

Atkins | Jones | Laverman

Principes de chimie

| Traduction d'André Pousse

| 4^e édition



Découvrez NOTO, notre plateforme d'ouvrages interactifs !

Accédez gratuitement à la version numérique de cet ouvrage sur
<http://noto.deboecksuperieur.com>

Code d'activation - Étudiant

- ▶ Vous trouverez ci-dessous un code d'activation personnel et individuel offrant 1 accès gratuit à la version numérique pour une durée d'1 an, à compter du jour de son activation. Cet accès individuel n'est pas conçu pour un usage collectif qui porte atteinte à l'exploitation normale de l'ouvrage.
- ▶ L'activation de ce code est valable tant que l'édition actuelle de cet ouvrage est disponible au sein du catalogue de l'éditeur. Passé ce délai, il ne sera plus opérationnel.
- ▶ L'éditeur se réserve le droit :
 - de placer la version numérique en ligne si et quand il estime celle-ci fonctionnelle.
 - de suspendre à tout moment l'accès au site.
 - d'en arrêter la mise en ligne, sans préavis préalable.
- ▶ Aucune indemnité ne sera exigible en cas de non-fonctionnement du code.
- ▶ Ce code est unique et sera associé à une adresse mail unique.
- ▶ Après le premier enregistrement du code, celui-ci deviendra inopérant.

Code
d'activation →

Pour plus d'informations, surfez sur <http://deboecksuperieur.com>

En cas de problème, contactez helpdesk@deboecksuperieur.com

Atkins | Jones | Laverman

Principes de chimie

4^e édition

Traduction de la 7^e édition américaine par André Pousse

Ouvrage original

Atkins, Jones, Laverman, *Chemical Principles. The Quest for Insight*, 7^e édition, first published in the United States by W.H. FREEMAN AND COMPANY. Copyright © 2016, 2013, 2010, 2005 by W.H. FREEMAN AND COMPANY. All rights reserved.

Atkins, Jones, Laverman, *Chemical Principles. The Quest for Insight*, 7^e édition, publié aux Etats-Unis par W.H. FREEMAN AND COMPANY. Copyright © 2016, 2013, 2010, 2005 par W.H. FREEMAN AND COMPANY. Tous droits réservés.

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web : **www.deboecksuperieur.com**

© De Boeck Supérieur s.a., 2017
Fond Jean Pâques, 4 – 1348 Louvain-la-Neuve
Pour la traduction et l'adaptation française

Tous droits réservés pour tous pays.

Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme et de quelque manière que ce soit.

Imprimé en Italie
Dépôt légal:
Bibliothèque nationale, Paris : avril 2017
Bibliothèque royale de Belgique, Bruxelles : 2017/13647/059

ISBN 978-2-8073-0638-7

LES FONDEMENTS / F1

Introduction et orientation F1

A Matière et énergie F5

A.1 Symboles et Unités / F5

A.2 Exactitude et Précision / F8

A.3 Force / F9

A.4 Énergie / F10

FONDEMENTS A Exercices / F13

B Éléments et Atomes F15

B.1 Atomes / F15

B.2 Le modèle nucléaire / F16

B.3 Isotopes / F18

B.4 L'organisation des éléments / F19

FONDEMENTS B Exercices / F21

C Composés F22

C.1 Qu'est-ce qu'un composé ? / F22

C.2 Molécules et composés
moléculaires / F23

C.3 Ions et composés ioniques / F24

FONDEMENTS C Exercices / F28

D Nomenclature F29

D.1 Noms des cations / F29

D.2 Noms des anions / F29

D.3 Noms des composés ioniques / F31

BOÎTE À OUTILS D.1 Comment nom-
mer les composés ioniques / F31D.4 Noms des composés moléculaires
inorganiques / F32BOÎTE À OUTILS D.2 Comment nom-
mer les composés moléculaires
inorganiques simples / F33D.5 Noms de quelques composés orga-
niques courants / F35

FONDEMENTS D Exercices / F37

E Mole et masses molaires F38

E.1 La mole / F38

E.2 Masse molaire / F40

FONDEMENTS E Exercices / F44

F Détermination de la composition F46

F.1 Composition massique / F46

F.2 Détermination des formules empi-
riques / F48F.3 Détermination des formules molé-
culaires / F49

FONDEMENTS F Exercices / F50

G Mélanges et solutions F51

G.1 Classification des mélanges / F51

G.2 Techniques de séparation / F53

G.3 Concentration / F54

G.4 Dilution / F56

BOÎTE À OUTILS G.1 Volume
de solution de réserve nécessaire
pour une dilution donnée / F57

FONDEMENTS G Exercices / F58

H Équations chimiques F60

H.1 Représentation des réactions
chimiques / F60H.2 Équations chimiques
équilibrées / F62

FONDEMENTS H Exercices / F64

I Réactions de précipitation F66

I.1 Électrolytes / F66

I.2 Précipités / F67

I.3 Équations ioniques et équations
ioniques nettes / F68I.4 Mise en œuvre de
la précipitation / F69

FONDEMENTS I Exercices / F71

J Acides et bases F72

J.1 Acides et bases en solution
aqueuse / F73J.2 Acides et bases forts
et faibles / F74

J.3 Neutralisation / F76

FONDEMENTS J Exercices / F77

K Réactions rédox F78

K.1 Oxydation et réduction / F78

K.2 Nombres d'oxydation / F80

BOÎTE À OUTILS K.1 Comment attri-
buer les nombres d'oxydation / F80

K.3	Oxydants et réducteurs / F82	
K.4	Équilibrer les réactions rédox simples / F84	
	FONDEMENTS K Exercices / F85	
L	Stœchiométrie des réactions	F87
L.1	Prévisions en moles / F87	
L.2	Prévisions en masse / F88	
	BOÎTE À OUTILS L.1 Comment effectuer les calculs de masse / F88	
L.3	Analyse volumétrique / F90	
	BOÎTE À OUTILS L.2 Comment interpréter un titrage / F91	
	FONDEMENTS L Exercices / F94	
M	Réactifs limitants	F96
M.1	Rendement d'une réaction / F96	
M.2	Limites d'une réaction / F98	
	BOÎTE À OUTILS M.1 Comment identifier le réactif limitant / F98	
M.3	Analyse par combustion / F101	
	FONDEMENTS M Exercices / F104	

THÈME 1

ATOMES / 1

Sujet 1A	Étude des atomes	2
1A.1	Le modèle nucléaire de l'atome / 2	
1A.2	Le rayonnement électromagnétique / 4	
1A.3	Spectres atomiques / 6	
	SUJET 1A Exercices / 9	
Sujet 1B	Théorie quantique	11
1B.1	Rayonnement, quanta et photons / 11	
1B.2	La dualité onde-particule de la matière / 17	
1B.3	Le principe d'incertitude / 19	
	SUJET 1B Exercices / 21	
Sujet 1C	Fonctions d'onde et niveaux d'énergie	23
1C.1	La fonction d'onde et son interprétation / 23	
1C.2	La quantification de l'énergie / 24	
	ENCADRÉ 1C.1 Nanocristaux / 26	
	SUJET 1C Exercices / 28	
Sujet 1D	L'atome d'hydrogène	30
1D.1	Niveaux d'énergie / 30	
1D.2	Orbitales atomiques / 31	
1D.3	Nombres quantiques, couches et sous-couches / 33	

1D.4	Les formes des orbitales / 35
1D.5	Spin de l'électron / 38
	ENCADRÉ 1D.1 Comment savons-nous... que l'électron a un spin ? / 39
1D.6	La structure électronique de l'hydrogène / 39
	SUJET 1D Exercices / 40

Sujet 1E	Atomes polyélectroniques	42
1E.1	Énergies des orbitales / 42	
1E.2	Le principe de construction / 44	
	BOÎTE À OUTILS 1E.1 Comment prédire la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental / 47	
	SUJET 1E Exercices / 49	

Sujet 1F	Périodicité	51
1F.1	La structure générale du tableau périodique / 51	
1F.2	Rayon atomique / 53	
1F.3	Rayon ionique / 54	
1F.4	Énergie d'ionisation / 56	
1F.5	Affinité électronique / 58	
1F.6	L'effet de doublet inerte / 60	
1F.7	Relations diagonales / 60	
1F.8	Propriétés générales des éléments / 60	
	SUJET 1F Exercices / 63	

THÈME 1	Exemple cumulatif en ligne / 64
THÈME 1	Exercices / 64

THÈME 2

MOLÉCULES / 67

Sujet 2A	Liaison ionique	68
2A.1	Les ions que forment les éléments / 68	
2A.2	Symboles de Lewis / 70	
2A.3	Énergétique de la formation de la liaison ionique / 71	
2A.4	Interactions entre les ions / 72	
	SUJET 2A Exercices / 75	
Sujet 2B	Liaison covalente	77
2B.1	Structures de Lewis / 77	
	BOÎTE À OUTILS 2B.1 Écrire la structure de lewis d'une espèce polyatomique / 79	
2B.2	Résonance / 81	
2B.3	Charge formelle / 84	
	BOÎTE À OUTILS 2B.2 Utilisation de la charge formelle pour identifier la structure de lewis la plus probable / 85	
	SUJET 2B Exercices / 86	

Sujet 2C	Au-delà de la règle de l'octet	88
2C.1	Radicaux et biradicaux / 88	
	ENCADRÉ 2C.1 En quoi cela concerne-t-il ... la survie ? / 89	
2C.2	Couches de valence étendues / 89	
2C.3	Octets incomplets / 92	
	SUJET 2C Exercices / 93	
Sujet 2D	Les propriétés des liaisons	95
2D.1	Pour corriger le modèle covalent : l'électronégativité / 95	
2D.2	Pour corriger le modèle ionique : la polarisabilité / 97	
2D.3	Forces de liaison / 98	
2D.4	Longueurs des liaisons / 100	
	SUJET 2D Exercices / 102	
Sujet 2E	Le modèle VSEPR	103
2E.1	Le modèle VSEPR de base / 103	
	ENCADRÉ 2E.1 Aux frontières de la chimie : conception et découverte des médicaments / 104	
2E.2	Molécules ayant des doublets libres sur l'atome central / 107	
	BOÎTE À OUTILS 2E.1 Comment utiliser le modèle vsepr / 110	
2E.3	Molécules polaires / 112	
	SUJET 2E Exercices / 115	
Sujet 2F	Théorie de la liaison de valence	117
2F.1	Liaisons sigma et pi / 117	
2F.2	Promotion des électrons et hybridation des orbitales / 119	
2F.3	Autres types courants d'hybridation / 120	
2F.4	Caractéristiques des liaisons multiples / 123	
	SUJET 2F Exercices / 126	
Sujet 2G	Théorie des orbitales moléculaires	127
2G.1	Orbitales moléculaires / 127	
2G.2	Configurations électroniques des molécules diatomiques / 128	
	ENCADRÉ 2G.1 Comment connaissons-nous ... les énergies des orbitales moléculaires / 130	
	BOÎTE À OUTILS D2G1 Comment déterminer la configuration électronique et l'ordre de liaison d'une espèce homonucléaire diatomique / 131	

ENCADRÉ 2G.1 Comment savons-nous ... que les électrons ne sont pas appariés ? / 133

2G.3 La liaison dans les molécules diatomiques hétéronucléaires / 134

2G.4 Les orbitales des molécules polyatomiques / 135

SUJET 2G Exercices / 137

THÈME 2 Exemple cumulatif en ligne / 139

THÈME 2 Exercices / 139

THÈME 3

ÉTATS DE LA MATIÈRE / 145

Sujet 3A **La nature des gaz** 147

3A.1 L'observation des gaz / 147

3A.2 La pression / 148

3A.3 Autres unités de pression / 150

SUJET 3A Exercices / 151

Sujet 3B **Les lois des gaz** 153

3B.1 Les observations expérimentales / 153

3B.2 Applications de la loi du gaz parfait / 156

3B.3 Volume molaire et masse volumique d'un gaz / 159

SUJET 3B Exercices / 161

Sujet 3C **Les gaz dans les mélanges et les réactions** 163

3C.1 Mélanges de gaz / 163

3C.2 La stœchiométrie des gaz en réaction / 166

SUJET 3C Exercices / 168

Sujet 3D **Agitation moléculaire** 170

3D.1 Diffusion et effusion / 170

3D.2 Le modèle cinétique des gaz / 171

3D.3 La distribution des vitesses de Maxwell / 175

ENCADRÉ 3D.1 Comment connaissons-nous ... la distribution des vitesses moléculaires / 176

SUJET 3D Exercices / 177

Sujet 3E **Gaz réels** 179

3E.1 Les déviations par rapport à l'idéalité / 179

3E.2 Les équations d'état des gaz réels / 180

3E.3 La liquéfaction des gaz / 182

SUJET 3E Exercices / 183

Sujet 3F	Forces intermoléculaires	185
3F.1	L'origine des forces intermoléculaires / 185	
3F.2	Les forces ion-dipôle / 186	
3F.3	Les forces dipôle-dipôle / 187	
3F.4	Les forces de London / 189	
3F.5	La liaison hydrogène / 191	
3F.6	Les répulsions / 192	
	SUJET 3F Exercices / 193	
Sujet 3G	Liquides	195
3G.1	L'ordre dans les liquides / 195	
3G.2	Viscosité et tension superficielle / 195	
3G.3	Cristaux liquides / 197	
3G.4	Liquides ioniques / 199	
	SUJET 3G Exercices / 199	
Sujet 3H	Solides	201
3H.1	Classification des solides / 201	
	ENCADRÉ 3H.1 Comment savons-nous...à quoi ressemble une surface ? / 202	
3H.2	Solides moléculaires / 204	
3H.3	Solides covalents / 204	
3H.4	Solides métalliques / 206	
3H.5	Mailles élémentaires / 209	
3H.6	Solides ioniques / 212	
	SUJET 3H Exercices / 215	
Sujet 3I	Matériaux inorganiques	218
3I.1	Alliages / 218	
3I.2	Les silicates / 220	
3I.3	Le carbonate de calcium / 221	
3I.4	Ciment et béton / 222	
	SUJET 3I Exercices / 223	
Sujet 3J	Matériaux pour les nouvelles technologies	224
3J.1	La conduction électrique dans les solides / 224	
3J.2	Semi-conducteurs / 225	
3J.3	Supraconducteurs / 227	
3J.4	Matériaux luminescents / 228	
3J.5	Matériaux magnétiques / 229	
3J.6	Nanomatériaux / 229	
3J.7	Nanotubes / 230	
	SUJET 3J Exercices / 231	
THÈME 3	Exemple cumulatif en ligne / 233	
THÈME 3	Exercices / 233	
INTERLUDE	Céramiques et verres / 239	

THÈME 4 THERMODYNAMIQUE / 241

Sujet 4A	Travail et chaleur	243
4A.1	Systèmes et environnements / 243	
4A.2	Travail / 244	
4A.3	Travail d'expansion / 245	
4A.4	Chaleur / 250	
4A.5	La mesure de la chaleur / 250	
	SUJET 4A Exercices / 255	
Sujet 4B	Énergie interne	256
4B.1	Le premier principe / 256	
4B.2	Fonctions / 257	
4B.3	Un interlude moléculaire / 260	
	SUJET 4B Exercices / 262	
Sujet 4C	Enthalpie	263
4C.1	Transferts de chaleur à pression constante / 263	
4C.2	Capacités calorifiques à volume constant et à pression constante / 264	
4C.3	Origine moléculaire des capacités calorifiques des gaz / 265	
4C.4	L'enthalpie du changement d'état / 267	
4C.5	Courbes de chauffage / 269	
	ENCADRÉ 4C.1 Comment connaissons-nous... la forme d'une courbe de chauffage ? / 270	
	SUJET 4C Exercices / 272	
Sujet 4D	Thermochimie	273
4D.1	Reaction Enthalpy / 273	
4D.2	La relation entre ΔH et ΔU / 274	
4D.3	Enthalpies standard de réaction / 276	
	ENCADRÉ 4D.1 En quoi cela concerne-t-il... l'environnement ? / 277	
4D.4	Combinaison des enthalpies de réaction : la loi de Hess / 280	
	BOÎTE À OUTILS 4D.1 Comment utiliser la loi de Hess / 280	
4D.5	Enthalpies standard de formation / 282	
4D.6	Variation de l'enthalpie de réaction avec la température / 285	
	SUJET 4D Exercices / 287	
Sujet 4E	Contributions à l'enthalpie	290
4E.1	Formation des ions / 290	
4E.2	Le cycle de Born-Haber / 290	

4E.3	Enthalpies de liaison / 292	
SUJET 4E	Exercices / 295	
Sujet 4F	Entropie	296
4F.1	Transformation spontanée / 296	
4F.2	Entropie et désordre / 296	
4F.3	Entropie et volume / 298	
4F.4	Entropie et température / 300	
4F.5	Entropie et état physique / 303	
SUJET 4F	Exercices / 306	
Sujet 4G	L'interprétation moléculaire de l'entropie	308
4G.1	La formule de Boltzmann / 308	
4G.2	Équivalence de l'entropie statistique et de l'entropie thermodynamique / 311	
SUJET 4G	Exercices / 313	
Sujet 4H	Entropies absolues	314
4H.1	Entropies molaires standard / 314	
ENCADRÉ 4H.1	Aux frontières de la chimie : la quête du zéro absolu / 315	
4H.2	Entropies standard de réaction / 318	
SUJET 4H	Exercices / 319	
Sujet 4I	Variations globales d'entropie	321
4I.1	L'environnement / 321	
4I.2	La variation globale d'entropie / 323	
4I.3	Équilibre / 326	
SUJET 4I	Exercices / 328	
Sujet 4J	Enthalpie libre	329
4J.1	En se centrant sur le système / 329	
4J.2	Enthalpie libre de réaction / 332	
4J.3	Enthalpie libre et travail sans expansion / 335	
4J.4	L'influence de la température / 337	
SUJET 4J	Exercices / 339	
THÈME 4	Exemple cumulatif en ligne / 341	
THÈME 4	Exercices / 341	
INTERLUDE	Enthalpie libre et vie / 346	

THÈME 5

ÉQUILIBRE / 347

Sujet 5A	Tension de vapeur	349
5A.1	L'origine de la tension de vapeur / 349	
5A.2	Volatilité et forces intermoléculaires / 350	

5A.3	Variation de la tension de vapeur avec la température / 351	
5A.4	Ébullition / 354	
SUJET 5A	Exercices / 355	
Sujet 5B	Équilibres de phase dans les systèmes à un composant	357
5B.1	Diagrammes de phase à un composant / 357	
5B.2	Propriétés critiques / 360	
SUJET 5B	Exercices / 362	
Sujet 5C	Équilibres de phase dans les systèmes à deux composants	364
5C.1	La tension de vapeur des mélanges / 364	
5C.2	Mélanges binaires liquides / 366	
5C.3	Distillation / 369	
5C.4	Azéotropes / 369	
SUJET 5C	Exercices / 371	
Sujet 5D	Solubilité	373
5D.1	Les limites de la solubilité / 373	
5D.2	La règle « les semblables se dissolvent entre eux » / 374	
5D.3	Pression et solubilité des gaz / 376	
5D.4	Température et solubilité / 377	
5D.5	La thermodynamique de la dissolution / 377	
5D.6	Colloïdes / 380	
SUJET 5D	Exercices / 381	
Sujet 5E	Molalité	383
BOÎTE À OUTILS 5E.1	Comment utiliser la molalité / 384	
SUJET 5E	Exercices / 387	
Sujet 5F	Propriétés colligatives	388
5F.1	Élévation du point d'ébullition et abaissement du point de congélation / 388	
5F.2	Osmose / 390	
ENCADRÉ 5F.1	Aux frontières de la chimie : la délivrance des médicaments / 391	
BOÎTE À OUTILS 5F.1	Détermination de la masse molaire par les propriétés colligatives / 393	
SUJET 5F	Exercices / 396	
Sujet 5G	Équilibre chimique	397
5G.1	La réversibilité des réactions / 397	

5G.2	Équilibre et loi d'action de masse / 399	
5G.3	L'origine de la constante d'équilibre / 402	
5G.4	La description thermodynamique de l'équilibre / 403	
	SUJET 5G Exercices / 407	
Sujet 5H	Autres formes de la constante d'équilibre	410
5H.1	Multiplés de l'équation chimique / 410	
5H.2	Équations composites / 411	
5H.3	Concentrations molaires des gaz / 411	
	SUJET 5H Exercices / 414	
Sujet 5I	Calculs d'équilibre	415
5I.1	L'étendue de la réaction / 415	
5I.2	Le sens de la réaction / 416	
5I.3	Calculs d'équilibre / 418	
	BOÎTE À OUTILS 5I.1 Comment établir et utiliser un tableau d'avancement / 418	
	SUJET 5I Exercices / 423	
Sujet 5J	La réponse des équilibres aux changements des conditions	426
5J.1	Addition et suppression de réactifs / 426	
5J.2	Compression d'un mélange réactionnel / 429	
5J.3	Température et équilibre / 431	
	SUJET 5J Exercices / 434	
THÈME 5	Exemple cumulatif en ligne / 436	
THÈME 5	Exercices / 436	
INTERLUDE	Homéostase / 442	
THÈME 6		
RÉACTIONS / 443		
Sujet 6A	La nature des acides et des bases	445
6A.1	Acides et bases de Brønsted-Lowry / 445	
6A.2	Acides et bases de Lewis / 448	
6A.3	Oxydes acides, basiques et amphotères / 449	
6A.4	L'échange de protons entre les molécules d'eau / 450	
	SUJET 6A Exercices / 453	
Sujet 6B	L'échelle du pH	455
6B.1	L'interprétation du pH / 455	
6B.2	Le pOH des solutions / 457	
	SUJET 6B Exercices / 458	
Sujet 6C	Acides et bases faibles	460
6C.1	Constantes d'acidité et de basicité / 460	
6C.2	La bascule conjuguée / 463	
6C.3	Structure moléculaire et force des acides / 465	
6C.4	La force des oxacides et des acides carboxyliques / 467	
	SUJET 6C Exercices / 470	
Sujet 6D	Le pH des solutions aqueuses	472
6D.1	Solutions d'acides faibles / 472	
	BOÎTE À OUTILS 6D.1 Calcul du pH d'une solution d'acide faible / 473	
6D.2	Solutions de bases faibles / 475	
	BOÎTE À OUTILS 6D.2 Calcul du pH d'une solution de base faible / 475	
6D.3	Le pH des solutions de sels / 477	
	SUJET 6D Exercices / 482	
Sujet 6E	Acides et bases polyprotiques	483
6E.1	Le pH d'une solution d'acide polyprotique / 483	
6E.2	Solutions des sels des acides polyprotiques / 484	
6E.3	Les concentrations des espèces dissoutes / 486	
	BOÎTE À OUTILS 6E.1 Calcul des concentrations de toutes les espèces d'une solution d'acide polyprotique / 486	
6E.4	Composition et pH / 489	
	ENCADRÉ 6E.1 En quoi cela concerne-t-il ... l'environnement ? / 490	
	SUJET 6E Exercices / 493	
Sujet 6F	Autoprotolyse et pH	494
6F.1	Solutions très diluées d'acides forts et de bases fortes / 494	
6F.2	Solutions très diluées d'acides faibles / 496	
	SUJET 6F Exercices / 498	
Sujet 6G	Tampons	499
6G.1	Effet tampon / 499	
6G.2	Conception d'un tampon / 500	
6G.3	Pouvoir tampon / 505	
	ENCADRÉ 6G.1 En quoi cela s'applique-t-il à ... rester en vie ? / 506	
	SUJET 6G Exercices / 507	

Sujet 6H	Titrages acide-base	509
6H.1	Titrages acide fort-base forte / 509	
	BOÎTE À OUTILS 6H.1 Comment calculer le pH au cours d'un titrage acide fort-base forte / 510	
6H.2	Titrages acide fort-base faible et acide faible-base forte / 511	
	BOÎTE À OUTILS 6H.2 Calcul du pH au cours du titrage d'un acide faible ou d'une base faible / 514	
6H.3	Indicateurs acido-basiques / 516	
6H.4	Titrages des acides polyprotiques / 518	
	SUJET 6H Exercices / 520	
Sujet 6I	Équilibres de solubilité	523
6I.1	Le produit de solubilité / 523	
6I.2	L'effet d'ion commun / 525	
6I.3	Formation des ions complexes / 527	
	SUJET 6I Exercices / 528	
Sujet 6J	Précipitation	530
6J.1	Prédire la précipitation / 530	
6J.2	Précipitation sélective / 531	
6J.3	Dissolution des précipités / 533	
6J.4	Analyse qualitative / 533	
	SUJET 6J Exercices / 535	
Sujet 6K	Représentation des réactions rédox	537
6K.1	Demi-réactions / 537	
6K.2	Équilibrer les réactions rédox / 538	
	BOÎTE À OUTILS 6K.1 Comment équilibrer les réactions rédox compliquées / 538	
	SUJET 6K Exercices / 543	
Sujet 6L	Cellules galvaniques	545
6L.1	La structure des cellules galvaniques / 545	
6L.2	Potentiel de pile et enthalpie libre / 546	
6L.3	L'écriture des piles / 549	
	BOÎTE À OUTILS 6L.1 Comment écrire la réaction correspondant à un schéma de pile / 551	
	SUJET 6L Exercices / 553	
Sujet 6M	Potentiels standard	554
6M.1	La définition du potentiel standard / 554	
6M.2	La série électrochimique / 559	
	SUJET 6M Exercices / 560	

Sujet 6N	Applications des potentiels standard	561
6N.1	Potentils standard et constantes d'équilibre / 561	
	BOÎTE À OUTILS 6N.1 Calcul de constantes d'équilibre à partir de données électrochimiques / 562	
6N.2	L'équation de Nernst / 563	
6N.3	Électrodes sélectives / 566	
6N.4	Corrosion / 567	
	SUJET 6N Exercices / 569	
Sujet 6O	Électrolyse	571
6O.1	Cellules électrolytiques / 571	
6O.2	Les produits de l'électrolyse / 573	
	BOÎTE À OUTILS 6O.1 Comment prédire le résultat d'une électrolyse / 574	
6O.3	Applications de l'électrolyse / 576	
	SUJET 6O Exercices / 577	
THÈME 6	Exemple cumulatif en ligne / 578	
THÈME 6	Exercices / 578	
INTERLUDE	Piles commerciales / 584	

THÈME 7**CINÉTIQUE / 587**

Sujet 7A	Vitesses de réaction	588
7A.1	Concentration et vitesse de réaction / 588	
	ENCADRÉ 7A.1 Comment savons-nous ... ce que font les atomes au cours d'une réaction ? / 591	
7A.2	La vitesse de réaction instantanée / 591	
7A.3	Lois de vitesse et ordre de réaction / 592	
	SUJET 7A Exercices / 598	
Sujet 7B	Lois de vitesse intégrées	600
7B.1	Lois de vitesse intégrées d'ordre un / 600	
7B.2	Temps de demi-réaction des réactions d'ordre un / 604	
7B.3	Lois de vitesse intégrées d'ordre deux / 606	
	SUJET 7B Exercices / 609	
Sujet 7C	Mécanismes de réaction	611
7C.1	Réactions élémentaires / 611	
7C.2	Les lois de vitesse des réactions élémentaires / 612	
7C.3	Combinaison des lois de vitesse élémentaires / 613	

7C.4	Vitesses et équilibre / 617	
7C.5	Réactions en chaîne / 618	
	SUJET 7C Exercices / 619	
Sujet 7D	Modèles de réactions	621
7D.1	L'effet de la température / 621	
7D.2	Théorie des collisions / 624	
	ENCADRÉ 7D.1 Comment savons-nous ... ce qui se passe dans une collision moléculaire ? / 627	
7D.3	Théorie de l'état de transition / 628	
	SUJET 7D Exercices / 630	
Sujet 7E	Catalyse	631
7E.1	Comment fonctionnent les catalyseurs / 631	
	ENCADRÉ 7E.1 En quoi cela concerne-t-il ... l'environnement ? / 632	
7E.2	Catalyseurs industriels / 635	
7E.3	Des catalyseurs vivants, les enzymes / 635	
	SUJET 7E Exercices / 637	
THÈME 7	Exemple cumulatif en ligne / 639	
THÈME 7	Exercices / 639	

THÈME 8

LES ÉLÉMENTS DES GROUPES PRINCIPAUX / 643

Sujet 8A	Évolutions périodiques	644
8A.1	Propriétés atomiques / 644	
8A.2	Évolution des types de liaison / 645	
8A.3	Évolutions manifestées par les hydrures et les oxydes / 646	
	SUJET 8A Exercices / 648	
Sujet 8B	Hydrogène	649
8B.1	L'élément / 649	
	ENCADRÉ 8B.1 En quoi cela concerne-t-il ... l'environnement ? / 650	
8B.2	Composés de l'hydrogène / 652	
	SUJET 8B Exercices / 653	
Sujet 8C	Groupe 1 : les métaux alcalins	654
8C.1	Les éléments du groupe 1 / 654	
8C.2	Les composés du lithium, du sodium et du potassium / 656	
	SUJET 8C Exercices / 658	
Sujet 8D	Groupe 2 : les métaux alcalino-terreux	659
8D.1	Les éléments du groupe 2 / 659	

8D.2	Composés du béryllium, du magnésium et du calcium / 661	
	SUJET 8D Exercices / 663	
Sujet 8E	Groupe 13 : La famille du bore	664
8E.1	Les éléments du groupe 13 / 664	
8E.2	Oxydes, halogénures et nitrures du groupe 13 / 666	
8E.3	Boranes, borohydrures et borures / 668	
	SUJET 8E Exercices / 669	
Sujet 8F	Groupe 14 : La famille du carbone	670
8F.1	Les éléments du groupe 14 / 670	
	ENCADRÉ 8F.1 Aux frontières de la chimie : matériaux auto-assemblés / 673	
8F.2	Les oxydes du carbone et du silicium / 674	
8F.3	Autres composés importants du groupe 14 / 675	
	SUJET 8F Exercices / 676	
Sujet 8G	Groupe 15 : La famille de l'azote	677
8G.1	Les éléments du groupe 15 / 677	
8G.2	Composés avec l'hydrogène et les halogènes / 679	
8G.3	Oxydes et oxacides de l'azote / 681	
8G.4	Oxydes et oxacides du phosphore / 682	
	SUJET 8G Exercices / 684	
Sujet 8H	Groupe 16 : La famille de l'oxygène	685
8H.1	Les éléments du groupe 16 / 685	
8H.2	Composés avec l'hydrogène / 688	
8H.3	Oxydes et oxacides du soufre / 690	
	SUJET 8H Exercices / 692	
Sujet 8I	Groupe 17 : Les halogènes	693
8I.1	Les éléments du groupe 17 / 693	
8I.2	Composés des halogènes / 695	
	SUJET 8I Exercices / 697	
Sujet 8J	Groupe 18 : Les gaz nobles	699
8J.1	Les éléments du groupe 18 / 699	
8J.2	Composés des gaz nobles / 700	
	SUJET 8J Exercices / 701	
THÈME 8	Exemple cumulatif en ligne / 702	
THÈME 8	Exercices / 702	

THÈME 9

LES ÉLÉMENTS DU BLOC D / 705

Sujet 9A Évolutions périodiques des éléments du bloc d 706

9A.1 Évolutions des propriétés physiques / 706

9A.2 Évolutions des propriétés chimiques / 708

SUJET 9A Exercices / 710

Sujet 9B Éléments choisis du bloc d : une enquête 711

9B.1 Du scandium au nickel / 711

9B.2 Groupes 11 et 12 / 716

SUJET 9B Exercices / 718

Sujet 9C Composés de coordination 720

9C.1 Complexes de coordination / 720

ENCADRÉ 9C.1 En quoi cela concerne-t-il ... notre survie ? / 721

BOÎTE À OUTILS 9C.1 Comment nommer les complexes des métaux d et les complexes de coordination / 723

9C.2 Les formes des complexes / 725

9C.3 Isomères / 726

ENCADRÉ 9C.2 Comment savons-nous ... qu'une substance est optiquement active ? / 729

SUJET 9C Exercices / 731

Sujet 9D La structure électronique des complexes des métaux d 733

9D.1 Théorie du champ cristallin / 733

9D.2 La série spectrochimique / 735

9D.3 Les couleurs des complexes / 737

9D.4 Propriétés magnétiques des complexes / 739

9D.5 Théorie du champ des ligands / 741

SUJET 9D Exercices / 742

THÈME 9 Exemple cumulatif en ligne / 744

THÈME 9 Exercices / 744

THÈME 10

CHIMIE NUCLÉAIRE / 747

Sujet 10A Désintégration nucléaire 748

10A.1 La preuve de la désintégration nucléaire spontanée / 748

10A.2 Réactions nucléaires / 750

10A.3 Le modèle de la stabilité nucléaire / 753

10A.4 Prédire le type de désintégration nucléaire / 754

10A.5 Nucléosynthèse / 755

ENCADRÉ 10A.1 En quoi cela concerne-t-il ... notre survie ? / 756

SUJET 10A Exercices / 758

Sujet 10B Radioactivité 760

10B.1 Les effets biologiques des rayonnements / 760

10B.2 Mesure de la vitesse des désintégrations nucléaires / 761

ENCADRÉ 10B.1 Comment savons-nous ... à quel point un matériau est radioactif ? / 762

10B.3 Utilisations des radioisotopes / 765

SUJET 10B Exercices / 766

Sujet 10C Énergie nucléaire 768

10C.1 Conversion masse-énergie / 768

10C.2 L'extraction de l'énergie nucléaire / 770

10C.3 La chimie de l'électricité nucléaire / 772

SUJET 10C Exercices / 774

THÈME 10 Exemple cumulatif en ligne / 775

THÈME 10 Exercices / 775

THÈME 11

CHIMIE ORGANIQUE / 777

Sujet 11A Structures des hydrocarbures aliphatiques 778

11A.1 Types d'hydrocarbures aliphatiques / 778

BOÎTE À OUTILS 11A.1 Comment nommer les hydrocarbures aliphatiques / 780

11A.2 Isomères / 783

11A.3 Propriétés physiques des alcanes et des alcènes / 786

SUJET 11A Exercices / 787

Sujet 11B Réactions des hydrocarbures aliphatiques 789

11B.1 Réactions de substitution des alcanes / 789

11B.2 Synthèse des alcènes et des alcynes / 789

11B.3 Addition électrophile / 790

SUJET 11B Exercices / 792

Sujet 11C Composés aromatiques	793
11C.1 Nomenclature / 793	
11C.2 Substitution électrophile / 794	
SUJET 11C Exercices / 797	
Sujet 11D Groupements fonctionnels courants	798
11D.1 Halogénoalcanes / 798	
11D.2 Alcools / 799	
11D.3 Éthers / 800	
11D.4 Phénols / 800	
11D.5 Aldéhydes et cétones / 801	
11D.6 Acides carboxyliques / 802	
11D.7 Esters / 802	
11D.8 Amines, aminoacides et amides / 803	
BOÎTE À OUTILS 11D.1 comment nommer les composés simples ayant des groupements fonctionnels / 805	
SUJET 11D Exercices / 806	
Sujet 11E Polymères et macromolécules biologiques	808
11E.1 Polymérisation d'addition / 808	
11E.2 Polymérisation par condensation / 810	
11E.3 Copolymères et matériaux composites / 812	
11E.4 Propriétés physiques des polymères / 813	
ENCADRÉ 11E.1 Aux frontières de la chimie : polymères conducteurs / 815	
11E.5 Protéines / 817	
11E.6 Glucides / 819	
11E.7 Acides nucléiques / 820	
SUJET 11E Exercices / 822	
THÈME 11 Exemple cumulatif en ligne / 824	
THÈME 11 Exercices / 824	
INTERLUDE Technologie : Carburants / 829	

APPENDICES

APPENDICE 1	Symboles, unités et techniques mathématiques	A1
1A	Symboles / A1	
1B	Unités et Conversion des Unités / A3	
1C	Notation scientifique / A5	
1D	Exposants et logarithmes / A6	
1E	Équations et graphes / A7	
1F	Calcul différentiel / A8	
APPENDICE 2	Données expérimentales	A9
2A	Données thermodynamiques à 25 °C / A9	
2B	Potentiels standard à 25 °C / A16	
2C	Configurations électroniques à l'état fondamental / A18	
2D	Les éléments / A19	
APPENDICE 3	Nomenclature	A25
3A	Nomenclature des anions polyatomiques / A25	
3B	Noms courants de produits chimiques / A26	
3C	Noms traditionnels de quelques cations courants ayant des charges variables / A26	
GLOSSAIRE		B1
RÉPONSES		C1
Auto-tests B		C1
Exercices impairs		C12
INDEX		D1

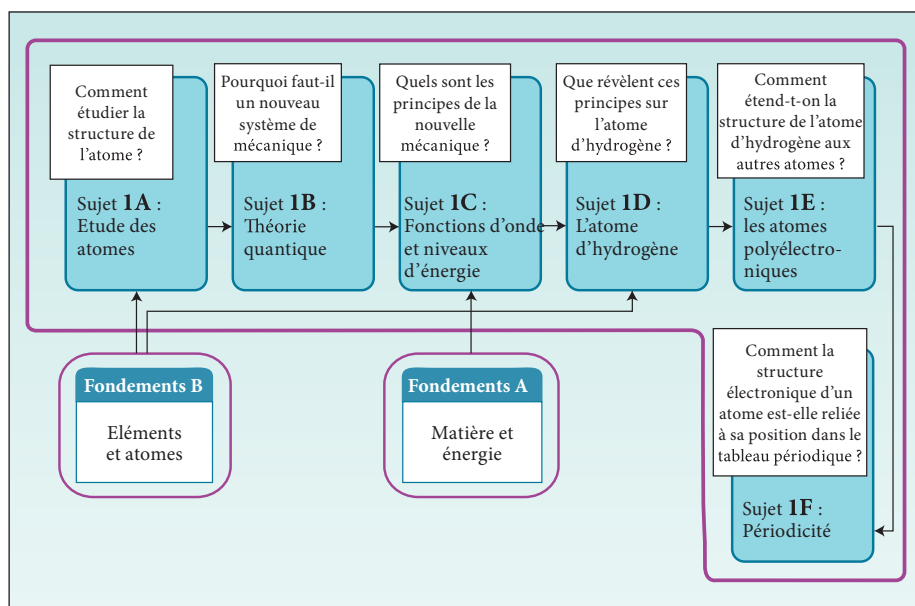
Principes de chimie

Le thème central de ce texte consiste à provoquer les étudiants à penser et à poser des questions, tout en leur fournissant une infrastructure solide sur les principes de la chimie. Les étudiants de tous niveaux bénéficient aussi d'une assistance pour apprendre comment penser, comment poser des questions et comment approcher les problèmes. Nous apprenons aux étudiants à construire des modèles, à les affiner systématiquement à la lumière des expériences, et à les exprimer quantitativement. À cette fin, *Principes de chimie, septième édition*, aspire à construire la connaissance en offrant aux étudiants un grand choix de soutiens pédagogiques.

Nouvelle organisation globale

Dans cette septième édition, nous avons mis en œuvre une nouvelle organisation. Le contenu est présenté comme une série de courts *sujets* répartis dans 11 chapitres appelés *thèmes*. Notre intention est double : le présenter au lecteur et à l'enseignant avec le maximum de flexibilité et de digestibilité. Bien que le contenu soit disposé selon les contours d'une première approche par les atomes, la division en sujets permet à l'enseignant non seulement d'adapter le texte aux contraintes de temps de son cours, mais aussi de trouver à travers le texte un chemin qui corresponde à son enseignement personnel et à ses objectifs pédagogiques. Nous avons soigneusement évité un langage qui suggérerait que les sujets doivent être lus dans l'ordre où ils apparaissent dans le livre. L'étudiant devrait aussi trouver les sujets faciles à absorber et à revoir, dans la mesure où chaque sujet est organisé en paragraphes plus petits et plus maniables. De ce fait, puisque les thèmes ont des longueurs très différentes, les enseignants devraient prendre pour cible les sujets, et pas nécessairement les thèmes entiers, quand ils précisent les objectifs de leur programme.

Chaque thème commence par une brève discussion sur la façon dont les sujets se partagent dans le thème et sur les liens entre ce thème et les autres thèmes du livre. Cette relation contextuelle est également saisie visuellement par la « carte routière » qui préface chaque thème. Nous souhaitons transmettre la structure intellectuelle du sujet tout en laissant ouvert l'ordre de présentation.



Pourquoi devez-vous savoir cela ?

La liaison ionique est l'une des formes principales de la liaison entre les atomes. La connaissance de la façon dont les liaisons se forment entre les ions vous permet de prédire les formules des composés ioniques et d'estimer la force de leurs liaisons.

Que devez-vous savoir auparavant ?

Vous devez connaître les configurations électroniques des atomes polyélectroniques (sujet 1E), le concept d'énergie potentielle, et la nature de l'interaction de Coulomb entre les charges (*Fondements A*). Vous devez bien connaître les rayons ioniques ainsi que l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique des éléments (sujet 1F).

Notre motivation essentielle consiste à aider les étudiants à maîtriser le contenu du cours. Pour cela, chaque sujet s'ouvre avec deux questions auxquelles l'étudiant est confronté généralement : « Pourquoi devez-vous savoir cela ? » et « Que devez-vous savoir auparavant ? ». Les réponses à la deuxième question indiquent les autres sujets dont nous pensons qu'il doivent avoir été étudiés avant le sujet concerné. Nous avons écouté les avis

pleins de bon sens de nos évaluateurs et nous nous sommes assurés que cette nouvelle organisation guide et soutienne les enseignants et les étudiants à travers les chemins personnels qu'ils choisissent, pour envisager une meilleure expérience du cours. Même la carte routière est conçue comme un encouragement à apprendre, parce que nous y montrons que chaque sujet est inspiré par une question conceptuelle.

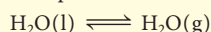
Une nouvelle approche en deux colonnes de cette édition, en particulier dans le thème 5, permet de présenter en même temps les calculs du point de vue cinétique et du point de vue thermodynamique. Cette innovation vise à tenir compte des enseignants qui abordent l'équilibre selon des points de vue différents et permet aux enseignants de suivre l'un ou l'autre chemin, ou d'inclure les deux perspectives dans leur enseignement.

Finalement, nous avons rassemblé toutes les techniques essentielles en un seul groupe. Ces paragraphes techniques ont été placés en ligne pour un accès commode à partir du laboratoire ou de la salle de cours, sur la page catalogue de notre manuel : <http://macmillanhigared.com/chemicalprinciples7e>.

Comment l'expliquer...

... par la cinétique ?

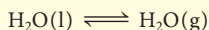
L'interprétation cinétique de l'équilibre est fondée sur la comparaison des vitesses en compétition, ici la vitesse d'évaporation et la vitesse de condensation. La vapeur se forme quand des molécules quittent la surface du liquide par évaporation. Toutefois, à mesure que le nombre de molécules dans la vapeur augmente, un plus grand nombre d'entre elles sont susceptibles de se condenser, c'est-à-dire de frapper la surface du liquide, de s'y coller et de faire à nouveau partie du liquide. Finalement, la vitesse du retour des molécules au liquide devient égale à leur vitesse de départ (FIG. 5A.2). La vapeur se condense alors aussi vite que le liquide se vaporise, et l'équilibre est donc dynamique dans la mesure où les processus direct et inverse se déroulent toujours, mais leurs vitesses sont maintenant égales. L'équilibre dynamique entre l'eau liquide et sa vapeur s'écrit



Chaque fois que le symbole $\rightleftharpoons$ apparaît, il signifie que les espèces de part et d'autre de ce symbole sont en équilibre dynamique. En gardant à l'esprit cette description, la **tension de vapeur** d'un liquide (ou d'un solide) peut être définie comme la pression exercée par sa vapeur quand la vapeur et le liquide (ou le solide) sont en équilibre dynamique l'un avec l'autre.

... par la thermodynamique ?

dans l'interprétation thermodynamique de l'équilibre, la phase condensée et la phase vapeur d'une substance sont en équilibre, noté



quand il n'y a pas de variation de l'enthalpie libre, $\Delta G = 0$ pour le processus de transition de phase. En bref, ni le processus direct, ni le processus inverse ne sont spontanés à l'équilibre. La **tension de vapeur** d'un liquide (ou d'un solide) est la pression exercée par sa vapeur quand la vapeur et le liquide (ou le solide) sont en équilibre l'un avec l'autre.

Revoir les bases

Les paragraphes des *Fondements* sont identifiés par leurs pages bordées de vert. Ces paragraphes donnent une vue d'ensemble simplifiée des bases de la chimie. On peut utiliser ce matériau comme une révision succincte utile des bases élémentaires à laquelle les étudiants se réfèrent pour une aide supplémentaire quand ils progressent à travers le cours ou comme une vue d'ensemble concise sur la matière avant d'entamer le texte principal.

Pour soutenir pédagogiquement les parties des Fondements, nous continuons à fournir le *Fundamentals Diagnostic Test*. Ce test permet aux enseignants de déterminer ce que leurs étudiants comprennent et où ils ont besoin d'une aide additionnelle. Les enseignants peuvent alors proposer les tâches appropriées tirées des *Fondements*. Ce test contient 5 à 10 problèmes pour chaque partie des *Fondements*. Le test diagnostic a été créé par Cynthia LaBrake à l'Université du Texas à Austin. On peut trouver plus d'informations sur le Fundamentals Diagnostic Text sur notre page catalogue : macmillanhigared.com/chemicalprinciples7e.

Traitement mathématique innovant

- **Que vous dit cette équation ?** Aide les étudiants à interpréter une équation en termes physiques et chimiques. Nous voulons montrer que la mathématique est un langage qui révèle des aspects de la réalité.

Le calcul montre que le travail accompli quand un système se dilate de ΔV contre une pression extérieure constante P_{ex} est

$$w = -P_{\text{ex}}\Delta V \quad (3)$$

Cette expression s'applique à tous les systèmes. Il est plus facile de visualiser un gaz, mais l'expression s'applique aussi à la dilatation d'un liquide ou d'un solide. Toutefois l'équation 3 ne s'applique que si la pression extérieure est constante durant l'expansion.

Que vous dit cette équation ? Quand le système se dilate, ΔV est positif. Donc, le signe moins de l'éq. 3 vous dit que l'énergie interne du système diminue quand le système se dilate. Le facteur P_{ex} vous dit que le travail effectué est d'autant plus important que la pression extérieure est élevée. Le facteur ΔV vous dit que, pour une pression extérieure donnée, le travail effectué est d'autant plus important que la variation de volume est grande.

- **Comment faire ?** Le texte est conçu de telle sorte que les développements mathématiques sont placés à part du corps du texte, ce qui permet plus facilement aux enseignants de les éviter ou de les recommander. Cette fonction, structurée de façon à encourager les étudiants à apprécier la puissance des maths (en montrant que le progrès en dépend essentiellement) établit les démonstrations et les équations-clés à partir du reste du texte. Pratiquement tout le calcul intégral est confiné à cette fonction, et on peut donc l'éviter si nécessaire. Pour les enseignants qui jugent que leurs étudiants peuvent affronter ce contenu et qui souhaitent que leurs étudiants réalisent le pouvoir que les maths mettent entre leurs mains, ces développements apportent cet encouragement. Un choix d'exercices de fin-de-sujet qui utilisent le calcul intégral sont offerts et notés $\int_{dx}^C$. Certains développements que nous jugeons d'un niveau trop élevé mais qui peuvent servir de ressource sont placées sur le site web.

Comment faire ?

Pour calculer la fraction d'espace occupée dans une structure compacte, considérez une structure cfc. Regardez d'abord comment le cube est construit à partir des sphères représentant les atomes. La FIG. 3H.18 montre que huit sphères sont aux sommets des cubes. Il n'y a à l'intérieur du cube que $\frac{1}{8}$ de chaque sphère d'un sommet, et les sphères des sommets contribuent au cube pour $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome. Il y a la moitié d'une sphère sur chacune des six faces, donc les sphères des centres des faces contribuent pour $6 \times \frac{1}{2} = 3$ sphères, ce qui donne en tout quatre sphères à l'intérieur du cube. La longueur de la diagonale de la face du cube de la Fig. 3H.18 est $4r$, où r est le rayon atomique. Chacun des deux sphères des sommets contribue pour r à la diagonale et la sphère au centre de la face contribue pour $2r$. D'après le théorème de Pythagore, nous savons que la longueur du côté de la face, a , est relié à la diagonale par $a^2 + a^2 = (4r)^2$, donc $a = 8^{1/2}r$. Le volume du cube est donc $a^3 = 8^{3/2}r^3$. Comme le volume de chaque sphère est $\frac{4}{3}\pi r^3$, le volume total des sphères à l'intérieur du cube est $4 \times \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{16}{3}\pi r^3$. Le rapport de ce volume occupé au volume total du cube est alors

$$\frac{\text{Volume total des sphères}}{\text{Volume total du cube}} = \frac{(16/3)\pi r^3}{8^{3/2}r^3} = \frac{16\pi}{3 \times 8^{3/2}} = 0,74\dots$$

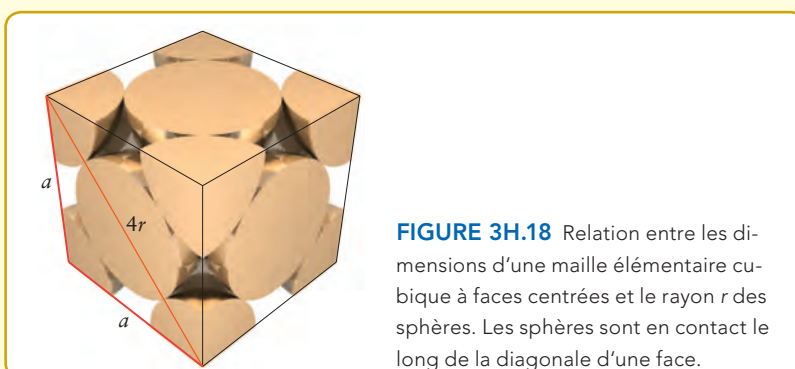


FIGURE 3H.18 Relation entre les dimensions d'une maille élémentaire cubique à faces centrées et le rayon r des sphères. Les sphères sont en contact le long de la diagonale d'une face.

- Les **équations annotées** aident les étudiants à interpréter une équation et à voir le rapport entre les symboles et les valeurs numériques. Nous considérons que l'utilisation correcte des unités est une partie importante du vocabulaire de l'étudiant, non seulement parce qu'il fait partie du langage international de la chimie, mais aussi parce qu'il encourage une approche systématique des calculs ; dans des contextes compliqués ou peu familiers, nous utilisons aussi des annotations pour expliquer le maniement des unités.

$$w = -(0,100 \text{ mol}) \times \overbrace{(8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})}^n \times \overbrace{(298 \text{ K})}^R \times \ln \overbrace{\frac{2,00 \text{ L}}{1,00 \text{ L}}}^T = -172 \text{ J}$$

Accent mis sur la résolution des problèmes

- Les **notes de bon usage** encouragent la conformité au langage de la science en présentant le langage et les procédures adoptés par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). Dans de nombreux cas, elles identifient des erreurs communes et expliquent la façon de les éviter.

Pour un bon usage : On dit qu'une propriété « varie linéairement avec x » si la relation entre y et x peut s'écrire $y = b + mx$, où b et m sont des constantes. On dit qu'une propriété est « proportionnelle à x » si $y = mx$ (c'est à dire $b = 0$).

- La **stratégie Prévoir/Planifier/Résoudre/Évaluer**. Cette approche de la résolution des problèmes encourage les étudiants à anticiper ou à prédire ce que devrait être qualitativement la réponse à un problème, et à cartographier la solution avant d'essayer de résoudre le problème quantitativement. À la suite de la solution, la prévision d'origine est évaluée. Les étudiants sont souvent déconcertés sur ce qu'ils devraient supposer dans un calcul ; de nombreux exemples résolus contiennent maintenant une indication explicite de ce qui devrait être supposé. Comme les étudiants traitent les informations de différentes manières, plusieurs étapes des

EXEMPLE 6B.1 Calcul d'un pH à partir d'une concentration

Supposez que vous travailliez dans un laboratoire médical à surveiller le rétablissement d'un patient en soins intensifs. Le pH de son sang doit être soigneusement surveillé parce que même de faibles déviations des niveaux normaux peuvent être fatales. Quel est le pH (a) du sang humain, où la concentration des ions H_3O^+ est $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) de $\text{HCl}(\text{aq})$ $0,020 \text{ M}$; (c) de $\text{KOH}(\text{aq})$ $0,040 \text{ M}$?

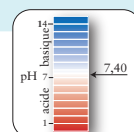
PRÉVOIR La concentration des ions H_3O^+ du sang est inférieure à celle de l'eau pure ; vous devriez donc prévoir $\text{pH} > 7$; dans $\text{HCl}(\text{aq})$, un acide, nous devons prévoir $\text{pH} < 7$, et dans $\text{KOH}(\text{aq})$, une base, $\text{pH} > 7$.

PLANIFIER Le pH est calculé à partir de l'éq. 1b. Pour les acides forts, la concentration de H_3O^+ est égale à la concentration molaire de l'acide. Pour les bases fortes, cherchez d'abord la concentration de OH^- , et convertissez ensuite cette concentration en $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en utilisant $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$, sous la forme $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e/[\text{OH}^-]$

RÉSoudre

(a) Selon $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$,

$$\text{pH} = -\log(4,0 \times 10^{-8}) = 7,40$$

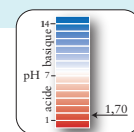


(b) HCl est un acide fort, il est donc complètement déprotoné dans l'eau.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D'après $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$,

$$\text{pH} = -\log 0,020 = 1,70$$



(c) Comme on suppose que KOH est complètement dissocié en solution, chaque formule-unité fournit un seul ion OH^- ,

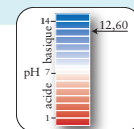
$$[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cherchez $[\text{H}_3\text{O}^+]$ à partir de $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$ sous la forme $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e/[\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,040} = 2,5 \times 10^{-13}$$

D'après $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$,

$$\text{pH} = -\log(2,5 \times 10^{-13}) = 12,60$$



ÉVALUER Les valeurs calculées du pH correspondent à ce que nous avons prévu.

Auto-test 6B.1A Calculez le pH (a) de l'ammoniaque domestique, où la concentration de OH^- est environ $3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) de $\text{HClO}_4(\text{aq})$ $6,0 \times 10^{-5} \text{ M}$.

[Réponse : (a) 11,5 ; (b) 4,22]

Auto-test 6B.1B Calculez le pH de $\text{NaOH}(\text{aq})$ $0,077 \text{ M}$.

Exercices apparentés 6B.3, 6B.4

exemples résolus se décomposent en trois composantes : un énoncé qualitatif de ce qui est fait, une explication quantitative avec des calculs résolus et une représentation visuelle pour aider à interpréter chaque étape.

- **Des exemples résolus dans des contextes du monde réel.** Nous voulons motiver les étudiants et les encourager à voir que les calculs sont pertinents pour toutes sortes de carrières et d'applications. Avec cet objectif à l'esprit, nous posons le problème dans un contexte où de tels calculs peuvent se présenter.
- Les **auto-tests** sont présents en couples dans tout le livre. Ils permettent aux étudiants de tester leur compréhension du paragraphe ou de l'exemple précédent. La réponse au premier auto-test est donnée immédiatement, celle du second est à la fin du livre.
- **Un peu de réflexion** encourage les étudiant à réfléchir sur les implications de ce qu'ils apprennent et à transférer leurs connaissances à des situations nouvelles.

UN PEU DE RÉFLEXION

De quel facteur la vitesse moyenne unique de réaction varie-t-elle si on double les coefficients d'une équation chimique ?

- Les **boîtes à outils** montrent aux étudiants comment s'attaquer aux types principaux de calculs et démontrent la façon de connecter les concepts à la résolution des problèmes. Les boîtes à outils sont conçues comme des aides à l'apprentissage et des résumés pratiques des concepts-clés. Chacune d'elles résume la base conceptuelle des étapes suivantes, parce que nous désirons que les étudiants comprennent ce qu'ils font tout autant que d'être capables de le faire. Chaque boîte à outils est suivie immédiatement par un ou plusieurs exemples apparentés ; ces exemples appliquent la stratégie de résolution du problème exposée dans la boîte à outils et illustrent explicitement chaque étape de la procédure.

Boîte à outils 6H.2 CALCUL DU pH AU COURS DU TITRAGE D'UN ACIDE FAIBLE OU D'UNE BASE FAIBLE

BASE CONCEPTUELLE

Le pH est régi par le soluté présent majoritairement dans la solution. Lorsqu'on ajoute une base forte à une solution d'acide faible, il se forme le sel de la base conjuguée de l'acide faible. Ce sel influence le pH et doit être pris en compte comme dans une solution tampon. Le **TABLEAU 6H.1** présente les différentes régions rencontrées au cours d'un titrage et l'équilibre principal à prendre en compte dans chaque région.

PROCÉDURE

La procédure est la même que celle de la boîte à outils 6H.1, sauf qu'il faut une étape supplémentaire pour calculer le pH à partir de l'équilibre de transfert du proton. Utilisez d'abord la stoechiométrie de la réaction pour trouver la quantité d'excès de base ou d'acide. Commencez par écrire l'équation chimique de la réaction, puis :

Étape 1 Calculez la quantité d'acide faible ou de base faible dans la solution à titrer initiale. Utilisez $n_j = V_{\text{solution à titrer}}[j]$.

Étape 2 Calculez la quantité d'ions OH^- (ou d'ions H_3O^+ si le réactif de titrage est un acide) dans le volume de réactif de titrage ajouté. Utilisez $n_j = V_{\text{réactif de titrage}}[j]$.

Étape 3 Utilisez la stoechiométrie de la réaction pour calculer les quantités suivantes :

- Titration acide faible-base forte : la quantité de base conjuguée formée par la réaction de neutralisation, et la quantité d'acide faible restante.
- Titration base faible-acide fort : la quantité d'acide conjugué formé par la réaction de neutralisation, et la quantité de base faible restante.

Calculez les concentrations.

Étape 4 Cherchez les concentrations molaires « initiales » de l'acide conjugué et de la base en solution, mais avant de tenir compte de la réaction avec l'eau. Utilisez $[j] = n_j/V$, où V est le volume total de la solution, $V = V_{\text{solution à titrer}} + V_{\text{réactif de titrage}}$.

Calculez le pH.

Étape 5 Utilisez un tableau d'avancement pour trouver la concentration de H_3O^+ dans un acide faible ou de OH^- dans une base faible. Ou bien, si les concentrations de l'acide conjugué et de la base calculées dans l'étape 4 sont toutes deux grandes par rapport à la concentration des ions hydronium, utilisez-les dans l'expression du K_a ou dans l'équation de Henderson-Hasselbalch, éq. 2 du sujet 6G, $\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log([\text{base}]_{\text{initial}}/[\text{acide}]_{\text{initial}})$, pour déterminer le pH. Dans chaque cas, si le pH est inférieur à 6 ou supérieur à 8, supposez que l'autoprotolyse de l'eau n'influence pas significativement le pH. Si nécessaire, passez de K_a à K_b en utilisant $K_c = K_a \times K_b$.

Cette procédure est illustrée par l'exemple 6H.3

Bienvenue en chimie ! Vous êtes sur le point d'embarquer pour un voyage extraordinaire qui vous conduira au cœur de la science. En regardant dans une direction, vers la physique, vous verrez que les principes de la chimie dérivent du comportement des atomes et des molécules. En regardant dans une autre direction, vers la biologie, vous verrez comment la chimie permet de comprendre la propriété la plus impressionnante de la matière, la vie. Vous serez capable, en regardant un objet usuel, de voir avec l'œil de votre esprit sa composition en termes d'atomes, et de comprendre comment cette composition détermine ses propriétés.

Introduction et orientation

La **chimie** est la science de la matière et de ses transformations. Le monde de la chimie englobe donc tous les matériaux qui nous entourent – les cailloux que nous foulons, la nourriture que nous mangeons, la chair dont nous sommes faits et le silicium de nos ordinateurs. Aucun matériau n'est hors de portée de la chimie, qu'il soit vivant ou mort, végétal ou minéral, sur terre ou dans une étoile lointaine.

Chimie et société

Dans les premiers jours de la civilisation, lorsque l'Âge de Pierre a laissé la place à l'Âge du Bronze, puis à l'Âge du Fer, les hommes ne se rendaient pas compte qu'ils faisaient de la chimie lorsqu'ils transformaient en métaux les matériaux qu'ils trouvaient sous forme de pierres – nous dirions maintenant *minéraux* (FIG. 1). La possession des métaux leur donna un nouveau pouvoir sur leur environnement, et la perfide nature devint moins brutale. La civilisation apparut avec le progrès des compétences dans la transformation des matériaux : le verre, les bijoux, les monnaies, les céramiques et, inévitablement, les armes devinrent plus diverses et plus efficaces. L'art, l'agriculture et la guerre devinrent plus raffinés. Rien de tout cela ne serait arrivé sans la chimie.

Le développement de l'acier stimula la profonde influence de la chimie sur la société. La meilleure qualité de l'acier conduisit à la Révolution Industrielle, où la vapeur remplaça les muscles et où on vit apparaître des entreprises géantes. L'amélioration des transports et



FIGURE 1 Le cuivre est facile à extraire de ses minerais et a été l'un des premiers métaux exploités. L'Âge du Bronze a suivi la découverte que l'addition d'un peu d'étain au cuivre rendait le métal plus dur et plus résistant. Ces quatre épées de bronze datent de 1250-850 av. J.-C., vers la fin de l'Âge du Bronze, et viennent d'une collection du Naturhistorisches Museum de Vienne, en Autriche. De bas en haut, ce sont une épée courte, une épée en forme d'antenne, une épée en forme de langue et une épée de type Liptau. (Erich Lessing/Art Resource, NY)



FIGURE 2 Le froid déclenche des processus chimiques qui font diminuer la quantité de chlorophylle verte dans les feuilles, ce qui fait apparaître les couleurs de divers autres pigments. (David O. Cavagnaro/Photolibary/Getty Images.)



FIGURE 3 Quand le magnésium brûle dans l'air, il dégage une grande quantité de chaleur et de lumière. Le produit poudreux blanc-gris ressemble à de la fumée. (©1991 Richard Megna-Fundamentals Photographs.)



LAB VIDEO FIGURE 3

l'augmentation de la production des usines favorisa l'extension du commerce, et le monde devint à la fois plus petit et plus actif. Rien de tout cela ne serait arrivé sans la chimie.

Avec le XX^e siècle, et maintenant le XXI^e, l'industrie chimique a connu un essor gigantesque. La chimie a transformé l'agriculture. Les engrais de synthèse ont permis de nourrir l'immense population, toujours croissante, du monde. La chimie a transformé les communications et les transports. La chimie d'aujourd'hui a produit des matériaux nouveaux, comme des polymères pour les tissus, du silicium ultrapur pour les ordinateurs, et du verre pour les fibres optiques. Elle produit des carburants plus efficaces et renouvelables et les alliages solides et légers nécessaires pour les avions modernes et les voyages dans l'espace. La chimie a transformé la médecine, augmenté considérablement l'espérance de vie et fourni les bases de l'ingénierie génétique. La connaissance approfondie de la vie que nous sommes en train d'élaborer grâce à la biologie moléculaire est actuellement l'un des domaines les plus animés de la science. Aucun de ces progrès n'aurait été réalisé sans la chimie.

Toutefois, le prix de tous ces bienfaits a été élevé. La croissance rapide de l'industrie et de l'agriculture, par exemple, a épuisé la Terre et endommagé notre héritage. Tout le monde s'intéresse maintenant à la préservation de notre extraordinaire planète. Ce sera à vous et à vos contemporains d'utiliser la chimie – quelle que soit la carrière que vous aurez choisie – pour partir de ce qui a déjà été réalisé. Vous contribuerez peut-être à démarrer une nouvelle phase de civilisation fondée sur de nouveaux matériaux, exactement comme les semi-conducteurs ont transformé la société au XX^e siècle. Vous contribuerez peut-être à réduire la dureté de l'impact du progrès sur notre environnement. Pour cela, vous aurez besoin de la chimie.

La chimie : une science à trois niveaux

Il existe trois niveaux de compréhension de la chimie. Au premier niveau, la chimie parle de la matière et de ses transformations. C'est le niveau où nous pouvons réellement voir les transformations, comme lors du changement de couleur d'une feuille à l'automne (FIG. 2), ou de la vive combustion du magnésium dans l'air (FIG. 3). Ce niveau est le **niveau macroscopique**, le niveau qui traite des propriétés des grands objets visibles. Il existe toutefois un monde souterrain des transformations, un monde qu'on ne peut pas voir directement. À ce **niveau microscopique**, plus profond, la chimie interprète ces phénomènes comme des réarrangements d'atomes (FIG. 4). Le troisième niveau est le **niveau symbolique**, l'expression des phénomènes chimiques sous la forme de symboles chimiques et d'équations mathématiques. Le chimiste pense au niveau microscopique, conduit ses expériences au niveau macroscopique et représente les deux symboliquement. Nous pouvons cartographier ces trois aspects de la chimie sous la forme d'un triangle (FIG. 5). Comme vous le verrez plus loin dans cet ouvrage, vous trouverez que les sujets traités et les explications sont proches parfois de l'un des sommets du triangle, parfois d'un autre sommet. Parce qu'il est utile, pour comprendre la chimie, de faire des connexions entre ces niveaux, vous trouverez dans les exemples résolus de ce livre aussi bien des dessins au niveau moléculaire que des interprétations graphiques des équations. À mesure que vous progresserez dans votre compréhension de la chimie, votre aptitude à vous déplacer facilement dans ce triangle progressera lorsque vous associerez, par exemple, une observation de laboratoire aux symboles d'une page et aux images mentales des atomes et des molécules.

Comment se fait la science

Les scientifiques conduisent leurs idées selon un système mal défini, mais efficace, appelé **méthode scientifique**. Il n'existe pas de règle méthodologique précise pour vous mener d'une bonne idée au prix Nobel ou même à une découverte publiable. Certains scientifiques sont méticuleux et prudents, d'autres sont extrêmement créatifs. Les meilleurs scientifiques sont probablement à la fois prudents et créatifs. Bien que les méthodes scientifiques utilisées soient diverses, une approche typique est constituée d'une série d'étapes (FIG. 6). La première étape consiste habituellement à collecter des **données** en faisant des observations et des mesures. Ces mesures sont faites en général sur de petits **échantillons** de matière, des morceaux représentatifs du matériau qu'on veut étudier.

Les scientifiques sont toujours à la recherche de corrélations. Lorsqu'on observe des corrélations entre les données, on peut les formuler sous la forme d'une **loi scientifique**, un résumé succinct d'un grand ensemble d'observations. On a trouvé par exemple que

l'eau contient huit fois plus d'oxygène que d'hydrogène en masse, quelle que soit l'origine de l'eau ou la taille de l'échantillon. L'une des lois les plus anciennes de la chimie a rassemblé ce type d'observations sous forme de la **loi de composition constante**, qui dit qu'un composé donné a toujours la même composition, quelle que soit la source de l'échantillon.

La formulation d'une loi n'est qu'une façon parmi d'autres de résumer des données. De nombreuses propriétés de la matière (comme la supraconductivité, la capacité qu'ont certains solides froids de conduire l'électricité sans aucune résistance), sont actuellement à l'avant-garde de la recherche, mais ne sont pas décrites par de grandes « lois » qui englobent des centaines de composés différents. Une énigme actuelle importante, qui pourrait être résolue à l'avenir, soit en trouvant la loi adéquate, soit par un calcul détaillé dans chaque cas, consiste à trouver ce qui détermine la forme des grandes molécules de protéines comme celles qui régissent presque tous les aspects de la vie, dont les maladies graves comme celles d'Alzheimer ou de Parkinson, et le cancer.

Après avoir détecté des corrélations, les scientifiques développent des **hypothèses**, c'est à dire des explications possibles de ces lois – ou de ces observations – en termes de concepts plus fondamentaux. L'observation demande de porter une attention méticuleuse aux détails, mais le développement d'une hypothèse exige de la perspicacité, de l'imagination et de la créativité. En 1807, John Dalton a interprété des résultats expérimentaux en proposant son **hypothèse atomique**, selon laquelle la matière est constituée d'atomes. Bien que Dalton ne puisse pas voir les atomes, il a su les imaginer et formuler son hypothèse. L'hypothèse de Dalton a été une intuition extraordinaire qui a révélé à tous une autre façon de comprendre le monde. Le processus de la découverte scientifique ne s'arrête jamais. Avec un peu de chance et de persévérance, vous pouvez acquérir cette sorte d'intuition en lisant cet ouvrage, et vous formulerez un jour vos propres hypothèses extraordinaires et significatives.

Après avoir formulé une hypothèse, les scientifiques conçoivent d'autres **expériences** – des tests soigneusement contrôlés – pour la vérifier. La conception et la réalisation de bonnes expériences demandent souvent de l'ingéniosité, et parfois de la chance. Si les résultats d'expériences répétées – souvent dans d'autres laboratoires et parfois par des collaborateurs sceptiques – viennent à l'appui de l'hypothèse, les scientifiques peuvent alors formuler une **théorie**, une explication formelle de la loi. Très souvent, la théorie a une formulation mathématique. Une théorie envisagée initialement comme un concept

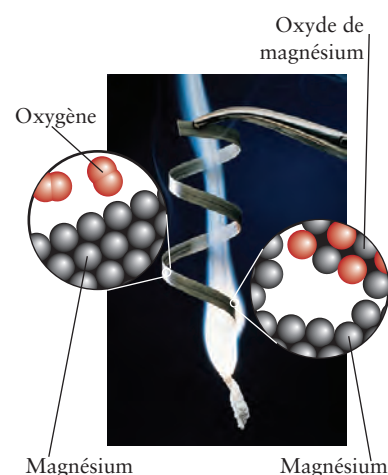


FIGURE 4 Quand une réaction chimique se produit, les atomes changent de partenaires. Comme dans la fig. 3, les atomes de magnésium et d'oxygène forment de l'oxyde de magnésium. Il en résulte que deux formes de matière (insert de gauche) sont transformées en une autre forme de matière (insert de droite). Les atomes ne sont ni créés ni détruits dans une réaction chimique. (Photo : ©1991 Richard Megna–Fundamental Photographs.)

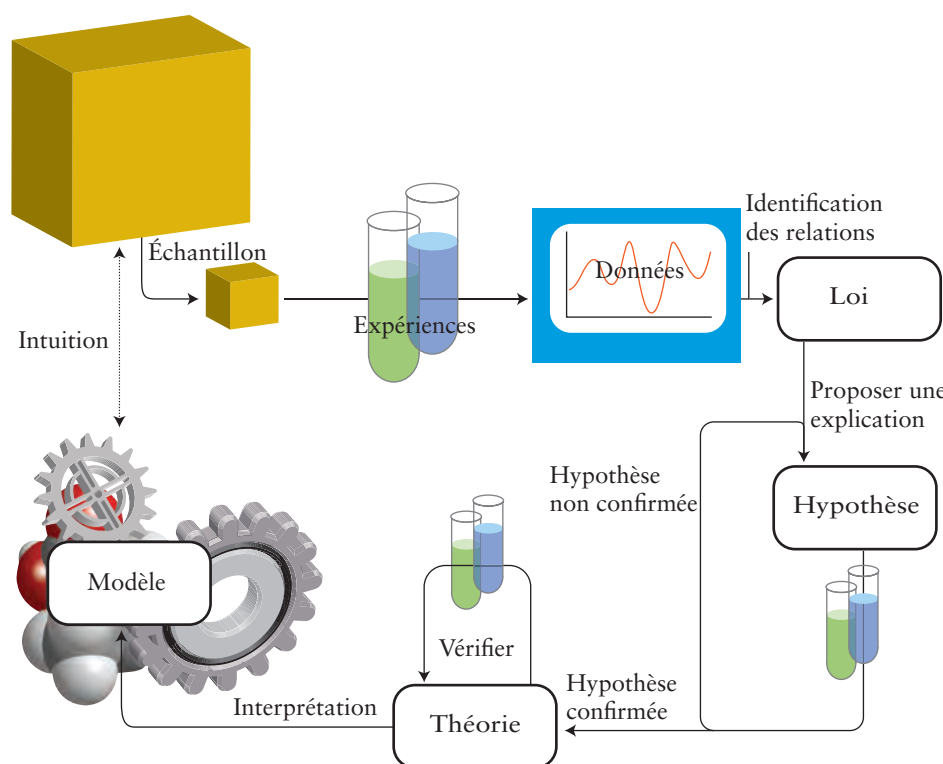


FIGURE 6 Résumé des principales activités qui constituent une version courante de la méthode scientifique. À chaque étape, l'activité capitale est l'expérience et sa comparaison avec les concepts proposés.

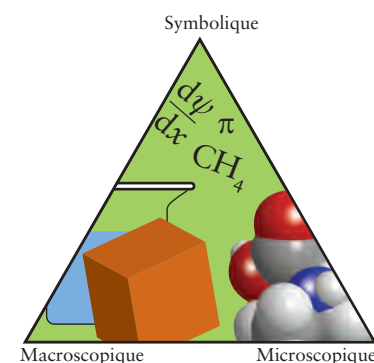


FIGURE 5 Ce triangle illustre les trois modalités de l'enquête scientifique utilisées en chimie : macroscopique, microscopique et symbolique. Nous travaillons parfois plus près de l'un des sommets que des autres, mais il est important de passer d'une démarche à l'autre à l'intérieur du triangle.



FIGURE 7 La recherche scientifique d'aujourd'hui nécessite des équipements complexes et des ordinateurs. Ces scientifiques utilisent un spectromètre gamma portable pour mesurer les niveaux de rayonnement gamma près de Quezon City aux Philippines. (Bullit Marquez/AP photo.)

qualitatif – un concept exprimé par des mots ou par des dessins – est convertie en une forme **quantitative** du même concept exprimé sous forme mathématique. Lorsqu'il a été exprimé quantitativement, on peut utiliser ce concept pour faire des prédictions chiffrées et le soumettre à une confirmation expérimentale rigoureuse. Vous aurez un bon entraînement à l'aspect quantitatif de la chimie en travaillant dans cet ouvrage.

Les scientifiques interprètent couramment une théorie sous forme d'un **modèle**, une version simplifiée de l'objet étudié qu'ils peuvent utiliser pour faire des prédictions. Comme les hypothèses, les théories et les modèles doivent être soumis à l'expérience et révisés si les résultats expérimentaux ne les confirment pas. Notre modèle actuel de l'atome, par exemple, est passé par de nombreuses formulations et révisions successives, de la vision de Dalton d'une sphère solide insécable jusqu'à notre modèle actuel beaucoup plus détaillé, décrit dans le sujet 1. L'un des buts de cet ouvrage consiste à vous montrer comment les chimistes construisent des modèles, comment ils les rendent vérifiables, et comment ils les affinent à la lumière de nouveaux arguments.

Les branches de la chimie

La chimie va bien au-delà des tubes à essais et des béchers. Les nouvelles technologies ont transformé la chimie de façon spectaculaire dans les 50 dernières années, et de nouveaux domaines de recherche sont apparus (**FIG. 7**). Traditionnellement, le champ d'action de la chimie a été organisé en trois branches principales : la **chimie organique**, l'étude des composés du carbone ; la **chimie inorganique**, l'étude de tous les autres éléments et de leurs composés ; et la **chimie physique**, l'étude des principes de la chimie.

De nouveaux domaines d'étude se sont développés parce qu'on a obtenu des informations dans des domaines spécialisés ou parce qu'on a utilisé des techniques particulières. Ce sont la biochimie, la chimie analytique, la chimie théorique, la chimie informatique, l'ingénierie chimique et la chimie biologique. Divers domaines interdisciplinaires de la connaissance, qui s'enracinent dans la chimie, sont également apparus, parmi lesquels la **biologie moléculaire**, l'étude des fondements chimiques et physiques des fonctions biologiques et de la biodiversité ; la **science des matériaux**, l'étude de la structure chimique et de la composition des matériaux ; et la **nanotechnologie**, l'étude de la matière à l'échelle du nanomètre, où l'on peut manipuler des structures constituées d'un petit nombre d'atomes.



Un problème récemment apparu en chimie est celui du **développement durable**, l'utilisation économique et le renouvellement des ressources couplés à la réduction des déchets dangereux et au souci de l'environnement. Cette approche sensible à l'environnement et à notre héritage planétaire est appelée familièrement **chimie verte**. Là où nous pensons qu'il faut attirer votre attention sur ce développement important, nous affichons la petite icône représentée ici.

Toutes les sciences, la médecine et de nombreux domaines d'activité commerciale ont recours à la chimie. Vous pouvez être sûr que, quelle que soit la carrière que vous choisirez dans un domaine scientifique ou technique, vous utiliserez les concepts traités dans cet ouvrage. La chimie est réellement au centre de la science.

Pour maîtriser la chimie

Vous avez peut-être déjà une bonne formation en chimie. Ces pages d'introduction au bord coloré vous fourniront un résumé d'un certain nombre de techniques et de principes fondamentaux. Votre professeur vous dira comment utiliser ces différentes parties pour vous préparer aux thèmes traités dans cet ouvrage.

Si vous n'avez qu'une faible expérience en chimie, ces pages sont aussi pour vous. Elles contiennent un résumé bref, mais systématique, des concepts et des calculs fondamentaux en chimie, que vous devriez connaître avant d'étudier les thèmes de cet ouvrage. Vous pourrez y revenir selon vos besoins. Si vous avez besoin de réviser les mathématiques nécessaires pour la chimie, en particulier l'algèbre et les logarithmes, l'appendice 1 contient un bref résumé des procédures importantes.

A Matière et énergie

Chaque fois que vous touchez, que vous versez ou que vous pesez quelque chose, vous travaillez avec de la matière. Toute la chimie s'occupe des propriétés de la matière, et en particulier de la transformation d'une forme de matière en une autre. Mais qu'est-ce que la matière ? La matière est en fait difficile à définir précisément sans utiliser les concepts avancés de la physique des particules élémentaires, mais une définition simple, et qui fonctionne, consiste à dire que la **matière** est tout ce qui a une masse et qui occupe un espace. Ainsi, l'or, l'eau et la chair sont des formes de matière ; les radiations électromagnétiques (dont la lumière) et la justice n'en sont pas.

Donner un sens précis à des mots courants de notre langage quotidien est l'une des caractéristiques de la science. Dans le langage quotidien, « substance » n'est qu'un autre nom de la matière. Mais en chimie, une **substance** est une *forme pure et unique de la matière*. Ainsi, l'or et l'eau sont des substances distinctes. La chair est un mélange de nombreuses substances différentes et, au sens technique de la chimie, ce n'est pas une « substance ». L'air est de la matière, mais comme c'est un mélange de plusieurs gaz, ce n'est pas, techniquement, une substance.

Les substances, et la matière en général, se présentent sous différentes formes appelées **états de la matière**. Les trois états de la matière les plus courants sont le solide, le liquide et le gaz :

Un **solide** est une forme de la matière qui conserve sa forme et qui ne s'écoule pas.

Un **liquide** est une forme fluide de la matière qui a une surface bien définie et qui prend la forme d'une partie du récipient qui le contient.

Un **gaz** est une forme fluide de la matière qui remplit le récipient qui la contient.

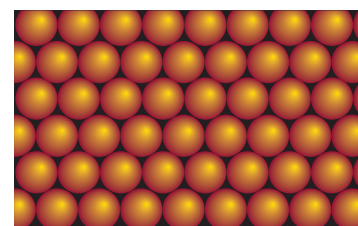
Le terme **vapeur** désigne la forme gazeuse d'une substance qui est normalement solide ou liquide. Par exemple, l'eau peut exister sous forme solide (la glace), liquide, ou gazeuse (vapeur d'eau).

La **FIGURE A.1** montre les dispositions et les mobilités des atomes et des molécules dans ces trois états de la matière. Dans un solide comme le cuivre métallique, les atomes sont empilés de façon compacte ; le solide est rigide parce que les atomes ne peuvent pas se déplacer les uns par rapport aux autres. Cependant, les atomes d'un solide ne sont pas immobiles : ils oscillent autour de leur position moyenne, et cette oscillation devient plus vigoureuse lorsque la température augmente. Les atomes (et les molécules) d'un liquide sont empilés de façon presque aussi compacte que dans un solide, mais ils ont assez d'énergie pour se déplacer les uns par rapport aux autres. Il en résulte qu'un liquide comme l'eau ou le cuivre fondu coule sous l'influence d'une force comme la gravité. Dans un gaz comme l'air (qui est constitué essentiellement d'azote et d'oxygène) et la vapeur d'eau, les molécules sont pratiquement libres les unes par rapport aux autres : elles volent à travers l'espace à une vitesse proche de celle du son, entrent en collision lorsqu'elles se rencontrent et se séparent immédiatement en s'envolant dans une autre direction.

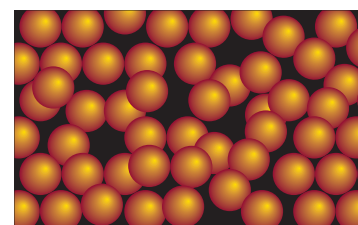
A.1 Symboles et Unités

La chimie s'occupe des **propriétés** de la matière, de ses caractéristiques distinctives. Une **propriété physique** d'une substance est une caractéristique qu'on peut observer ou mesurer sans modifier l'identité de la substance. Par exemple, deux propriétés physiques d'un échantillon d'eau sont sa masse et sa température. Les propriétés physiques comprennent des caractéristiques telles que le point de fusion (la température à laquelle un solide devient liquide), la dureté, la couleur, l'état de la matière (solide, liquide ou gaz) et la masse volumique. Quand une substance subit une **transformation physique**, son identité ne change pas ; seules ses propriétés physiques sont différentes. Par exemple, quand l'eau gèle, la glace solide est toujours de l'eau. Une **propriété chimique** est relative à l'aptitude d'une substance à se transformer en une autre substance. Par exemple, une propriété chimique de l'hydrogène gazeux est son aptitude à réagir avec (à brûler dans) l'oxygène pour donner de l'eau ; une propriété chimique du zinc métallique est sa réaction avec les acides pour donner de l'hydrogène gazeux. Quand une substance subit une **transformation chimique**, elle se transforme en une substance différente, comme la transformation de l'hydrogène en eau.

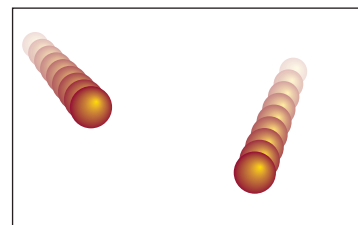
- A.1** Symboles et Unités
- A.2** Exactitude et Précision
- A.3** Force
- A.4** Énergie



(a)



(b)



(c)

FIGURE A.1 Représentation moléculaire des trois états de la matière. Dans chaque cas, les sphères représentent des particules qui peuvent être des atomes, des molécules ou des ions. (a) Dans un solide, les particules sont empilées de façon compacte, mais continuent à osciller. (b) Dans un liquide, les particules sont en contact, mais ont assez d'énergie pour se déplacer les unes par rapport aux autres. (c) Dans un gaz, les particules sont très éloignées les unes des autres, sont presque complètement libres de se déplacer et sont en mouvement aléatoire permanent.

Une grandeur physique mesurable est représentée par une lettre en italique ou inclinée (donc m pour masse, et non m). Le résultat d'une mesure, la « valeur » d'une grandeur physique, est présenté sous forme de multiple d'une **unité** : si une masse est donnée sous la forme de 15 kilogrammes, il faut comprendre 15 fois l'unité « 1 kilogramme ». Comme les scientifiques sont arrivés à un accord international sur les unités à utiliser pour présenter leurs mesures, on peut utiliser leurs résultats avec confiance et chacun peut les vérifier partout dans le monde. Vous trouverez la plupart des symboles utilisés dans ce livre avec leurs unités dans l'appendice 1.

Pour un bon usage : Toutes les unités sont indiquées par des lettres en caractères romains, par exemple m pour mètre et s pour seconde, ce qui les distingue des grandeurs physiques auxquelles elles se rapportent (par exemple l pour la longueur et t pour le temps).

Le **Système International** (SI) est la forme et l'élaboration acceptées par tous du système métrique. Il définit sept **unités de base** en fonction desquelles on peut exprimer toutes les grandeurs physiques. À ce stade, tout ce dont nous avons besoin, c'est :

mètre, m	1 mètre , l'unité de longueur
kilogramme, kg	1 kilogramme , l'unité de masse
seconde, s	1 seconde , l'unité de temps

Toutes les unités sont définies dans l'appendice 1B. Chaque unité peut être modifiée par un préfixe qui représente un multiple de 10 (typiquement 10^3 ou $1/10^3$). L'ensemble complet est donné dans l'appendice 1B ; en voici quelques exemples courants :

Préfixe	Symbole	Facteur	Exemple
kilo-	k	10^3 (1000)	$1\text{ km} = 10^3\text{ m}$ (1 kilomètre)
centi-	c	10^{-2} (1/100 ; 0,01)	$1\text{ cm} = 10^{-2}\text{ m}$ (1 centimètre)
milli-	m	10^{-3} (1/100 ; 0,001)	$1\text{ ms} = 10^{-3}\text{ s}$ (1 milliseconde)
micro-	μ	10^{-6} (1/1 000 000 ; 0,000 001)	$1\text{ }\mu\text{g} = 10^{-6}\text{ g}$ (1 microgramme)
nano-	n	10^{-9} (1/1 000 000 000 ; 0,000 000 001)	$1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ (1 nanomètre)

On peut combiner les unités en **unités dérivées** pour exprimer une grandeur plus compliquée que la masse, la longueur ou le temps. Par exemple le **volume**, V , la quantité d'espace occupée par une substance, est le produit de trois longueurs ; l'unité dérivée pour le volume est donc le (mètre)³, notée m^3 . De même la **masse volumique**, la masse d'un échantillon divisée par son volume, est une unité dérivée exprimée en fonction de l'unité de base de la masse divisée par l'unité dérivée pour le volume – c'est-à-dire le kilogramme/(mètre)³, noté kg/m^3 ou, de façon équivalente, $kg \cdot m^{-3}$.

Pour un bon usage : La convention SI dit qu'une puissance, comme le 3 de cm^3 , se rapporte à l'unité et à son multiple. Il faut donc interpréter cm^3 comme $(cm)^3$ ou 10^{-6} m^3 et *non* comme $c(m)^3$, soit 10^{-2} m^3 .

Il est souvent nécessaire de convertir en unités SI des mesures faites dans un autre système d'unités. Par exemple, pour convertir en centimètres une longueur mesurée en pouces, nous utilisons la relation 1 pouce = 2,54 cm. On peut trouver les relations entre les unités courantes dans le tableau 5 de l'appendice 1B. Nous utilisons ces relations pour construire un **facteur de conversion** de la forme

$$\text{Facteur de conversion} = \frac{\text{unités demandées}}{\text{unités données}}$$

que nous utilisons ensuite ainsi ;

$$\text{Information demandée} = \text{information donnée} \times \text{facteur de conversion}$$

En utilisant un facteur de conversion, nous traitons les unités comme des quantités algébriques : on peut les multiplier ou les annuler de la façon habituelle.

EXEMPLE A.1 Conversion des unités

Supposez que vous soyez dans un magasin – au Canada ou en Europe – où la peinture est vendue en litres. Vous savez que vous avez besoin de 1,7 qt d'une peinture particulière. Quel est le volume en litres ?

PRÉVOIR Un coup d'œil sur le tableau 5 de l'appendice 1B montre que 1 L est un peu plus grand que 1 qt, et vous devriez donc prévoir un volume un peu inférieur à 1,7 L.

PLANIFIER Identifiez la relation entre les deux unités à l'aide du tableau 5 de l'appendice 1B :

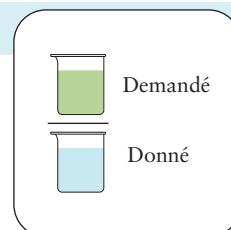
$$1 \text{ qt} = 0,946\,3525 \text{ L}$$

Mettez ensuite en place le facteur de conversion entre les unités données (qt) et les unités demandées (L).

RÉSoudre

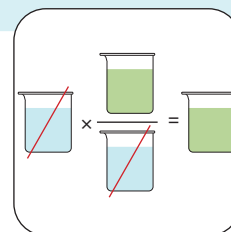
Formez le facteur de conversion avec (unités demandées)/(unités données)

$$\text{Facteur de conversion} = \frac{0,946\,3525 \text{ L}}{1 \text{ qt}}$$



Convertissez la mesure dans les unités demandées.

$$\text{Volume (L)} = (1,7 \text{ qt}) \times \frac{0,946\,3525 \text{ L}}{1 \text{ qt}} = 1,6 \text{ L}$$



ÉVALUER Comme prévu, il nous faut un peu moins de 1,7 L. Nous avons arrondi la réponse à deux chiffres significatifs, comme on l'explique ci-dessous.

Auto-test A.1A Exprimez en centimètres la taille d'une personne de 6,00 ft.

[Réponse : 183 cm]

Auto-test A.1B Exprimez en onces la masse d'un paquet de céréales de 250 g.

Exercices apparentés A.13, A.14, A.31, A.32

Il est souvent nécessaire de convertir une unité qui est élevée à une puissance (y compris les puissances négatives). Dans ces cas-là, on élève à la même puissance le facteur de conversion. Pour convertir une masse volumique de $11\,700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ en grammes par centimètre cube ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), par exemple, nous utilisons les deux relations

$$1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g} \quad 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$$

ainsi :

$$\begin{aligned} d &= (11\,700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}) \times \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \left(\frac{1 \text{ cm}}{10^{-2} \text{ m}} \right)^{-3} \\ &= (11\,700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}) \times \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ cm}^3} \\ &= 11,7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 11,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

Auto-test A.2A Exprimez une masse volumique de $6,5 \text{ g}\cdot\text{mm}^{-3}$ en microgrammes par nanomètre cube ($\mu\text{g}\cdot\text{nm}^{-3}$).

[Réponse : $6,5 \times 10^{-12} \mu\text{g}\cdot\text{nm}^{-3}$]

Auto-test A.2B Exprimez une accélération de $9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ en kilomètres par heure au carré.

Comme on l'a remarqué plus haut, les unités sont traitées comme des grandeurs algébriques et se multiplient et s'annulent exactement comme des nombres. Il en résulte qu'une quantité comme $m = 5 \text{ kg}$ pourrait être notée $m/\text{kg} = 5$ en divisant les deux membres



FIGURE A.2 La masse est une propriété extensive, mais la température est une propriété intensive. Ces deux échantillons d'une solution de sulfate de fer(II) ont été pris dans un même stock bien mélangé : ils ont des masses différentes, mais la même température. (W. H. Freeman photo by Ken Karp.)

Les unités des propriétés physiques et les échelles de température sont étudiées dans l'appendice 1B.

par kg. De même, la réponse pour la conversion de la masse volumique aurait pu être notée $d/(g \cdot cm^{-3}) = 11,7$.

On peut aussi classer les propriétés selon leur rapport à la taille de l'échantillon.

Une **propriété extensive** dépend de la taille (de « l'étendue ») de l'échantillon.

Une **propriété intensive** est indépendante de la taille de l'échantillon.

Plus précisément, si un système est divisé en parties et si on trouve que la propriété du système entier est la somme des valeurs de la propriété dans toutes ses parties, la propriété est extensive. Si ce n'est pas le cas, la propriété est intensive. Le volume est une propriété extensive : 2 kg d'eau occupent deux fois le volume de 1 kg d'eau. La température est une propriété intensive, parce que si nous prenons un échantillon d'une taille quelconque dans un bain d'eau uniforme, nous mesurons la même température (**FIG. A2**). L'importance de cette distinction vient du fait que nous identifions des substances différentes par leurs propriétés intensives. Nous pouvons ainsi reconnaître un échantillon d'eau en notant sa couleur, sa masse volumique ($1,00 g \cdot cm^{-3}$), son point de fusion ($0^\circ C$), son point d'ébullition ($100^\circ C$), et le fait que c'est un liquide.

Certaines propriétés intensives sont le rapport de deux propriétés extensives. Par exemple, la masse volumique mentionnée précédemment est un rapport : la masse volumique d d'un échantillon est le quotient de sa masse m par son volume V :

$$\text{Masse volumique} = \frac{\text{masse}}{\text{volume}}, \text{ soit } d = \frac{m}{V} \quad (1)$$

La masse volumique d'une substance est indépendante de la taille de l'échantillon parce que doubler le volume double également la masse : le rapport de la masse au volume reste le même. La masse volumique est donc une propriété intensive et on peut l'utiliser pour identifier une substance. La plupart des propriétés d'une substance dépendent de son état physique et de conditions telles que la température et la pression. Par exemple, la masse volumique de l'eau à $0^\circ C$ est $1,000 g \cdot cm^{-3}$, mais à $100^\circ C$ elle est $0,958 g \cdot cm^{-3}$. La masse volumique de la glace à $0^\circ C$ est $0,917 g \cdot cm^{-3}$, mais la masse volumique de la vapeur d'eau à $100^\circ C$ sous la pression atmosphérique est presque 2000 fois plus faible, soit $0,597 g \cdot L^{-1}$.

UN PEU DE RÉFLEXION

Quand vous chauffez un gaz à pression constante, il se dilate. La masse volumique du gaz augmente-elle diminue-t-elle ou reste-t-elle la même quand le gaz se dilate ?

Auto-test A.3A La masse volumique du sélénium est $4,79 g \cdot cm^{-3}$. Quelle est la masse de $6,5 cm^3$ de sélénium ?

[Réponse : 31 g]

Auto-test A.3B La masse volumique de l'hélium gazeux à $0^\circ C$ et sous 1,00 atm est $0,17685 g \cdot L^{-1}$. Quel est le volume d'un ballon contenant 10,0 g d'hélium dans les mêmes conditions ?

Les propriétés chimiques impliquent le changement d'identité d'une substance, ce qui n'est pas le cas des propriétés physiques. Les propriétés extensives dépendent de la taille de l'échantillon, ce qui n'est pas le cas des propriétés intensives.

A.2 Exactitude et Précision

Toutes les grandeurs mesurées sont associées à un certain degré d'incertitude ; en science, il est important d'indiquer ce degré d'incertitude nous seulement pour les valeurs que vous présentez, mais aussi pour les résultats des calculs qui utilisent ces valeurs. Notez que dans l'exemple A.1, le résultat de la multiplication de 1,7 par 0,945 3525 est écrit 1,6, et non 1,608 799 25. Le nombre de chiffres indiqués dans le résultat d'un calcul doit refléter le nombre de chiffres des données utilisées, et non la totalité des chiffres fournis par la calculatrice.

Le nombre de **chiffres significatifs** d'une valeur numérique est le nombre des chiffres qui peuvent être justifiés par les données :

Quand vous donnez le résultat d'une multiplication ou d'une division, identifiez le nombre de chiffres de la valeur la moins précise et utilisez ce nombre dans la réponse.

Ainsi, comme la mesure 1,7 qt a deux chiffres significatifs (2 cs) et que 0,946 3525 en a sept (7 cs), le résultat de l'exemple A.1 est limité à 2 cs.

INTERLUDE Enthalpie libre et vie

L'existence des êtres vivants peut sembler au premier abord en contradiction avec le deuxième principe de la thermodynamique. Toute cellule d'un être vivant est organisée à un degré extraordinaire. Des milliers de composés différents, chacun ayant une fonction spécifique à remplir, se déplacent en dansant selon la chorégraphie complexe que nous appelons la vie. Nous sommes des exemples de systèmes à très faible entropie (dans la mesure où nous sommes extrêmement organisés). En considérant l'environnement, nous pouvons expliquer pourquoi les molécules de notre corps forment une structure complexe très organisée plutôt que de la boue, de la vase ou du gaz.

Beaucoup de réactions biologiques, comme la construction des protéines à partir des aminoacides ou la construction de la molécule d'ADN, ne sont pas spontanées et doivent être actionnées par une source d'énergie externe. Cette énergie provient de la lumière solaire et des produits chimiques des aliments qui ont stocké l'énergie solaire (FIG. 1). Quand les aliments sont métabolisés, la réaction exothermique résultante génère une grande quantité d'entropie dans l'environnement, et si la réaction est couplée avec une réaction biochimique qui est non spontanée, la variation d'entropie globale peut être positive et le processus global est alors spontané. En d'autres termes, une réaction qui produit une grande quantité d'entropie peut faire avancer une réaction non spontanée couplée avec elle. En termes d'enthalpie libre, un processus biochimique peut être poussée vers le haut en enthalpie libre par une autre réaction qui va vers le bas. Le fait de rester en vie ressemble beaucoup à l'action d'un poids lourd relié à un autre poids par une corde passant sur une poulie (FIG. 2). Le poids léger ne peut en aucun cas monter en l'air de lui-même. Toutefois, quand il est relié à un poids plus lourd tombant vers le bas de l'autre côté de la poulie, le poids léger peut s'envoler vers le haut.



FIG. 1 On peut voir la preuve de la conversion du dioxyde de carbone et de l'eau en sucres, un processus provoqué par la lumière, par le dégagement de bulles d'oxygène sur les plantes aquatiques comme cette fougère aquatique, *Microsorium pteropus*. (Leroy Laverman)

L'hydrolyse de l'adénosine triphosphate, ATP (1), en adénosine diphosphate, ADP (2), est la réaction la plus utilisée par les organismes biologiques pour se coupler avec des réactions non spontanées et les actionner. La valeur de ΔG° pour l'hydrolyse de 1 mol ATP est environ -30 kJ. Pour restaurer l'ATP à partir de l'ADP, ce qui s'accompagne d'une variation d'enthalpie libre de $+30$ kJ, une molécule d'ADP et un groupement phosphate doivent se lier en se couplant à une autre réaction dont l'enthalpie libre de réaction est plus négative que -30 kJ. C'est l'une des raisons pour lesquelles nous mangeons. Quand nous mangeons un aliment contenant du glucose, nous consommons un carburant. Si nous devions simplement brûler

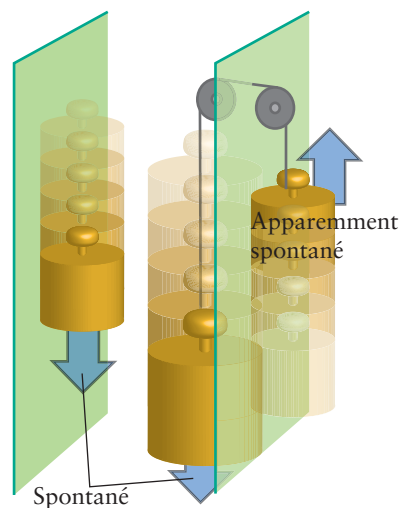
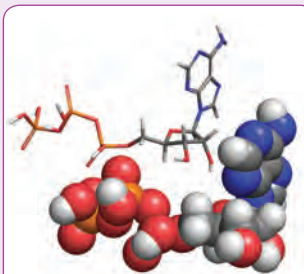


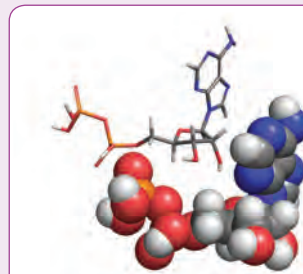
FIG. 2 On peut représenter un processus naturel comme un poids qui tombe (à gauche). Un poids qui monte spontanément serait considéré comme extrêmement inhabituel jusqu'à ce que nous nous rendions compte qu'il fait partie d'un processus naturel global (à droite). La chute naturelle du poids le plus lourd provoque la montée apparemment « non naturelle » du poids le plus petit.

le glucose dans un récipient ouvert, il ne ferait pas d'autre travail que de repousser l'atmosphère et il dégagerait beaucoup de chaleur. Mais dans notre corps, la « combustion » est une version extrêmement contrôlée et sophistiquée de ce phénomène. Dans une telle réaction contrôlée, le travail sans expansion que le processus peut accomplir est de l'ordre de 2500 kJ par mole de molécules de glucose, ce qui suffit à « recharger » environ 80 moles de molécules d'ADP.

Quand les organismes vivants meurent, ils n'ingèrent plus la lumière solaire d'occasion stockée dans les molécules des sucres, des protéines et des graisses. Le sens naturel des transformations devient prédominant et les molécules complexes qui soutiennent la vie commencent à se décomposer. Les organismes vivants sont engagés dans une bataille constante consistant à générer assez d'entropie dans leur environnement pour continuer à construire et à maintenir leurs intérieurs perfectionnés. Dès qu'il cessent de combattre, ils arrêtent de produire de l'entropie externe et leur corps se décompose en boue, en vase et en gaz.



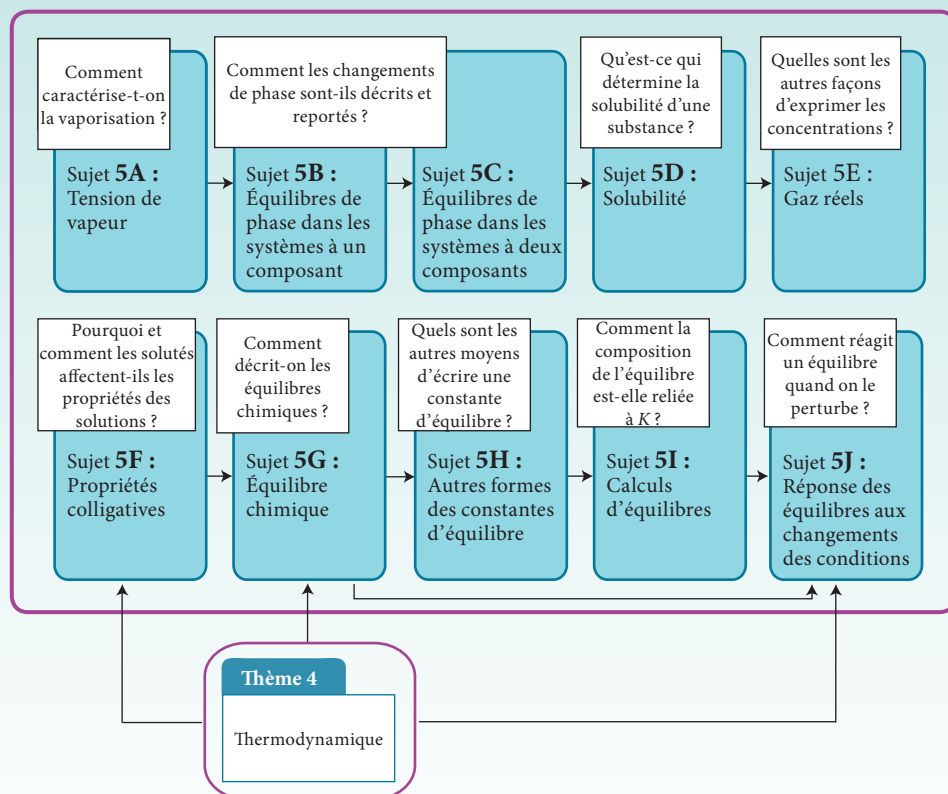
1 Adénosine triphosphate, ATP



2 Adénosine diphosphate, ADP

ÉQUILIBRE

THÈME 5



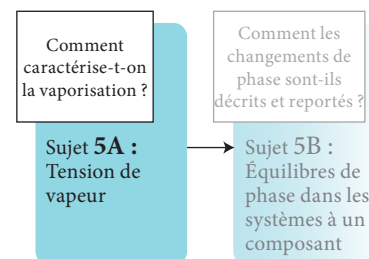
L'un des aspects les plus importants de la chimie est la tendance qu'ont les réactions chimiques à tendre vers l'équilibre. Les équilibres vus en chimie sont dynamiques, ce qui signifie que le processus direct et le processus inverse continuent, mais à la même vitesse, si bien qu'il n'y a pas de changement global. Les équilibres sont donc des conditions vivantes et réactives, et non des états morts et exténués.

Les équilibres étudiés dans ce thème sont aussi bien physiques (entre les différents états physiques, par exemple) que chimiques (comme dans les réactions chimiques). Le **Sujet 5A** présente un type élémentaire d'équilibre physique, celui entre un liquide et sa vapeur. Le **Sujet 5B** généralise l'étude en introduisant les diagrammes de phase, qui résument les conditions dans lesquelles chaque phase d'une substance est la plus stable et les équilibres entre les phases. Comme on peut expliquer de différentes manières les conditions de l'équilibre, les perspectives cinétiques et thermodynamiques de cette étude sont présentées dans des fils parallèles. Le **Sujet 5C** examine les équilibres physiques dans les mélanges de deux composants et présente la loi de Raoult ainsi que quelques détails pratiques sur la distillation. Les aspects thermodynamiques des équilibres de solubilité sont traités dans le **Sujet 5D**. Le **Sujet 5E** introduit la « molalité » et établit sa relation avec la molarité et d'autres mesures de la concentration. Le **Sujet 5F** étudie les « propriétés colligatives », les propriétés d'une solution qui sont influencées par la quantité de soluté, mais pas par sa nature, comme l'osmose. Le **Sujet 5G** déplace l'attention vers les équilibres chimiques, introduit le concept de « constante d'équilibre » et montre dans des fils alternatifs, cinétique et thermodynamique, comment elle apparaît. La constante d'équilibre peut s'exprimer de plusieurs façons décrites dans le **Sujet 5H**, et son importance essentielle dans la description de la composition des mélanges réactionnels à l'équilibre est démontrée dans le **Sujet 5I**.

Finalement, le **Sujet 5J** décrit la façon dont la constante d'équilibre dépend des conditions (avec, ici encore, des fils parallèles sur la cinétique et la thermodynamique) et montre qu'elle est la clé du contrôle des réactions et de la maximisation des rendements.

Sujet 5A Tension de vapeur

- 5A.1 L'origine de la tension de vapeur
- 5A.2 Volatilité et forces intermoléculaires
- 5A.3 Variation de la tension de vapeur avec la température
- 5A.4 Ébullition



Une substance donnée peut exister sous différentes *phases*, ou formes physiques. Les phases d'une substance sont le solide, le liquide et le gaz. Elles comprennent aussi ses différentes formes solides, telles que la phase diamant et la phase graphite du carbone. Dans un seul cas – l'hélium – on connaît l'existence de deux formes liquides. La conversion d'une substance d'une phase à une autre phase, comme la fusion de la glace, la vaporisation de l'eau ou la conversion du graphite en diamant, est appelée **transition de phase**.

5A.1 L'origine de la tension de vapeur

Une expérience simple montre que, dans un récipient fermé, la phase liquide et la phase vapeur d'une substance atteignent un équilibre entre elles. Installez d'abord un baromètre à mercure. Le mercure à l'intérieur du tube descend à une hauteur proportionnelle à la pression atmosphérique extérieure, soit à une hauteur d'environ 76 cm au niveau de la mer. L'espace au-dessus du mercure est pratiquement le vide (la trace de vapeur de mercure présente est si petite qu'on peut l'ignorer). Supposons maintenant que nous ajoutons une minuscule goutte d'eau dans l'espace situé au-dessus du mercure. Toute l'eau ajoutée s'évapore immédiatement et remplit l'espace de vapeur d'eau. Les molécules de cette vapeur poussent vers le bas de quelques millimètres la surface du mercure. La pression exercée par la vapeur – mesurée par la variation de la hauteur du mercure – dépend de la quantité d'eau ajoutée. Mais supposez que vous ajoutiez suffisamment d'eau pour qu'un peu de liquide reste à la surface du mercure. La pression de la vapeur reste alors constante quelle que soit la quantité d'eau liquide présente (**FIG. 5A.1**). Vous pouvez en conclure qu'à une température donnée, tant qu'il y a un peu de liquide, la vapeur exerce une pression caractéristique quelle que soit la quantité d'eau liquide présente. Par exemple, à 20 °C, le mercure descend de 18 mm, donc la pression exercée par la vapeur d'eau est 18 Torr. La pression de la vapeur d'eau est la même, qu'il y ait 0,1 mL ou 1 mL d'eau liquide présente. Cette pression caractéristique est la « tension de vapeur » du liquide à la température de l'expérience (**TABLEAU 5A.1**).

Les liquides dont la tension de vapeur est élevée aux températures ordinaires sont dits **volatils**. Le méthanol est très volatil (tension de vapeur 98 Torr à 20 °C) ; le mercure (1,4 mTorr) ne l'est pas. Les solides exercent également une tension de vapeur, mais leurs tensions de vapeur sont en général beaucoup plus faibles que celles des liquides parce que leurs molécules sont maintenues ensemble plus fermement dans le solide que dans le liquide. Par exemple, même à 1 000 K, la tension de vapeur du fer n'est que de 7×10^{-17} Torr, ce qui est trop peu pour soutenir une colonne de mercure même haute d'un seul atome ! Néanmoins, certains solides à odeur forte, comme le menthol et l'iode, se subliment (se transforment directement en vapeur), et peuvent être détectés par leur odeur. La tension de vapeur de l'iode, par exemple, est de 0,305 Torr à 25 °C.

FIGURE 5A.1 Cet appareil est un baromètre à mercure. Dans le gros plan, la colonne de gauche montre le vide au-dessus de la colonne de mercure et la colonne de droite montre l'effet de l'addition d'une petite quantité d'eau. À l'équilibre, une partie de l'eau s'est évaporée et la tension de vapeur exercée par l'eau sur le mercure a fait diminuer la hauteur de la colonne de mercure. La tension de vapeur est la même quelle que soit la quantité d'eau dans la colonne.

Pourquoi devez-vous savoir cela ? Le processus de vaporisation est l'un des types les plus importants de transition de phase parce qu'il donne des informations sur les forces entre les molécules et qu'on l'utilise pour séparer des substances.

Que devez-vous savoir auparavant ? Les explications de ce sujet suivent deux fils, et celui que vous adopterez dépend de la séquence de votre cours. Pour le fil cinétique, vous devez bien connaître le concept de processus activé (sujet 7D) ; pour le fil thermodynamique, vous devez savoir comment on utilise l'enthalpie libre pour décrire l'équilibre (sujet 4J). Vous devez aussi bien connaître les forces intermoléculaires (sujet 3F).

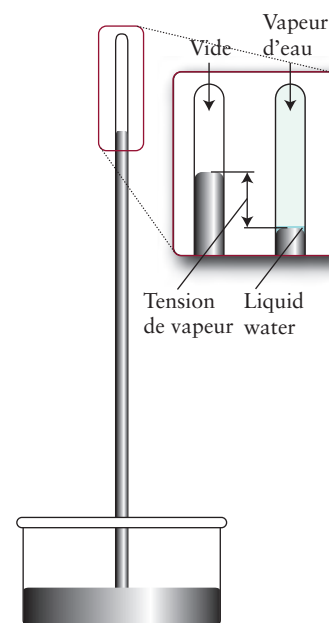
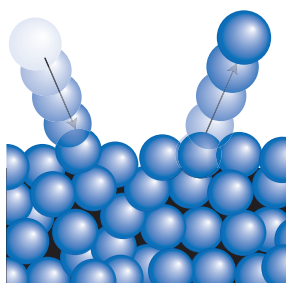


TABLEAU 5A.1 Tensions de vapeur à 25 °C

Substance	Tension de vapeur (Torr)
benzène	94,6
éthanol	58,9
mercure	0,0017
méthanol	122,7
toluène	29,1
eau*	23,8

* Pour des valeurs à d'autres températures, voir le tableau 5A.2

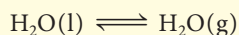
**FIGURE 5A.2** Quand un liquide et sa vapeur sont en équilibre dynamique dans un récipient fermé, la vitesse de condensation est égale à la vitesse d'évaporation.

L'équilibre entre la phase condensée et la phase vapeur peut être décrit de deux façons, à partir de la cinétique ou à partir de la thermodynamique.

Comment l'expliquer...

... par la cinétique ?

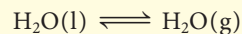
L'interprétation cinétique de l'équilibre est fondée sur la comparaison des vitesses en compétition, ici la vitesse d'évaporation et la vitesse de condensation. La vapeur se forme quand des molécules quittent la surface du liquide par évaporation. Toutefois, à mesure que le nombre de molécules dans la vapeur augmente, un plus grand nombre d'entre elles sont susceptibles de se condenser, c'est-à-dire de frapper la surface du liquide, de s'y coller et de faire à nouveau partie du liquide. Finalement, la vitesse du retour des molécules au liquide devient égale à leur vitesse de départ (**FIG. 5A.2**). La vapeur se condense alors aussi vite que le liquide se vaporise, et l'équilibre est donc dynamique dans la mesure où les processus direct et inverse se déroulent toujours, mais leurs vitesses sont maintenant égales. L'équilibre dynamique entre l'eau liquide et sa vapeur s'écrit



Chaque fois que le symbole $\rightleftharpoons$ apparaît, il signifie que les espèces de part et d'autre de ce symbole sont en équilibre dynamique. En gardant à l'esprit cette description, la **tension de vapeur** d'un liquide (ou d'un solide) peut être définie comme la pression exercée par sa vapeur quand la vapeur et le liquide (ou le solide) sont en équilibre dynamique l'un avec l'autre.

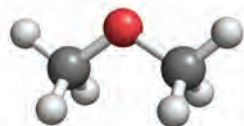
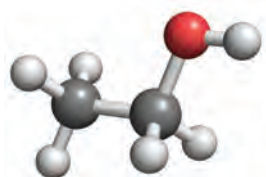
... par la thermodynamique ?

dans l'interprétation thermodynamique de l'équilibre, la phase condensée et la phase vapeur d'une substance sont en équilibre, noté



quand il n'y a pas de variation de l'enthalpie libre, $\Delta G = 0$ pour le processus de transition de phase. En bref, ni le processus direct, ni le processus inverse ne sont spontanés à l'équilibre. La **tension de vapeur** d'un liquide (ou d'un solide) est la pression exercée par sa vapeur quand la vapeur et le liquide (ou le solide) sont en équilibre l'un avec l'autre.

La tension de vapeur d'une substance est la pression exercée par sa vapeur lorsque celle-ci est en équilibre dynamique avec la phase condensée. À l'équilibre, la vitesse de vaporisation est égale à la vitesse de condensation et ni la vaporisation, ni la condensation ne sont spontanées.

1 Éther diméthyle, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 2 Éthanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

5A.2 Volatilité et forces intermoléculaires

On peut s'attendre à une tension de vapeur élevée quand les molécules d'un liquide ne sont liées les unes aux autres que par de faibles forces intermoléculaires, et une faible tension de vapeur quand les forces intermoléculaires sont fortes. Vous devriez donc prévoir que les composés capables de former des liaisons hydrogène (qui sont plus fortes que les autres types d'interactions intermoléculaires) sont moins volatils que d'autres composés de masse moléculaire similaire qui sont incapables de former des liaisons hydrogène.

On peut voir l'influence des liaisons hydrogène en comparant l'éther diméthyle (1) et l'éthanol (2), qui ont la même formule moléculaire $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Comme ces deux composés ont le même nombre d'électrons, on peut penser qu'ils ont des interactions de London similaires et donc des tensions de vapeur similaires. Mais la molécule d'éthanol possède un groupement —OH et peut former une liaison hydrogène avec une autre molécule d'éthanol. Les molécules d'éther ne peuvent pas se lier par liaison hydrogène parce

que tous leurs atomes d'hydrogène sont liés à des atomes de carbone et que la liaison C—H n'est pas très polaire. La tension de vapeur de l'éthanol à 295 K est 6,6 kPa, alors que celle de l'éther diméthylque est 538 kPa. À cause de cette différence, l'éthanol est un liquide à température et pression ambiantes alors que l'éther diméthylque est un gaz.

UN PEU DE RÉFLEXION

Pourquoi la tension de vapeur du mercure est-elle si faible à température ambiante ?

Auto-test 5A.1A Lequel de ces composés a, à votre avis, la tension de vapeur la plus élevée à température ambiante : le tétrabromométhane, CBr_4 , ou le tétrachlorométhane, CCl_4 ? Donnez vos raisons.

[Réponse : CCl_4 ; forces de London plus faibles]

Auto-test 5A.1B Lequel de ces composés a, à votre avis, la tension de vapeur la plus élevée à 25 °C : CH_3CHO ou $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$?

On prévoit que la tension de vapeur d'un liquide à une température donnée sera faible et que son enthalpie de vaporisation sera élevée si les forces agissant entre ses molécules sont fortes.

Tableau 5A.2 Tension de vapeur de l'eau

Température (°C)	Tension de vapeur (Torr)
0	4,58
10	9,21
20	17,54
21	18,63
22	19,83
23	21,07
24	22,38
25	23,76
30	31,83
37*	47,08
40	55,34
60	149,44
80	355,26
100	760,00

* Température du corps humain

5A.3 Variation de la tension de vapeur avec la température

La tension de vapeur d'un liquide dépend de l'aptitude des molécules d'un liquide à échapper aux forces qui les maintiennent ensemble. Pour surmonter ces attractions, il y a plus d'énergie disponible aux températures élevées qu'à basse température, et nous pouvons donc prévoir que la tension de vapeur d'un liquide augmentera avec la température. Le **TABLEAU 5A.2** montre comment la tension de vapeur de l'eau dépend de la température et la **FIG. 5A.3** montre comment la tension de vapeur de plusieurs liquides s'élève lorsque la température augmente.

On peut utiliser les arguments cinétiques du thème 7 ou les relations thermodynamiques du thème 4 pour trouver une expression de la façon dont la tension de vapeur dépend de la température.

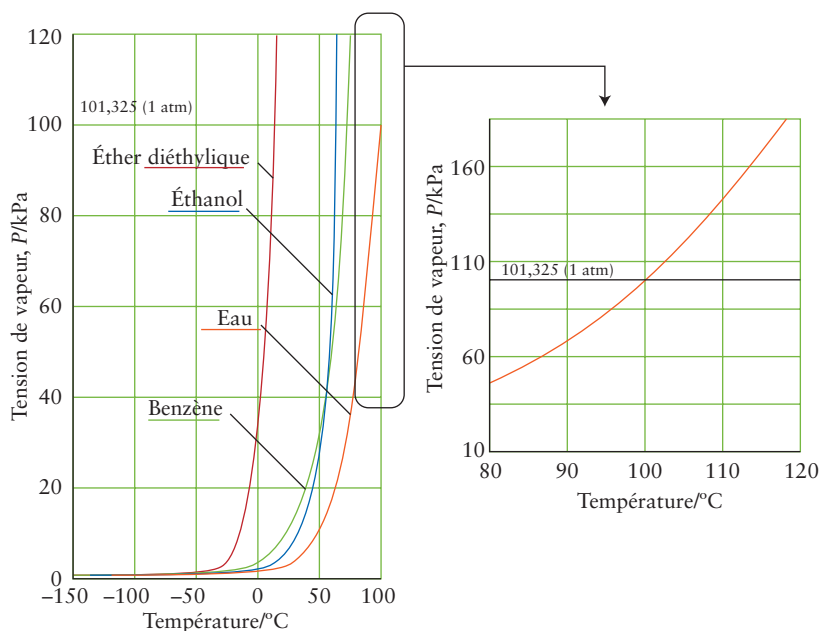


FIGURE 5A.3 Les tensions de vapeur des liquides augmentent rapidement avec la température, comme on le voit ici pour l'éther diéthylique (en rouge), l'éthanol (en bleu), le benzène (en vert) et l'eau (en orange). Le point d'ébullition normal est la température à laquelle la tension de vapeur est 1 atm (101,325 kPa). Remarquez que la courbe de l'éthanol, qui a une enthalpie de vaporisation plus élevée que le benzène, a une pente plus forte que celle du benzène, comme le prévoit l'équation de Clausius-Clapeyron. Le diagramme de droite montre avec plus de détails la tension de vapeur de l'eau au voisinage de son point d'ébullition normal.

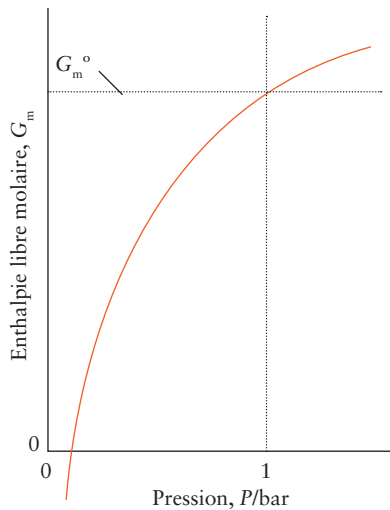


FIGURE 5A.4 Variation de l'enthalpie libre molaire d'un gaz parfait en fonction de la pression. L'enthalpie libre a sa valeur standard lorsque la pression du gaz est 1 bar. La valeur de l'enthalpie libre tend vers moins l'infini lorsque la pression tend vers zéro.

... avec la cinétique ?

L'évasion d'une molécule du liquide est un processus activé dans le sens décrit dans le sujet 7D en connexion avec l'influence de la température sur les vitesses des réactions chimiques. Comme cette dépendance, la vitesse d'évasion dépend de la température absolue selon l'équation d'Arrhénius :

$$\text{Vitesse d'évasion} = Ae^{-E_a/RT}$$

où E_a est l'énergie (molaire) nécessaire pour faire passer les molécules du liquide à la vapeur, et où A est une constante. On n'introduit qu'une faible erreur en posant $E_a = \Delta H_{\text{vap}}^\circ$, l'enthalpie standard de vaporisation.

La vitesse du retour des molécules au liquide est proportionnelle à la vitesse à laquelle elles frappent la surface, qui est elle-même proportionnelle à la pression P de la vapeur :

$$\text{Vitesse de retour} = BP$$

où B est une autre constante. À l'équilibre, les vitesses d'évasion et de retour sont égales et P est la tension de vapeur. Par conséquent

$$BP = Ae^{-\Delta H_{\text{vap}}^\circ/RT}$$

Si P_1 est la tension de vapeur quand la température est T_1 et P_2 sa valeur à T_2 , on a

$$\frac{BP_2}{BP_1} = \frac{Ae^{-\Delta H_{\text{vap}}^\circ/RT_2}}{Ae^{-\Delta H_{\text{vap}}^\circ/RT_1}}$$

Après avoir annulé les B bleus à gauche et les A bleus à droite,

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{e^{-\Delta H_{\text{vap}}^\circ/RT_2}}{e^{-\Delta H_{\text{vap}}^\circ/RT_1}}$$

$$\text{utilisez } e^x/e^y = e^{x-y} \\ = e^{-(\Delta H_{\text{vap}}^\circ/R)(1/T_2 - 1/T_1)}$$

Par conséquent, en prenant les logarithmes et en utilisant $\ln e^x = x$,

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Comment faire ...

... avec la thermodynamique ?

Pour un gaz parfait à la pression P

$$G_m(g, P) = G_m^\circ(g) + RT \ln(P/P^\circ)$$

où P° est la pression standard (1 bar) et G_m° l'enthalpie libre molaire standard du gaz (sa valeur à 1 bar), **FIG. 5A.4**. Comme l'enthalpie libre d'un liquide est presque indépendante de la pression, $G_m(l, P) = G_m(l)$. L'enthalpie libre de vaporisation quand un fluide se vaporise sous la pression P est

$$\Delta G_{\text{vap}} = \overbrace{G_m^\circ(g) + RT \ln(P/P^\circ)}^{G_m^\circ(g)} - \overbrace{G_m^\circ(l)}^{G_m^\circ(l)} \\ = \{G_m^\circ(g) + RT \ln(P/P^\circ)\} - G_m^\circ(l)$$

Par conséquent

$$\Delta G_{\text{vap}} = \overbrace{G_m^\circ(g) - G_m^\circ(l)}^{\Delta G_{\text{vap}}^\circ} + RT \ln(P/P^\circ) \\ = \Delta G_{\text{vap}}^\circ + RT \ln(P/P^\circ)$$

À l'équilibre, P est la tension de vapeur et $\Delta G_{\text{vap}} = 0$, donc

$$0 = \Delta G_{\text{vap}}^\circ + RT \ln(P/P^\circ)$$

Il en résulte que

$$\ln(P/P^\circ) = -\frac{\Delta G_{\text{vap}}^\circ}{RT}$$

Écrivez maintenant $\Delta G_{\text{vap}}^\circ = \Delta H_{\text{vap}}^\circ - T\Delta S_{\text{vap}}^\circ$, ce qui donne

$$\ln(P/P^\circ) = -\frac{\Delta G_{\text{vap}}^\circ}{RT} = -\left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ - T\Delta S_{\text{vap}}^\circ}{RT} \right) \\ = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{vap}}^\circ}{R}$$

Il en résulte que les tensions de vapeur P_1 et P_2 aux deux températures T_1 et T_2 sont reliées par

$$\ln \left(\frac{P_2}{P^\circ} \right) - \ln \left(\frac{P_1}{P^\circ} \right) = \left(-\frac{\overbrace{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}^{\ln(P_2/P^\circ)}}{RT_2} + \frac{\overbrace{\Delta S_{\text{vap}}^\circ}^{\ln(P_2/P^\circ)}}{R} \right) \\ - \left(-\frac{\overbrace{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}^{\ln(P_1/P^\circ)}}{RT_1} + \frac{\overbrace{\Delta S_{\text{vap}}^\circ}^{\ln(P_1/P^\circ)}}{R} \right) \\ = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

(Les termes en bleu s'annulent). Enfin, utilisez la relation $\ln x - \ln y = \ln(x/y)$ pour écrire le membre de gauche de cette expression sous la forme $\ln(P_2/P^\circ) - \ln(P_1/P^\circ) = \ln(P_2/P_1)$ et obtenir ainsi

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Atkins | Jones | Laverman

Principes de chimie

Un cours complet de chimie de premier cycle

Principes de chimie est un ouvrage de référence en chimie générale destiné aux étudiants de premier cycle scientifique universitaire. Il leur permet de construire et d'approfondir une vraie compétence en chimie grâce à un cheminement logique qui part de l'atome pour arriver aux molécules les plus complexes.

Nouvelle organisation

La nouvelle organisation de l'ouvrage en petits sujets répartis en 11 thèmes principaux permet une grande souplesse dans la lecture et dans l'assimilation des connaissances. De nombreuses aides pédagogiques, sous la forme de problèmes résolus, d'auto-tests, de boîtes à outils, et d'exercices guident l'étudiant.

Nouveautés de la 4^e édition

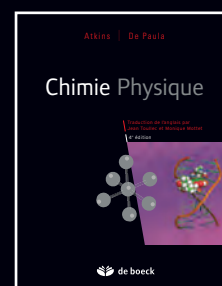
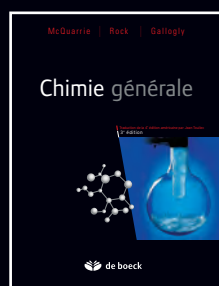
- Cinq nouveaux interludes qui décrivent un certain nombre d'applications contemporaines de la chimie et montrent comment la chimie est utilisée dans divers contextes modernes.
- Des exercices spécifiques à un sujet et à un thème donnent aux étudiants l'occasion de s'exercer avec des problèmes et des exercices qui incluent et combinent des concepts du thème entier.
- Tout le graphisme a été redessiné ou rafraîchi pour cette édition en utilisant une nouvelle palette de couleurs plus éclatantes.
- De nombreuses photographies ont été remplacées par des images plus évocatrices et plus pertinentes.

Traduction de la 7^e édition américaine

André Pousse est Maître de conférences à l'Université de Strasbourg I

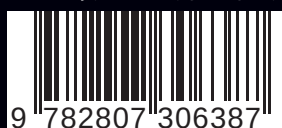
- Référence internationale en chimie générale
- Illustration de la matière par des exemples, des auto-tests et des mises en pratique
- Nombreux outils pédagogiques
- Nombreux exercices à la fin du chapitre

Chez le même éditeur



deboeck
SUPÉRIEUR

ISBN : 978-2-8073-0638-7



<http://noto.deboecksuperieur.com> : la version numérique de votre ouvrage

- 24h/24, 7 jours/7
- Offline ou online, enregistrement synchronisé
- Sur PC et tablette
- Personnalisation et partage