparation d'un sel.....	332
III.5.4.2 pH d'une solution saline.....	333
III.5.4.2.1 Position du problème.....	333
III.5.4.2.2 BHA sel d'acide fort et de base forte	333
III.5.4.2.3 BHA sel d'acide fort et de base faible.....	334
III.5.4.2.4 BHA sel d'acide faible et de base forte.....	335
III.5.4.2.5 BHA sel d'acide faible et de base faible	335
III.5.4.2.6. Cas des ampholytes	336
III.5.4.2.7 Cas des acides aminés	337
III.5.5 pH des mélanges de solutions	337
III.5.5.1 Mélange de deux monoacides	338
III.5.5.1.1 Position du problème.....	338
III.5.5.1.2 Mélange de deux monoacides forts	339
III.5.5.1.3 Mélange de deux monoacides faibles.....	339

III.5.5.1.4 Mélange d'un monoacide fort et d'un monoacide faible	340
III.5.5.1.5 Exercice d'application	341
III.5.5.2 Mélange de deux monobases	341
III.5.5.2.1 Mélange de deux monobases fortes	341
III.5.5.2.2 Mélange de deux monobases faibles	342
III.5.5.2.3 Mélange d'une monobase forte et d'une monobase faible	342
III.5.6 Solutions tampons	343
III.5.6.1 Généralités	343
III.5.6.2 Calcul du pH d'une solution tampon	344
III.5.6.3 Pouvoir tampon	345

Chapitre IV :

Neutralisation acide base	353
IV.1 Réactions de neutralisation	353
IV.2 Les indicateurs colorés	354
IV.3 Courbes de titrage	356
IV.3.1 Dosage acide fort / base forte	356
IV.3.2 Dosage acide faible / faible base forte	359
IV.3.3 Dosage acide fort / base faible	363
IV.3.4 Dosage acide faible / base faible	365
IV.3.5 Exercice d'application	368
IV.3.6 Dosage d'un polyacide : exemple de l'acide phosphorique	370

Chapitre V :

Équilibres hétérogènes dans les solutions aqueuses	379
V.1 Sels solubles et sels insolubles	379
V.2 équilibres heterogenes	380
V.2.1 Produit de solubilité (K_s)	380
V.2.2 Solubilité d'un sel peu soluble	381
V.2.3 Addition d'un ion commun	382
V.2.4. Exercice d'application	383
V.3 Solubilité et pH	385

V.3.1 Cas des hydroxydes métalliques ($M(OH)_n$).....	385
V.3.2. Cas d'un sel dont l'anion est une base "non forte"	386
V.3.2.1 Cas des cyanures métalliques (MCN)	387
V.3.2.2 Cas des sulfures (MS) et des carbonates métalliques (MCO_3).....	387
V.3.3 <i>pH</i> de début de précipitation des hydroxydes métalliques ($M(OH)_n$).....	389
V.4 Solubilité et complexation.....	389

Chapitre VI :

Équilibres d'oxydoréduction	395
VI.1 Théorie électronique de l'oxydoréduction	395
VI.1.1 Définitions.....	395
VI.1.2 Etat d'oxydation (ou état d'oxydation)	396
IV.1.2.1 Etat d'oxydation d'un élément dans un corps simple	396
IV.1.2.2 Etat d'oxydation d'un élément dans un ion simple	396
IV.1.2.3 Etat d'oxydation d'un élément dans un corps composé et dans un ion polyatomique.....	397
IV.1.2.4 Cas des électrolytes forts.....	398
VI.1.3 Ecriture des réactions rédox	398
VI.1.4 Exercice d'application.....	399
VI.1.5 Concentration équivalente en oxydoréduction.....	399
VI.2 Potentiels redox	401
VI.2.1 Notion de pile : pile Daniell	401
VI.2.1.1 Schéma de la pile Daniell.....	401
VI.2.1.2 Observations.....	401
VI.2.1.3 Interprétation	402
VI.2.2 Définition et mesure du potentiel d'un couple Rédox	402
VI.2.3 Equation de Nernst.....	405
VI.3 Prévion des réactions redox.....	407
VI.3.1 Calcul de la constante d'équilibre K d'une réaction rédox ..	407
VI.3.2 Applications	408
VI.3.2.1 Attaque des métaux par les acides par les acides forts dilués.....	408

VI.3.2.2 Réactions de dismutation	409
VI.3.2.3 L'eau est amphotère en oxydoréduction	410
VI.3.3. Exercice d'application.....	411
VI.4 Titrage redox	414
VI.4.1 Dosage rédox.....	414
VI.4.1.1 Exemple : dosage d'un sel ferreux (Fe^{2+}) par une solution oxydante d'un sel cobaltique (Co^{3+})	414
VI.4.1.2 Calcul du potentiel de mélange au point équivalent	417
VI.4.2 Electrode de référence au calomel saturé (ECS).....	419

Chapitre VII :

Introduction à la cinétique chimique.....	425
VII.1 Vitesse d'une réaction.....	425
VII.1.1 Réactions lentes et réactions rapides	425
VII.1.2 Facteurs d'influence dans la vitesse d'une réaction.....	426
VII.1.3 Théorie du complexe activé ; notion d'énergie d'activation.....	427
VII.1.3.1 Diagrammes d'énergie	427
VII.1.3.2 Loi de distribution de Boltzmann	429
VII.1.3.3 Expression de la loi d'Arrhenius	430
VII.1.4 Vitesse moyenne et vitesse instantanée à volume constant	430
VII.1.4.1 Vitesse moyenne	430
VII.1.4.2 Vitesse instantanée.....	431
VII.1.5 Ordre et molécularité	432
VII.2 étude de quelques réactions en phase homogène.....	433
VII.2.1 Réaction d'ordre 0	433
VII.2.2 Réaction d'ordre 1	434
VII.2.3 Réaction d'ordre 2	435
VII.3 Détermination de l'ordre d'une réaction.....	439
VII.3.1 Pseudo-réactions moléculaires (ou dégénérescence de l'ordre d'une réaction)	439
VII.3.2 Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction	440
VII.3.2.1 Utilisation de la vitesse sous forme intégrée	440
VII.3.2.2 Utilisation des temps de demi-réaction.....	440

VII.3.2.3 Utilisation de la vitesse sous forme différentielle.....	441
VII.3.2.4 Loi de vitesse en fonction des pressions partielles (réaction en phase gazeuse)	442
VII.4 Détermination de l'énergie d'activation et de la constante d'Arrhenius	443