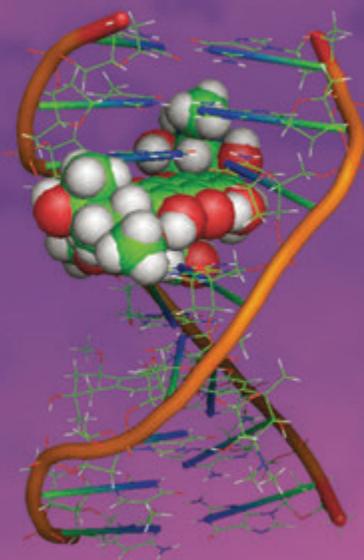


Atkins | De Paula

Chimie Physique

Traduction de l'anglais par
Jean Toullec et Monique Mottet

4^e édition



de boeck

Relations utiles

Δ 298,15 K	
RT	2,4790 kJ · mol ⁻¹
RT/F	25,693 mV
$RT \ln 10/F$	59,160 mV
kT/hc	207,226 cm ⁻¹
kT/e	25,693 meV
V_m°	$2,4790 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24,790 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Unités importantes

1 N	1 kg · m · s ⁻²	1 J	1 kg · m ² · s ⁻²
1 Pa	1 kg · m ⁻¹ · s ⁻²	1 W	1 J · s ⁻¹
1 V	1 J · C ⁻¹	1 A	1 C · s ⁻¹
1 T	1 kg · s ⁻² · A ⁻¹	1 P	10 ⁻¹ kg · m ⁻¹ · s ⁻¹
1 S	1 Ω ⁻¹ = 1 A · V ⁻¹		

Facteurs de conservation des unités

$\theta/^\circ\text{C} = T/\text{K} - 273,15^*$	
1 eV	1,602 18 × 10 ⁻¹⁹ J
	96,485 kJ · mol ⁻¹
	8 065,5 cm ⁻¹
1 cal	4,184* J
1 atm	101,325* kPa
	760* Torr
1 cm ⁻¹	1,9864 × 10 ⁻²³ J
1 D	3,335 64 × 10 ⁻³⁰ C · m
1 Å	10 ⁻¹⁰ m*
	(* Valeurs exactes)

Relations mathématiques

$\pi = 3,141\ 592\ 653\ 59 \dots$
 $e = 2,718\ 281\ 828\ 46 \dots$

Logarithmes et exponentielles

$\ln x + \ln y + \dots = \ln xy \dots$
 $\ln x - \ln y = \ln (x/y)$
 $a \ln x = \ln x^a$
 $\ln x = (\ln 10) \log x = (2,302\ 585 \dots) \log x$
 $e^x e^y e^z \dots = e^{x+y+z+\dots}$
 $e^x/e^y \dots = e^{x-y}$
 $(e^x)^a = e^{ax}$
 $e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$

Préfixes

z	a	f	p	n	μ	m	c	d	da	k	M	G	T	P
zepto	atto	femto	pico	nano	micro	milli	centi	déci	déca	kilo	méga	giga	téra	péta
10 ⁻²¹	10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹²	10 ⁻⁹	10 ⁻⁶	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ¹	10 ³	10 ⁶	10 ⁹	10 ¹²	10 ¹⁵

Développement de Taylor

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f}{dx^n} \right)_a (x-a)^n$$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

$$\ln x = (x-1) - \frac{1}{2}(x-1)^2 + \frac{1}{3}(x-1)^3 - \frac{1}{4}(x-1)^4 + \dots$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \dots$$

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - \dots$$

Dérivées

$$d(f+g) = df + dg$$

$$d(fg) = f dg + g df$$

$$d \frac{f}{g} = \frac{1}{g} df - \frac{f}{g^2} dg$$

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dg} \frac{dg}{dt}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = -1$$

$$(\partial y / \partial x)_z = 1 / (\partial x / \partial y)_z$$

$$\frac{dx^n}{dx} = nx^{n-1}$$

$$\frac{d}{dx} e^{ax} = ae^{ax}$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$

Intégrales

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + \text{constante}$$

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x + \text{constante}$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\int \sin^2 ax dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \sin 2ax + \text{constante}$$

$$\int \sin ax \sin bx dx = \frac{\sin(a-b)x}{2(a-b)} - \frac{\sin(a+b)x}{2(a+b)} + \text{constante}$$

si $a^2 \neq b^2$

$$\text{erf } z = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

$$\text{erfc } z = 1 - \text{erf } z$$

Chimie physique

Chez le même éditeur

ATKINS P.W. et JONES L., Principes de chimie, 2^e édition

ATKINS P.W., Au cœur des réactions chimiques

ATKINS P.W., Les 4 grands principes qui régissent l'univers

BLIEFERT C., PERRAUD R., Chimie de l'environnement. Air, eau, sol, déchets, 2^e édition

CLAYDEN J., GREEVES N., WARREN S., WOTHERS P., Chimie organique

MCQUARRIE D.A., GALLOGLY E.B., ROCK P.A., Chimie générale, 3^e éd.

MURRAY R.K., BENDER D.A., BOTHAM K.H., KENNELLY P.J., RODWELL V.W., WEIL A., Biochimie de Harper, 5^e édition

SHRIVER D.F., ATKINS P.W., Chimie inorganique

SILVERSTEIN R.M., WEBSTER F.X., KIEMLE D.J., Identification spectroscopique de composés organiques, 2^e édition

VOLLHARDT P.C.K., SCHORE N.E., Traité de chimie organique, 5^e édition

Peter Atkins | Julio De Paula

Chimie physique

4^e édition

Traduction de la 9^e édition anglaise par Jean Toullec et Monique Mottet

Ouvrage original

Physical Chemistry 9th was originally published in English in 2010. This translation is published by arrangement with Oxford University Press.

© Peter Atkins and Julio de Paula 2010

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

© De Boeck Supérieur s.a., 2013
Rue des Minimes, 39 B-1000 Bruxelles

4^e édition

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: juin 2013
Bibliothèque royale de Belgique, Bruxelles: 2013/0074/176

ISBN 978-2-8041-6651-9

Préface des auteurs

Comme nous en avons maintenant l'habitude, nous avons profité de cette nouvelle édition pour revoir profondément, sans rallonger l'ouvrage, le contenu et la présentation de ce traité de *Chimie physique*, tout en lui conservant ses atouts d'attractivité et d'accessibilité par les étudiants. Le lecteur doit bien garder à l'esprit que la taille de l'ouvrage est due pour une large part à l'importance du matériel pédagogique que nous y avons inclus (tels que les *Exemples traités*, les *Arbres de filiation des équations* et les *Listes des équations clés*), et non uniquement à l'abondance des informations apportées.

L'ouvrage est cette fois encore divisé en trois parties, mais l'organisation matérielle entre les chapitres et le contenu de chacun ont été profondément modifiés. Nous avons continué à réduire progressivement la part de la thermodynamique classique en regroupant plusieurs des chapitres de la première partie (*L'équilibre physico-chimique*), en considérant qu'une partie de ce qui y était traité se trouve maintenant dans les cours élémentaires de chimie. Par exemple, les diagrammes de phases ne sont plus examinés séparément dans un seul chapitre, mais le contenu de celui-ci est réparti entre le chapitre 4 (*Changements d'état physique des corps purs*) et le chapitre 5 (*Les mélanges simples*). De nouveaux *Prolongements* soulignent l'application des principes de la thermodynamique dans le domaine des sciences des matériaux, un domaine dont l'importance pour les chimistes tend à s'accroître.

Dans la deuxième partie (*Structure*), les chapitres ont été rénovés en introduisant une étude des avancées récentes dans le domaine des matériaux (dont les nanomatériaux) et en spectroscopie. Nous avons apporté une plus grande attention à la chimie informatique et accru l'importance de ce domaine dans le chapitre 10.

La troisième partie a perdu certains des chapitres consacrés à la cinétique des réactions complexes et aux phénomènes de surface, mais leur contenu — que nous considérons de la plus haute importance dans la chimie contemporaine — a été conservé. Pour rendre ce contenu plus accessible pédagogiquement, la description de la polymérisation, de la photochimie et des réactions catalysées par des enzymes ou à la surfaces des solides est maintenant incluse dans les chapitre 21 (*Vitesse des réactions chimiques*) et 22 (*Dynamique des réactions*) — déjà familiers aux lecteurs des éditions précédentes — et dans un nouveau chapitre, le chapitre 23, intitulé *Catalyse*.

Nous avons supprimé les *Annexes* des éditions précédentes. Le contenu de l'ancienne annexe relative aux rappels de mathématiques est maintenant réparti dans tout le texte sous la forme de *Bases mathématiques*, qui permettent de revoir et d'approfondir la connaissance des techniques mathématiques dont nous avons partout besoin. Les rappels de chimie élémentaire et de physique que nous avons introduits dans les anciennes annexes sont maintenant au centre d'un nouveau chapitre d'introduction nommé *Fondamentaux* qui précède le premier chapitre. Certains points particuliers sont aussi développés dans des *Brèves remarques* et dans des sections d'*Informations complémentaires* à la fin de certains chapitres. En les sortant d'un contexte d'annexes, et en choisissant une présentation plus complète, nous pensons que ces renseignements ont plus de chances d'être lus et utilisés.

Avec à l'esprit la controverse qui anime la communauté des enseignants de chimie physique, entre ceux qui préconisent de débiter un enseignement de chimie physique par la chimie quantique et ceux qui préfèrent traiter en premier lieu de la thermodynamique, nous avons tenu à garder une organisation flexible. Un objectif primordial dans cette révision a donc été de rendre possible le traitement des différents domaines selon des séquences différentes, et à la fin de cette préface, nous suggérons cette fois encore deux parcours pédagogiques différents. Pour ceux qui ont besoin d'une approche plus poussée partant de la mécanique quantique, nous attirons leur attention sur notre ouvrage (écrit en collaboration avec Ron Friedman) intitulé *Quanta, Matter and Change* qui recouvre un contenu assez voisin, avec un style analogue, mais qui, par suite d'une approche différente, adopte une philosophie différente.

Comme nous l'avons exprimé dans les éditions précédentes, le niveau de connaissance des étudiants en mathématique est au centre de nos préoccupations, et, cela restant

d'actualité, nous avons développé d'autres stratégies pour montrer le rôle essentiel des mathématiques en chimie physique et pour les rendre accessibles. En plus de l'association des *Bases mathématiques* avec certains chapitres, nous continuons à apporter l'aide maximum possible au développement des équations, à leur justification et au détail des étapes de calcul. Nous avons toujours gardé à l'esprit le fait que les étudiants ont à se surpasser pour résoudre leurs difficultés en mathématiques et nous avons en conséquence essayé de leur apporter une aide de tous les instants.

Nous sommes bien sûr conscients du développement important des moyens informatiques, et nous avons porté, tout spécialement dans cette édition, un effort particulier pour encourager les étudiants à utiliser les *Graphiques animés* du site sur la toile de l'ouvrage. Pour cela, chaque fois que nous faisons appel à l'un de ces graphiques (signalés au moyen d'un pictogramme), nous avons inclus un *Travail interactif* dans la légende de la figure, afin de suggérer qu'il vous est utile d'examiner les conséquences qui interviennent dans ce graphique quand on apporte des changements quant aux paramètres adoptés.

De nombreuses modifications ont été apportées pour rendre l'ouvrage plus utile, plus clair et les sujets traités plus attrayants. Par exemple, nous avons modifié pratiquement toutes les 1000 illustrations du texte. La *Liste des équations clés* à la fin de chaque chapitre est le résultat d'une sélection rigoureuse des équations les plus importantes parmi le grand nombre d'entre elles qui apparaissent dans l'exposé. Une autre innovation dans cette nouvelle édition est l'incorporation des *Arbres de filiation des équations* afin de choisir l'expression appropriée et de retrouver son origine.

Par dessus tout, nous avons utilisé l'opportunité de « rafraîchir » la totalité de l'ouvrage, de le rendre plus flexible quant à son emploi, d'intégrer de nouvelles applications et d'encourager l'emploi des ressources informatiques disponibles.

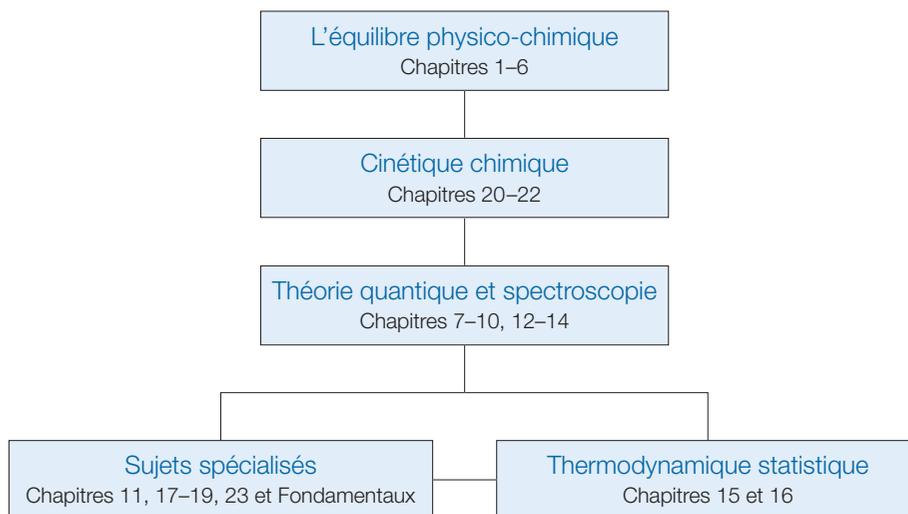
Oxford

P.W.A.

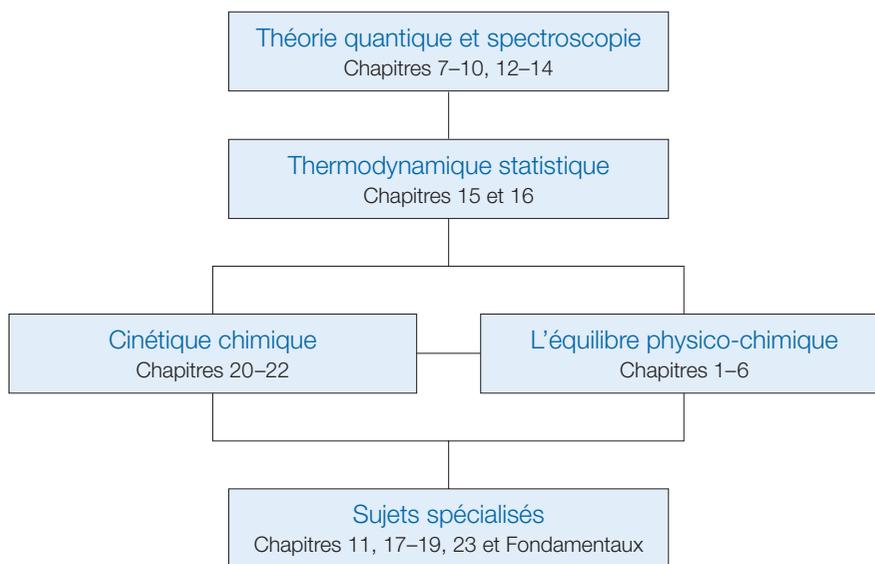
Portland

J. de P.

Approche traditionnelle



Approche moléculaire



Avant-propos à l'édition française

Cet ouvrage est la quatrième traduction aux éditions De Boeck Supérieur de *Chimie physique* (*Atkins' physical chemistry*) de Peter Atkins et (depuis la 6^e édition) de Julio de Paula. Il incorpore les remaniements et les nouveautés de la 9^e édition en langue anglaise.

Le *Chimie physique* de Atkins est un ouvrage fondamental qui, depuis sa première édition en 1978, a exercé une influence prépondérante sur le développement et l'enseignement de la chimie physique dans le monde. Par une présentation originale fondée, d'une part, sur l'explication raisonnée des phénomènes physiques de la matière, aussi dégagée que possible des développements mathématiques, et, d'autre part, sur les liens qui mettent la chimie physique en amont des autres disciplines plus spécialisées de la chimie, de la biochimie, des sciences de l'environnement, etc., l'œuvre de Peter Atkins et de Julio de Paula s'est avérée essentielle au cours de ces dernières années comme ouvrage d'accompagnement des cours des cursus de chimie et comme traité général donnant à tous les scientifiques une vue complète et précise de la chimie physique, science ardue mais primordiale. Cette nouvelle édition du *Atkins' physical chemistry* découle d'un remaniement assez profond du contenu des précédentes. On peut signaler en particulier une réduction du nombre de chapitres traitant de la thermodynamique classique et l'existence d'un nouveau chapitre intitulé « catalyse ». Un progrès important réside dans l'incorporation de textes intercalaires, très clairs, intitulés *Bases mathématiques* qui s'avèreront particulièrement utiles aux étudiants pour bien comprendre le développement des équations. Les auteurs sont conscients qu'une bonne connaissance des outils mathématiques permet d'éviter bien des difficultés. Nous avons retrouvé dans ces *Bases mathématiques* remarquables l'esprit de concision et de synthèse qui caractérise les auteurs.

Au début des années 2000, Peter Atkins était président-fondateur du *Committee on Chemical Education (CCE)* de l'Union internationale de Chimie Pure et Appliquée, UICPA (*IUPAC*, pour *International Union of Pure and Applied Chemistry*), organisme international de normalisation du vocabulaire et des pratiques de la chimie. À ce titre, il a contribué à doter cette discipline scientifique d'un langage précis et reconnu par tous. Ce vocabulaire essentiellement conforme aux recommandations internationales se retrouve dans *Atkins' Physical Chemistry*.

Cette nouvelle traduction française a permis de revoir en profondeur, et en totalité, le texte français des éditions précédentes, même lorsque le texte anglais reprend pour l'essentiel celui des autres éditions. On s'est efforcé d'utiliser les termes en accord à la fois avec les recommandations de l'UICPA et celles du Bureau international des poids et mesures (BIPM). À cet égard, il convient de noter que deux documents importants, relatifs au vocabulaire de la chimie et au système international d'unités, ont été publiés ces dernières années ; il s'agit, d'une part, de la 8^e édition de la brochure publiée par le BIPM, *Le Système international d'unités (SI)* et, d'autre part, de la 3^e édition en anglais du manuel des recommandations de l'UICPA pour la Chimie physique, intitulé *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, par la *Physical Chemistry Division* (novembre 2007) (*GreenBook*). Ces recommandations récentes ont fait apparaître un certain nombre de changements dans le vocabulaire internationalement recommandé ; ceux-ci ont été incorporés le mieux possible dans cette traduction.

Dans le même contexte, on doit mentionner la sortie récente (décembre 2012) de l'adaptation française du *Green Book*, intitulée *Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique* que j'ai publiée dans le cadre du projet IUPAC 2008-007-3-100 avec Monique Mottet, Françoise Rouquérol et Roberto Marquardt, ce dernier étant notamment l'un des auteurs de la version originale du *Green Book*. Ce travail de traduction des recommandations de l'UICPA aux éditions De Boeck nous a amenés à une profonde réflexion sur l'adaptation en français du vocabulaire anglophone de la chimie, et il a été tiré profit de ce travail pour modifier sensiblement le vocabulaire utilisé dans le présent ouvrage par rapport à celui de la 3^e édition. Ont été notamment incorporées les recommandations de l'UICPA dans le domaine de l'électrochimie. En particulier, le terme « force électromotrice », à présent prohibé, a été éliminé et remplacé par celui de « tension de cellule ».

De manière générale l'ouvrage de Peter Atkins et de Julio de Paula est conforme au vocabulaire recommandé par l'UICPA dans ses différents textes. On doit toutefois signaler au lecteur quelques différences qui ont été conservées par fidélité au vocabulaire des auteurs. Il s'agit notamment de l'emploi du terme « espèce chimique » qui se rapporte à la fois aux entités individuelles à l'échelle microscopique et aux ensembles d'entités à l'échelle de la mole, alors que le *Compendium of Chemical Terminology (Gold Book)* utilise ce terme uniquement avec la seconde acception. On notera aussi l'emploi du mot « concentration » dans un sens large et non pas, comme dans le *Green Book*, avec un sens restreint se limitant aux quantités de matière par unité de volume. On trouvera ainsi dans le présent ouvrage le terme « concentration molaire », non retenu par la Commission de chimie physique de l'UICPA.

Comme tous ceux qui ont assuré ces dernières années la traduction d'ouvrages de chimie, nous avons été confrontés dans les différentes éditions de cet ouvrage au problème de l'adaptation à notre langue de l'emploi de nombreux sigles et abréviations d'origine anglo-saxonne dans l'ensemble des publications de chimie. Ce problème a été partiellement traité dans *Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique*, où quelques traductions d'abréviations ont été retenues. De manière générale, les abréviations françaises ont ici été utilisées quand elles existent, mais les abréviations anglaises ont été employées, lorsque leur usage en français est très fortement établi. Pour bien distinguer les abréviations anglaises, elles ont toujours été mises en italique et, dans chaque cas, la locution dont elle dérive est donnée entre parenthèses. Le lecteur ne devra donc pas être surpris de rencontrer côte à côte des abréviations anglaises, en italique, et des abréviations françaises, en lettres romanes ; il pourra ainsi les distinguer facilement.

Nous espérons que cet ouvrage sera pour tous, comme il l'a été pour nous, source d'enrichissement.

Jean Toullec

P.S. Dans l'ensemble de l'ouvrage, il est fait référence à un certain nombre de textes de normalisation du vocabulaire de la chimie, recommandations ou compendiums, comme ceux indiqués plus haut. Par souci de concision, il sont souvent indiqués sous forme abrégée. Le lecteur trouvera ci-dessous un certain nombre de références bibliographiques ou de précisions sur ces ouvrages ainsi que la forme abrégée adoptée.

En anglais :

GoldBook : D. McNaught et A. Jenkins, *Compendium of Chemical Terminology IUPAC Recommendations*, Blackwell Scientific Publications, 1997. Version électronique (avec 200 nouvelles entrées ajoutées par E. Jenkins) : <http://goldbook.iupac.org/>

BlueBook : *IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry. Sections A, B, C, D, E, F and H*, Pergamon Press, Oxford, 1979 ; *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 1993. Voir aussi : <http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/>

OrangeBook : *IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature. Second Edition*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987. Version électronique : http://www.iupac.org/publications/analytical_compendium/

GreenBook : E.R. Cohen, T. Cvitaš, J.G. Frey, B. Holmstöm, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H.L. Strauss, M. Takami et A. Thor, *IUPAC Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. Third Edition*, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2007. Une traduction de ce texte est citée ci-dessous.

RedBook : *Nomenclature of Inorganic Chemistry (IUPAC Recommendations 2005)*, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2005. Version électronique : http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf

En français :

Brochure sur le SI : Bureau international des poids et mesures, organisation intergouvernementale de la Convention du mètre, 8^e édition, Sèvres. Téléchargeable sur http://www.bipm.org/utils/common/pdf/si_brochure_8_fr.pdf (en français).

Compendium : J.-C Richer, Compendium de Terminologie chimique, Recommandations IUPAC. TEC & DOC – Lavoisier, Paris, 1999.

Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique, Recommandations de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), E.R. Cohen, T. Cvitaš, J.G. Frey, B. Holmstöm, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H.L. Strauss, M. Takami et A. Thor, traduit de l'anglais par R. Marquardt, M. Mottet, F. Rouquérol et J. Toullec, De Boeck université, Bruxelles, Paris (2012).

GDT : *Grand dictionnaire terminologique, Office québécois de la langue française*, <http://www.granddictionnaire.com>.

France Terme : Banque de données des termes publiés au *Journal officiel*, présentée par la *Commission générale de terminologie et de néologie*, qui s'inscrit dans le dispositif d'enrichissement de la langue française. Consultable sur www.culture.fr/franceterme.

Informations pratiques sur le livre

Cette nouvelle édition a été réaménagée pour faciliter et rendre plus agréable l'apprentissage de la chimie physique. On distinguera ci-dessous :

L'organisation des informations : L'un des obstacles auxquels nous nous heurtons vient de la quantité même d'informations dont on dispose, nous avons voulu les organiser méthodiquement.

Les supports mathématiques : Conscients de la difficulté des mathématiques pour de nombreux étudiants de chimie, nous nous sommes efforcés de vous fournir une aide pour vous permettre d'affronter cet aspect primordial de la chimie physique.

La résolution des problèmes : Pour tout étudiant, la façon d'aborder la résolution d'un problème étant souvent difficile— notamment puisqu'il faut bien savoir définir d'où l'on part et où l'on va —, nous avons fait de notre mieux pour vous aider à franchir ce premier obstacle.

Organisation des informations

Points clés

Les *points clés* au début de chacune des sections se présentent sous la forme de courts résumés des principaux messages qui seront à conserver de cette section. Ils servent à attirer l'attention sur les principales notions qui y seront introduites.

1.1 État physique d'un système gazeux

Points clés Chaque substance est décrite par une équation d'état. a) La pression, une force divisée par une surface, constitue un critère de l'état d'équilibre de systèmes aptes à changer de volume. b) La pression est mesurée à l'aide d'un baromètre. c) À travers le principe zéro de la thermodynamique, la température constitue un critère d'équilibre thermique.

L'état physique d'un système¹ constitué d'un échantillon de matière dans des conditions physiques données est défini par des grandeurs physiques ; deux échantillons pour lesquels

Équations marquées

Les équations importantes, souvent celles associées à un concept, sont suivies d'une annotation encadrée, comme représenté ci-dessous.

la quatrième soit fixée. L'expérience a montré en effet que chaque substance² est décrite par une **équation d'état**, équation qui relie ces quatre variables entre elles.

Une équation d'état a la forme générale suivante :

$$p = f(T, V, n)$$

Forme générale d'une équation d'état (1.1)

Démonstrations

Dans une première lecture, on peut se contenter d'aller directement au résultat plutôt que de suivre toutes les étapes de la démonstration d'une équation mathématique. Toutefois, le raisonnement mathématique fait partie intégrante de la chimie physique, et il est important de savoir comment on obtient une expression donnée. Les *Démonstrations* permettent d'ajuster à votre niveau l'approfondissement dont vous avez besoin ; elles facilitent aussi la révision du contenu de chaque chapitre.

Ces relations sont appelées **équations de Margules**.

Démonstration 5.5 Équations de Margules

L'énergie de Gibbs de mélange pour la formation d'une solution non idéale est donnée par l'équation

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT\{x_A \ln a_A + x_B \ln a_B\}$$

Cette relation découle de l'équation 5.16, les activités remplaçant les fractions molaires. Si l'on remplace chaque activité par γx , l'expression devient :

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B\}$$

Puis, en utilisant les deux expressions de l'équation 5.64, et sachant que $x_A + x_B = 1$, on obtient :

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G &= nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B^2 + \zeta x_B x_A^2\} \\ &= nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B (x_A + x_B)\} \\ &= nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B\}\end{aligned}$$

comme requis par l'équation 5.29. Notons en outre que les coefficients d'activité se comportent correctement pour des solutions diluées : $\gamma_A \rightarrow 1$ quand $x_B \rightarrow 0$ et $\gamma_B \rightarrow 1$ quand $x_A \rightarrow 0$.

On peut maintenant utiliser les équations de Margules pour écrire l'activité de A sous la forme :

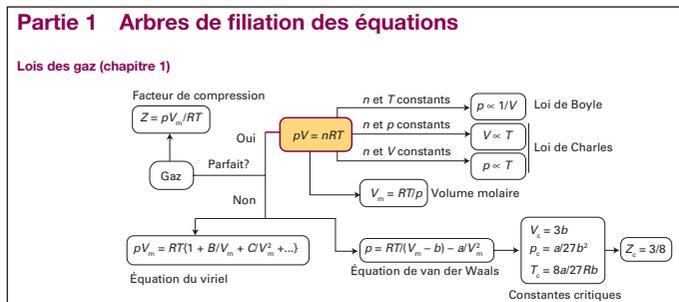
Liste des équations clés

Dans chaque chapitre, nous avons introduit un résumé des équations les plus importantes, avec, lorsque c'était approprié, des précisions sur les conditions où elles s'appliquent.

Dénomination	Equation	Remarques
Potentiel chimique	$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_{j \neq i}}$	$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$
Equation fondamentale de la thermodynamique chimique	$dG = V dp - S dT + \sum \mu_i dn_i + \mu_e dn_e + \dots$	
Equation de Gibbs-Duhem	$\sum n_i dn_i = 0$	
Potentiel chimique d'un gaz	$\mu = \mu^\circ + RT \ln(p/p^\circ)$	Gaz parfait
Grandeurs thermodynamiques de mélange	$\Delta_{mix} G = nRT \sum x_i \ln x_i + x_B \ln x_B$ $\Delta_{mix} S = -nR \sum x_i \ln x_i + x_B \ln x_B$ $\Delta_{mix} H = 0$	Gaz parfait et solutions idéales
Loi de Raoult	$p_i = x_i p_i^\circ$	Vraie pour des solutions idéales ; loi limite pour $x_A \rightarrow 0$
Loi de Henry	$p_B = x_B K_B$	Vraie pour des solutions idéalement diluées ; loi limite pour $x_B \rightarrow 0$
Equation de van't Hoff	$\Pi = [B]RT$	Valable pour $[B] \rightarrow 0$
Activité du solvant	$a_A = p_A/p_A^\circ$	$a_A \rightarrow x_A$ pour $x_A \rightarrow 1$
Potentiel chimique	$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$	Forme générale pour une espèce i
Conversion en un état standard biologique	$\mu^\circ(H^+) = \mu^\circ(H^+) - RT \ln 10$	
Coefficient moyen d'activité	$\gamma_i = (\gamma_i^\pm)^{z_i}$	Définition
Force ionique	$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 (b_i/b^\circ)$	Définition
Loi limite de Debye-Hückel	$\log \gamma_i = - z_i z_\pm A I^{1/2}$	Valable pour $I \rightarrow 0$
Equation de Margules	$\ln \gamma_A = \zeta_1 x_B^2 \quad \ln \gamma_B = \zeta_2 x_A^2$	Modèle d'une solution régulière
Règle des moments chimiques	$n_{e,i} u_i = n_B u_B$	

Arbres de filiation des équations

Il est souvent utile de bien connaître les relations qui existent entre les équations. La suite des arbres de filiation des équations est donnée après le chapitre *Annexes* à la fin du texte de l'ouvrage.



Prolongements

Nous avons distingué les principes de leurs applications. Les principes sont immuables, tandis que les applications évoluent à mesure des avancées de la science. Les *Prolongements* montrent comment les principes présentés dans un chapitre trouvent leurs applications dans divers contextes actuels.

PROLONGEMENTS EN NANOSCIENCES

P8.1 Boîtes quantiques

Le terme *nanosciences* désigne les domaines scientifiques dans lesquels on étudie des assemblages atomiques et moléculaires dont les dimensions sont de l'ordre de 1 nm à environ 100 nm et celui de *nanotechnologie*, l'ensemble des techniques les mettant en œuvre dans des dispositifs d'intérêt pratique. Les prolongements économiques futurs des nanotechnologies pourraient être considérables. C'est ainsi, par exemple, que la demande sans cesse croissante de très petits composants électroniques digitaux a motivé la conception de microprocesseurs toujours plus petits et plus puissants, mais les technologies de fabrication actuelles ne permettent d'incorporer qu'un nombre limité de circuits électroniques sur les puces au silicium. Étant donné que la capacité de traitement des données est proportionnelle au nombre de circuits par puce, si la puissance de traitement continue à croître indéfiniment, il faudra sans cesse augmenter la taille des puces et des dispositifs qui les utilisent. Une façon de contourner

Bonne pratique

En science, il faut être rigoureux et s'exprimer dans un langage précis. Des notes de *Bonne Pratique* ont été introduites pour inciter le lecteur à utiliser un langage et des méthodes conformes à la pratique internationale définie par l'Union internationale de chimie pure et appliquée.

Réponse Le nombre de photons est donné par l'équation

$$N = \frac{E}{h\nu} = \frac{P\Delta t}{h(c/\lambda)} = \frac{\lambda P\Delta t}{hc}$$

En reportant les données, on obtient :

$$N = \frac{(5,60 \times 10^{-2} \text{ m}) \times (100 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}) \times (1,0 \text{ s})}{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})} = 2,8 \times 10^{20}$$

Notons qu'il faudrait 40 min pour produire une mole de ces photons.

Autocontrôle 7.1 Combien de photons un télemètre monochromatique (fréquence unique) à infrarouge de 1 mW de puissance et de 1000 nm de longueur d'onde émet-il en 0,1 s ? [5 × 10¹⁴]

Travail interactif

Vous trouverez dans le texte que beaucoup des graphiques présentés sont accompagnés d'une instruction nommée *Travail interactif*, annoncée par une icône caractéristique, qui est une invitation à examiner les conséquences des changements apportés aux paramètres relatifs au calcul du graphique présenté et ainsi à aborder une étude plus complète de la notion étudiée.

andescence. Avant qu'elle soit al-
 correspond à 20 °C environ (293 K).
) K. L'énergie volumique s'accroît
 nière presque blanche. ●

Rayleigh et de la réussite de celle
 u corps noir excite les oscillateurs
 ue, les oscillateurs du champ re-
 trois, de sorte que même ceux de
 de très haute fréquence aboutirait
 hèse de Planck, les oscillateurs ne
 moins égale à $h\nu$. Cette énergie est
 s oscillateurs de haute fréquence,
 fût de réduire la contribution des
 et excités de façon appréciable par

Fig. 7.7 La distribution de Planck (équation 7.8) rend très bien compte de la répartition spectrale de l'énergie volumique observée expérimentalement. L'hypothèse de quantification de Planck revient pour l'essentiel à ne pas prendre en compte la contribution des oscillateurs de haute fréquence (courte longueur d'onde). La distribution rejoint celle de Rayleigh-Jeans aux grandes longueurs d'onde.

Travail interactif Tracer la courbe de distribution de Planck pour plusieurs températures et vérifier que l'équation 7.8 permet de prévoir l'allure des courbes de la figure 7.3.

is Dulong et Alexis-Thérèse Petit
 section 2.4), d'un certain nombre
 périmenterales relativement minces,
 les mêmes capacités calorifiques
 cadre de la mécanique classique, à
 er le rayonnement du corps noir.
 principe d'équipartition pour pré-
 de sa position moyenne dans un
 atome étant susceptible d'osciller
 e est égale à $3kT$; pour N atomes,
 es mouvements à l'énergie interne

Informations complémentaires

Dans certains cas, nous avons jugé qu'une démonstration est trop longue, trop détaillée ou d'un niveau trop difficile pour être incorporée directement dans le texte. Dans ce cas, nous avons considéré qu'il était préférable qu'elle soit donnée à la fin du chapitre.

Informations complémentaires

Informations complémentaires 7.1 Mécanique classique

En mécanique classique, le comportement des objets est décrit par deux équations : l'une exprime le fait que l'énergie totale reste constante en l'absence de forces extérieures ; l'autre traduit la réponse des particules aux forces qui s'exercent sur elles.

a) Trajectoire exprimée à partir de l'énergie

Le vecteur vitesse, v , d'une particule est, par définition, la dérivée du vecteur position r , par rapport au temps, soit :

$$v = \frac{dr}{dt} \quad \text{Définition de la vitesse} \quad (7.44)$$

Le vecteur vitesse est caractérisé par une direction et un module (ou norme)⁷. (Les vecteurs sont étudiés dans les *Bases mathématiques* 5). Le vecteur quantité de mouvement⁸, p , d'une particule de masse m est reliée à son vecteur vitesse, v , par l'équation

$$p = mv \quad \text{Définition de la quantité de mouvement} \quad (7.45)$$

⁷ N.d.t. : Le terme « norme » est plus fréquent en mathématique en tant qu'objet mathématique renfermant plus d'information qu'un scalaire, tandis que celui de « module » est plus courant en physique où il représente la valeur d'une grandeur physique.
⁸ N.d.t. : Comme calque de l'anglais, on utilise parfois le terme « moment linéaire » par opposition à « moment angulaire » (non recommandé) pour les mouvements de rotation.

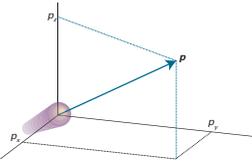


Fig. 7.31 La quantité de mouvement d'une particule est une grandeur vectorielle de même direction que le vecteur vitesse de la particule.

Comme le vecteur vitesse, le vecteur quantité de mouvement pointe dans la direction du déplacement de la particule (figure 7.31). L'énergie totale d'une particule — la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle —, exprimée en fonction de la quantité de mouvement s'écrit :

$$E = E_c + V(x) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (7.46)$$

Annexes

Les longues tables de données sont utiles pour préparer l'énoncé d'un problème ou d'un exercice — et bien sûr pour les résoudre —, mais elles ne doivent pas couper le fil de l'exposé. Un chapitre *Annexes* à la fin de l'ouvrage comporte les *arbres de filiation des équations*, une *Section Données* et des *Tables de caractères* des groupes de symétrie. De courts extraits de ces tables figurent avec leur numéro d'ordre dans le texte lui-même pour donner une idée des valeurs caractéristiques des grandeurs physiques étudiées.

Équation d'état de van der Waals (1.21a)

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

écrit souvent en faisant intervenir le volume (1.21b)

de van der Waals. Comme précisé dans la section *Annexes*, l'amplitude des interactions d'attraction et b des gaz. Ils sont caractéristiques de chaque gaz

	a (atm · dm ⁶ · mol ⁻²)	b (10 ⁻² dm ³ · mol ⁻¹)
Ar	1,337	3,20
CO ₂	3,610	4,29
N ₂	0,0341	2,38
Xe	4,137	5,16

* On trouvera un tableau plus complet de valeurs dans la section *Données* du chapitre *Annexes* en fin d'ouvrage.

Supports mathématiques

Breve remarque

La présentation d'une notion fait parfois appel à une technique mathématique ou à une notion de physique. Les *Brèves remarques* en donnent un rappel succinct.

champ magnétique

avec les électrons en levant la dégénérescence des états les plus élevés peuvent être représentées à l'aide du modèle de précession à la fréquence de Larmor, ν_L .

nergie d'un moment magnétique μ dans un champ magnétique B est donnée par :

$$E = -\mu \cdot B \quad (14.1)$$

Le champ magnétique est exprimé en teslas (T) ou en gauss (G) (1 T = 10⁴ G). Le moment magnétique μ est exprimé en joules par tesla (J/T) ou en erg par gauss (erg/G) comme suit :

Brève remarque
Les produits scalaires sont traités dans les *Bases mathématiques* 5 qui suivent le chapitre 9.

Bases mathématiques

Il arrive fréquemment que vous ayez besoin d'une description plus complète d'un concept mathématique, soit puisqu'il est important de mieux comprendre les développements mathématiques introduits, soit parce que vous avez besoin d'un certain nombre d'outils mathématiques pour produire une équation. Les sections intitulées *Bases mathématiques* sont placées entre certains des chapitres, c'est-à-dire essentiellement là où vous en avez le plus besoin. Ces sections comportent aussi de nombreux exemples pour illustrer l'utilisation de ces concepts.

BASES MATHÉMATIQUES 5

Vecteurs

Une grandeur vectorielle est caractérisée par une valeur numérique (norme ou module¹³) et une direction. Le vecteur¹⁴ représenté sur la figure BM5.1 a des composantes sur les axes x , y et z , respectivement égales à v_x , v_y et v_z . Le vecteur peut être représenté sous la forme suivante :

$$v = v_x i + v_y j + v_z k \quad \text{(BM5.1)}$$

où, i , j et k sont des vecteurs unitaires, de norme 1, pointant respectivement dans le sens positif des axes x , y et z . La norme du vecteur, notée v ou $|v|$, est donnée par :

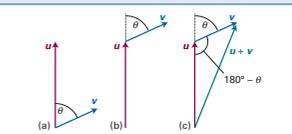
$$v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2} \quad \text{(BM5.2)}$$


Fig. BM5.2 a) Les vecteurs u et v forment entre eux un angle θ . b) Pour additionner u et v , on commence par joindre l'origine de v à l'extrémité de u , tout en conservant la valeur de l'angle θ . c) Pour terminer, on trace le vecteur résultante en joignant l'origine de u à l'extrémité de v .

Résolution des problèmes

Breve illustration

Une *Brève illustration* est un court exemple illustrant la façon d'utiliser une équation venant d'être introduite dans le texte. On voit notamment dans ces illustrations, la façon de se servir des données et de manipuler correctement les unités.

• **Brève illustration**

L'électron non apparié d'un atome de métal alcalin dans son état fondamental est caractérisé par $l=0$, de sorte que $j = \frac{1}{2}$. Cet état correspondant à un moment cinétique orbital nul, l'énergie du couplage spin-orbite est aussi égale à zéro (ce que l'on confirme en posant $j = s$ et $l = 0$ dans l'équation 9.42). Quand l'électron excité atteint une orbitale pour laquelle $l = 1$, il acquiert un moment cinétique orbital donnant un champ magnétique qui interagit avec son spin. Dans cette configuration, l'électron peut avoir les nombres quantiques $j = \frac{3}{2}$ et $j = \frac{1}{2}$, et les énergies de ces niveaux sont les suivantes :

$$E_{3/2} = \frac{1}{2} hc\tilde{A} \left\{ \frac{3}{2} \times \frac{3}{2} - 1 \times 2 - \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} \right\} = \frac{1}{2} hc\tilde{A}$$

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} hc\tilde{A} \left\{ \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} - 1 \times 2 - \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} \right\} = -hc\tilde{A}$$

Les énergies correspondantes sont représentées sur la figure 9.30. Notons que le barycentre (le « centre de gravité ») des niveaux reste inchangé car il y a quatre états d'énergie $\frac{1}{2} hc\tilde{A}$ et deux états d'énergie $-hc\tilde{A}$.

Exemples

Vous trouverez tout au long du texte de nombreux exercices résolus pour montrer la façon d'utiliser la notion qui vient d'être introduite, parfois en se servant aussi de notions présentées par ailleurs dans le texte de l'ouvrage. Chaque *Exemple* comporte un paragraphe *Méthode* suggérant la voie à suivre pour répondre à la question posée dans l'énoncé et un paragraphe *Réponse* pour bien expliciter la solution.

Exemple 9.2 *Calcul du rayon moyen d'une orbitale*

Pour des orbitales hydrogénoïdes, calculer le rayon moyen d'une orbitale 1s.

Méthode Le rayon moyen est donné par

$$\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi d\tau = \int r |\psi|^2 d\tau$$

Il faut donc calculer l'intégrale en utilisant les fonctions données dans le tableau 9.1 et en posant $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$. Les composantes angulaires de la fonction d'onde (tableau 8.2) sont normalisées dans le sens où

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,m_l}|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1$$

L'intégrale sur r est donnée dans l'Exemple 7.4.

Réponse On écrit la fonction d'onde sous la forme $\psi = RY$; l'intégrale devient :

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r R_{n,l}^2 |Y_{l,m_l}|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = \int_0^\infty r^3 R_{n,l}^2 dr$$

Dans le cas d'une orbitale 1s,

$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

D'où :

$$\langle r \rangle = \frac{4Z^3}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2Zr/a_0} dr = \frac{3a_0}{2Z}$$

Autocontrôles

Chaque *Exemple* est suivi d'un *Autocontrôle*, accompagné de sa réponse, vous permettant de vérifier que le raisonnement est bien maîtrisé. Nous avons jugé utile de proposer aussi des *Autocontrôles* autonomes, lorsque nous avons estimé que la bonne compréhension d'une question méritait d'être vérifiée à ce moment précis. Les *Autocontrôles* sont des exercices conçus pour vous permettre de bien suivre votre propre progression.

Autocontrôle 9.4 Calculer par intégration le rayon moyen d'une orbitale 3s. [27a₀/2Z]

Questions de réflexion

La dernière partie des chapitres débute par une courte série de questions conçues pour vous inciter à bien réfléchir sur le contenu du chapitre et à l'envisager dans un contexte plus large que par la résolution des problèmes numériques.

Questions de réflexion

9.1 Indiquer l'origine des séries de raies présentes dans les spectres d'émission de l'atome d'hydrogène. Quel domaine du spectre électromagnétique est associé avec chacune des séries représentées sur la figure 9.1 ?

9.2 Décrire la méthode de séparation des variables utilisée pour simplifier la description d'un atome hydrogénoïde libre de se déplacer dans l'espace.

9.3 Énumérer et donner la signification physique des nombres quantiques nécessaires pour décrire l'état d'un atome hydrogénoïde.

9.4 Exposer et expliquer les règles de sélection quant aux transitions électroniques pour des atomes hydrogénoïdes.

9.5 Qu'entend-on par a) enveloppe orbitale et b) fonction de distribution radiale des orbitales pour un atome hydrogénoïde ?

9.6 Décrire les configurations électroniques des atomes polyvalents en fonction de leur position dans le tableau périodique des éléments.

9.7 Décrire les variations de l'énergie de première ionisation dans la deuxième période du tableau périodique des éléments et expliquer leur origine.

9.8 Décrire l'approximation orbitale dans le calcul des fonctions d'onde d'un atome polyélectronique. Quelles sont les limites de l'approximation ?

9.9 Expliquer l'origine du couplage spin-orbite et comment il modifie l'allure d'un spectre.

9.10 Décrire l'origine physique de l'élargissement des raies dans les spectres d'absorption et d'émission. Pensez-vous que les contributions soient les mêmes pour des espèces en phases condensées et en phase gazeuse ?

Exercices et Problèmes

L'ensemble des *Exercices* et des *Problèmes* à la fin de chacun des chapitres constitue la pièce maîtresse pour vous permettre de tester votre compréhension du texte. Les *Exercices* sont conçus pour vous familiariser avec la manipulation des données numériques. Les *Problèmes*, plus complexes sont répartis en deux catégories, les *Problèmes numériques* et les *Problèmes théoriques*, où est mis respectivement l'accent sur la manipulation des données numériques et sur celle des équations avant (parfois) d'utiliser des données numériques. À la fin de la section *Problèmes* figure une série d'énoncés centrés sur des applications pratiques dans différents domaines d'applications, y compris souvent ceux abordés dans les sections *Prolongements*.

Exercices

9.1 a) Quelles sont les longueurs d'onde des raies de plus courte et de plus longue longueur d'onde dans la série de Lyman ?

9.1 b) La série de Pfund correspond à $n_f = 5$. Quelles sont les longueurs d'onde des raies de plus courte et de plus longue longueur d'onde dans cette série ?

9.2 a) Calculer la longueur d'onde, la fréquence et le nombre d'onde pour la transition $n = 2 \rightarrow n = 1$ de He⁺.

9.2 b) Calculer la longueur d'onde, la fréquence et le nombre d'onde pour la transition $n = 5 \rightarrow n = 4$ de Li²⁺.

9.3 a) Quand un échantillon de krypton est exposé à une radiation UV de 58,4 nm, émise par une lampe à hélium, les électrons sont éjectés à la vitesse de 1,59 Mm·s⁻¹. Calculer l'énergie d'ionisation du krypton.

9.3 b) Quand on expose un échantillon de xénon à une radiation ultraviolette de 58,4 nm, émise par une lampe à hélium, les électrons sont éjectés à la vitesse de 1,79 Mm·s⁻¹. Calculer l'énergie d'ionisation du xénon.

9.12 a) Calculer le moment cinétique orbital d'un électron dans les orbitales a) 1s, b) 3s, c) 3d. Indiquer dans chaque cas le nombre de nœuds angulaires et radiaux.

9.12 b) Calculer le moment cinétique orbital d'un électron dans les orbitales a) 4d, b) 2p, c) 3p. Indiquer dans chaque cas le nombre de nœuds angulaires et radiaux.

9.13 a) Situer les nœuds angulaires et les plans nœuds pour chacune des orbitales 2p d'un atome hydrogénoïde de numéro atomique Z. Pour situer les nœuds angulaires, donner l'angle que le plan fait avec l'axe z.

9.13 b) Situer les nœuds angulaires et les plans nœuds pour chacune des orbitales 3d d'un atome hydrogénoïde de numéro atomique Z. Pour situer les nœuds angulaires, donner l'angle que le plan fait avec l'axe z.

9.14 a) Parmi les transitions suivantes, quelles sont celles qui sont permises dans le spectre d'émission électronique normal d'un atome : a) 2s → 1s, b) 2p → 1s, c) 3d → 2p ?

9.14 b) Parmi les transitions suivantes, quelles sont celles qui sont permises dans le spectre d'émission électronique normal d'un atome : a) 5d → 2s,

Problèmes*

Problèmes numériques

9.1 La série de Humphrey est un ensemble de raies du spectre de l'hydrogène atomique. Elle commence à 12 368 nm et s'étend jusqu'à 3 281,4 nm. À quelles transitions peuvent-elles être attribuées ? Quelles sont les longueurs d'onde des transitions intermédiaires ?

9.2 Les raies d'une série du spectre de l'hydrogène atomique se situent en partie à 656,46 nm, 486,27 nm, 434,17 nm et 410,29 nm. Quelle est la longueur d'onde de la raie suivante de cette série ? Quelle est l'énergie d'ionisation de l'atome quand il est dans l'état le plus bas impliqué dans les transitions correspondant à ces raies ?

9.3 Les raies de la série de Lyman de l'ion hydrogénoïde Li²⁺ se situent à 740 747 cm⁻¹, 873 924 cm⁻¹, 925 933 cm⁻¹ et au-delà. Montrer que les niveaux d'énergie sont de la forme $-hcRZ^2/n^2$ et calculer la valeur de R pour cet ion. Quels sont les nombres d'onde des deux transitions de plus grande longueur d'onde de la série de Balmer de cet ion ? Calculer son énergie d'ionisation.

quelques différences dues à la différence de masses. Quels seront à votre avis les nombres d'onde des trois premières raies de la série de Balmer du positronium ? Quelle est l'énergie de la liaison entre l'électron et le positron dans l'état fondamental du positronium ?

9.9 L'effet Zeeman est l'effet d'un fort champ magnétique sur un spectre atomique. Il provient des interactions entre le champ magnétique appliqué et les moments magnétiques associés aux moments cinétiques orbitaux et de spin (on se souvient de la mise en évidence du spin de l'électron par l'expérience de Stern-Gerlach, section 8.8). Pour avoir une idée de l'effet Zeeman normal, observez pour des transitions entre états singulets, considérons un électron p, avec $l = 1$ et $m_l = 0, \pm 1$. En l'absence de champ magnétique, ces trois états sont dégénérés. L'application d'un champ d'amplitude \mathcal{H} lève la dégénérescence et l'état caractérisé par $m_l = +1$ s'élève en énergie de la quantité $\mu_B \mathcal{H}$, l'état pour lequel $m_l = 0$ reste inchangé et l'état pour $m_l = -1$ voit son énergie abaissée de $\mu_B \mathcal{H}$ où $\mu_B = eh/2m_e = 9,274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ est le magnéton de Bohr (voir section 13.1). Par voie de conséquence, en présence d'un champ magnétique extérieur, une transition entre un terme ¹S₀ et un terme ¹P₁ donne trois raies

Modélisation moléculaire et chimie informatique

Les vingt dernières années ont vu la chimie informatique passer de l'état d'outil spécialisé aux mains d'un nombre relativement restreint de chercheurs à celui d'une méthode puissante, facile à utiliser par tous les chimistes, qui se présente comme une alternative à l'expérimentation. Cette situation est due aux progrès

remarquables qu'ont connu le développement et l'utilisation des ordinateurs. Des calculs qui, auparavant, demandaient des heures ou des même des jours de travail effectué par d'énormes calculateurs peuvent s'effectuer dans un temps réduit avec des ordinateurs personnels. Il est donc naturel et nécessaire que la chimie informatique entre de plain pied dès le début des cursus universitaires, de la même façon que la chimie expérimentale avec ses laboratoires de travaux pratiques.

Avec à l'esprit cette évolution de la chimie, le site web propose un certain nombre de problèmes de calcul informatique qui sont conçus pour être résolus à l'aide de n'importe quel logiciel de calcul de chimie quantique permettant des calculs Hartree-Fock, de la fonctionnelle de densité ou MP2.

Il est important pour un étudiant de prendre conscience que des calculs n'ont aucune mesure avec les études expérimentales et que chaque modèle structural calculé a des qualités qui lui sont propres et ses propres faiblesses. Avec en tête cet avertissement, il devient important que certains problèmes conduisent à des résultats qui puissent être comparés avec des données expérimentales. Toutefois, la plupart des problèmes sont présentés sans aucun lien avec l'expérience, faisant de la chimie informatique un outil exploratoire de la chimie.

Les étudiants peuvent consulter le site www.wavefun.com/cart/spartaned.html et entrer le code promotionnel OUPP-CHEM pour télécharger le logiciel *Spartam Students*TM avec une ristourne de 20 %.

La 9^e édition de *Atkins' Physical Chemistry* est disponible en deux tomes

Pour plus de flexibilité dans son utilisation, *Atkins' Physical Chemistry* est maintenant disponible (en anglais) sous deux présentations différentes, soit en un seul tome soit en deux tomes. Les chapitres qui apparaissent dans la version en deux volumes sont répartis comme suit :

Tome 1 :	Thermodynamics and Kinetics
Chapitre 0 :	Fundamentals
Chapitre 1 :	The properties of gases
Chapitre 2 :	The First Law
Chapitre 3 :	The Second Law
Chapitre 4 :	Physical transformations of pure substances
Chapitre 5 :	Simple mixtures
Chapitre 6 :	Chemical equilibrium
Chapitre 20 :	Molecules in motion
Chapitre 21 :	The rates of chemical reactions
Chapitre 22 :	Reaction dynamics
Tome 2 :	Quantum chemistry, Spectroscopy, and Statistical Thermodynamics
Chapitre 7 :	Quantum theory: introduction and principles
Chapitre 8 :	Quantum theory: techniques and applications
Chapitre 9 :	Atomic structure and spectra
Chapitre 10 :	Molecular structure
Chapitre 11 :	Molecular symmetry
Chapitre 12 :	Molecular spectroscopy 1 : rotational and vibrational spectra
Chapitre 13 :	Molecular spectroscopy 2 : electronic transitions
Chapitre 14 :	Molecular spectroscopy 3 : magnetic resonance
Chapitre 15 :	Statistical thermodynamics 1 : the concepts
Chapitre 16 :	Statistical thermodynamics 2 : applications

Les chapitres 17, 18 et 19 ne sont pas compris dans la version en deux volumes, mais il est possible de se les procurer en ligne sur simple demande.

Informations pratiques sur le site web

Le site web qui accompagne la version électronique de l'ouvrage contient des annexes qui viennent en complément de l'édition imprimée. L'accès complet au site est gratuit, et il est possible de télécharger un certain nombre de documents, la plupart d'entre eux pouvant être incorporés dans du matériel pédagogique.

L'adresse universelle de la page d'accueil du site relatif à l'ouvrage est la suivante :

www.oxfordtextbooks.ca.uk/orc/pchem9e/

The screenshot shows the Oxford University Press Online Resource Centre for the 9th edition of 'Atkins & de Paula: Physical Chemistry'. The page is organized into several sections:

- Navigation:** Home, Atkins & de Paula Physical Chemistry 9e, Student resources, Living graphs, Tables for group theory, Web links, eBook, Launch the eBook, Explorations, Launch Explorations, Lecturer resources, Figures, Search for an Online Resource Centre, Learn about Online Resource Centres, Demonstration Online Resource Centre, Learn about VLECMs content, Learn about Test Banks, Find a textbook, Find your sales representative, Find a Higher Education contact, Send us your feedback.
- Search:** Search this site (with a search bar and 'Go' button).
- Student resources:**
 - Living graphs:** Online, interactive versions of some of the graphs in the textbook.
 - Tables for group theory:** Comprehensive group theory tables available for downloading.
 - Web links:** Links to websites containing physical chemistry databases, tutorials & software.
- eBook:**
 - You can gain access to the eBook using the activation code that is on the card shrinkwrapped inside your copy of the textbook. The eBook provides a rich learning experience by taking full advantage of the electronic medium, and includes Living Graphs and animations to demonstrate key concepts.
 - [Launch the eBook](#)
- Explorations:**
 - Contains interactive Mathcad® worksheets and Excel® workbooks, complete with thought-stimulating exercises so that students can manipulate graphics, alter simulation parameters, and solve equations to gain deeper insight into physical chemistry. Access is included with purchase of the text through the use of the activation code card included with Physical Chemistry 9e.
 - [Launch Explorations](#)
- Additional links:**
 - [Learn more about the book](#)
 - [Buy the book](#)
 - [Lecturers order an inspection copy](#)
 - [Send us your feedback](#)
 - Sample Content:** Chapter 02: The First Law (lines 70-418). Please note that the material here is taken from corrected proofs. [Get Adobe PDF reader](#) | [MS | PDF](#)
 - Keep me updated about this site:** Our email service will alert you when new material is added to this online resource centre. Simply send the email, leaving the subject line Atkins: Physical Chemistry 9e: notify

Graphiques animés

Un *graphique animé* est un document pouvant être utilisé pour étudier les effets obtenus sur un graphique quand on fait varier tour à tour un certain nombre de paramètres. Pour utiliser cette possibilité dans le cas de nombreuses figures du texte de l'ouvrage, vous trouverez une invitation à un *travail interactif*, précédée d'une icône caractéristique.

Liens

Il existe un si grand nombre d'informations disponibles sur l'internet que cela peut être déconcertant. Les *web links* vous guideront vers un certain nombre de sites utiles en chimie physique. Ceux-ci sont organisés par chapitre pour faciliter votre recherche.

Tables de la théorie des groupes

Un certain nombre de tables relatives à la théorie des groupes de symétrie sont disponibles ; elles peuvent être téléchargées.

Les auteurs



Peter Atkins est professeur de chimie à l'Université d'Oxford en Grande-Bretagne, membre du Collège Lincoln et l'auteur de plus d'une soixantaine d'ouvrages de grande audience, parmi ceux de plus fort tirage dans le monde. Donnant de nombreuses conférences dans tous les pays, il a été professeur invité en France, Israël, Japon, Chine et Nouvelle Zélande. Jusqu'à récemment, il était le président-fondateur du Comité pour l'enseignement de la chimie à l'Union internationale de chimie pure et appliquée et membre de la Division de chimie physique et biophysique.



Julio de Paula est professeur de chimie au *Lewis and Clark College*, à Portland aux États-Unis. Natif du Brésil, il a obtenu son *BA degree* à l'Université Rutgers, l'Université d'État du New Jersey, puis son *Ph. D.* de chimie biophysique à l'Université de Yale. Ses activités de recherche se situent en spectrométrie moléculaire, en chimie biophysique et dans le domaine des nanosciences. Il a enseigné la chimie générale, la chimie biophysique et l'analyse instrumentale.

Remerciements

Un ouvrage si complet n'aurait pu être écrit sans l'aide significative de nombreuses personnes. Nous voudrions renouveler nos remerciements aux centaines de collègues qui ont contribué aux huit éditions précédentes.

Certains nous ont donné leur avis sur le contenu de la 8^e édition de cet ouvrage ; d'autres ont relu le brouillon des chapitres de cette 9^e édition dès qu'ils ont vu le jour. Nous voudrions remercier les collègues suivants :

Adedoyin Adeyiga, Cheyney University of Pennsylvania
David Andrews, University of East Anglia
Richard Ansell, University of Leeds
Colin Bain, University of Durham
Godfrey Beddard, University of Leeds
Magnus Bergstrom, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
Mark Bier, Carnegie Mellon University
Robert Bohn, University of Connecticut
Stefan Bon, University of Warwick
Fernando Bresme, Imperial College, London
Melanie Britton, University of Birmingham
Ten Brinke, Groningen, Netherlands
Ria Broer, Groningen, Netherlands
Alexander Burin, Tulane University
Philip J. Camp, University of Edinburgh
David Cedeno, Illinois State University
Alan Chadwick, University of Kent
Li-Heng Chen, Aquinas College
Aurora Clark, Washington State University
Nigel Clarke, University of Durham
Ron Clarke, University of Sydney
David Cooper, University of Liverpool
Garry Crosson, University of Dayton
John Cullen, University of Manitoba
Rajeev Dabke, Columbus State University
Keith Davidson, University of Lancaster
Guy Dennault, University of Southampton
Caroline Dessent, University of York
Thomas DeVore, James Madison University
Michael Doescher, Benedictine University
Randy Dumont, McMaster University
Karen Edler, University of Bath
Timothy Ehler, Buena Vista University
Andrew Ellis, University of Leicester
Cherice Evans, The City University of New York
Ashleigh Fletcher, University of Newcastle
Jiali Gao, University of Minnesota
Sophya Garashchuk, University of South Carolina in Columbia
Benjamin Gherman, California State University
Peter Griffiths, Cardiff, University of Wales
Nick Greeves, University of Liverpool
Gerard Grobner, University of Umeå, Sweden
Anton Guliaev, San Francisco State University

Arun Gupta, University of Alabama
Leonid Gurevich, Aalborg, Denmark
Georg Harhner, St Andrews University
Ian Hamley, University of Reading
Chris Hardacre, Queens University Belfast
Anthony Harriman, University of Newcastle
Torsten Hegmann, University of Manitoba
Richard Henschman, University of Manchester
Ulf Henriksson, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
Harald Høiland, Bergen, Norway
Paul Hodgkinson, University of Durham
Phillip John, Heriot-Watt University
Robert Hillman, University of Leicester
Pat Holt, Bellarmine University
Andrew Horn, University of Manchester
Ben Horrocks, University of Newcastle
Rob A. Jackson, University of Keele
Seogjoo Jang, The City University of New York
Don Jenkins, University of Warwick
Matthew Johnson, Copenhagen, Denmark
Mats Johnsson, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
Milton Johnston, University of South Florida
Peter Karadakov, University of York
Dale Keefe, Cape Breton University
Jonathan Kenny, Tufts University
Peter Knowles, Cardiff, University of Wales
Ranjit Koodali, University Of South Dakota
Evguenii Kozliak, University of North Dakota
Krish Krishnan, California State University
Peter Kroll, University of Texas at Arlington
Kari Laasonen, University of Oulu, Finland
Ian Lane, Queens University Belfast
Stanley Latesky, University of the Virgin Islands
Daniel Lawson, University of Michigan
Adam Lee, University of York
Donál Leech, Galway, Ireland
Graham Leggett, University of Sheffield
Dewi Lewis, University College London
Goran Lindblom, University of Umeå, Sweden
Lesley Lloyd, University of Birmingham
John Lombardi, City College of New York
Zan Luthy-Schulten, University of Illinois at Urbana-Champaign
Michael Lyons, Trinity College Dublin
Alexander Lyubartsev, University of Stockholm
Jeffrey Mack, California State University
Paul Madden, University of Edinburgh
Arnold Maliniak, University of Stockholm
Herve Marand, Virginia Tech
Louis Massa, Hunter College
Andrew Masters, University of Manchester

Joe McDouall, University of Manchester
 Gordon S. McDougall, University of Edinburgh
 David McGarvey, University of Keele
 Anthony Meijer, University of Sheffield
 Robert Metzger, University of Alabama
 Sergey Mikhalovsky, University of Brighton
 Marcelo de Miranda, University of Leeds
 Gerald Morine, Bemidji State University
 Damien Murphy, Cardiff, University of Wales
 David Newman, Bowling Green State University
 Gareth Parkes, University of Huddersfield
 Ruben Parra, DePaul University
 Enrique Peacock-Lopez, Williams College
 Nils-Ola Persson, Linköping University
 Barry Pickup, University of Sheffield
 Ivan Powis, University of Nottingham
 Will Price, University of Wollongong, New South Wales, Australia
 Robert Quandt, Illinois State University
 Chris Rego, University of Leicester
 Scott Reid, Marquette University
 Gavin Reid, University of Leeds
 Steve Roser, University of Bath
 David Rowley, University College London
 Alan Ryder, Galway, Ireland
 Karl Ryder, University of Leicester
 Stephen Saeur, Copenhagen, Denmark
 Sven Schroeder, University of Manchester
 Jeffrey Shepherd, Laurentian University
 Paul Siders, University of Minnesota Duluth
 Richard Singer, University of Kingston
 Carl Soennischsen, The Johannes Gutenberg University of Mainz
 Jie Song, University of Michigan
 David Steytler, University of East Anglia
 Michael Stockenhuber, Nottingham-Trent University
 Sven Stolen, University of Oslo

Emile Charles Sykes, Tufts University
 Greg Szulczewski, University of Alabama
 Annette Taylor, University of Leeds
 Peter Taylor, University of Warwick
 Jeremy Titman, University of Nottingham
 Jeroen Van-Duijneveldt, University of Bristol
 Joop van Lenthe, University of Utrecht
 Peter Varnai, University of Sussex
 Jay Wadhawan, University of Hull
 Palle Waage Jensen, University of Southern Denmark
 Darren Walsh, University of Nottingham
 Kjell Waltersson, Mälardalen University, Sweden
 Richard Wells, University of Aberdeen
 Ben Whitaker, University of Leeds
 Kurt Winkelmann, Florida Institute of Technology
 Timothy Wright, University of Nottingham
 Yuanzheng Yue, Aalborg, Denmark
 David Zax, Cornell University

Nous voudrions remercier spécialement deux de nos collègues pour deux aspects particuliers de leur contribution, Kerry Karaktis (Harvey Mudd College), pour ses suggestions quant aux applications des concepts développés dans cet ouvrage, et David Smith (Université de Bristol) qui a fait la critique détaillée de plusieurs des chapitres.

Nous voudrions aussi remercier Claire Eisenhandler et Valérie Walters, qui, avec une minutieuse attention, ont relu en détail les épreuves. Un chaleureux merci aussi à Charles Trapp, Carmen Giunta, et Marshall Cady qui ont produit les deux livres de *Solutions des exercices et des problèmes* qui accompagnent cet ouvrage.

Les derniers, mais non les moindres, que nous voudrions remercier ce sont nos deux maisons d'édition, Oxford University Press et W.H. Freeman & Co., pour leurs encouragements constants, leurs avis, leur assistance, et, en particulier, nos éditeurs Jonathan Crowe et Jessica Fiorillo. Les auteurs ne pourraient souhaiter plus agréable environnement de publication.

Sommaire

Fondamentaux	1
PARTIE 1 L'équilibre physico-chimique	17
1 Propriétés des gaz	19
Bases mathématiques 1 : Différentiation et intégration	42
2 Le premier principe	44
Bases mathématiques 2 : Équations aux dérivées partielles	91
3 Le deuxième principe	94
4 Transformations physiques des corps purs	135
5 Les mélanges simples	156
6 L'équilibre chimique	209
PARTIE 2 Structure	247
7 Mécanique quantique : introduction et principes	249
Bases mathématiques 3 : Nombres complexes	286
8 Mécanique quantique : techniques et applications	288
Bases mathématiques 4 : Équations différentielles	322
9 Les atomes : structure et spectres	324
Bases mathématiques 5 : Vecteurs	368
10 La structure moléculaire	371
Bases mathématiques 6 : Matrices	414
11 Symétrie moléculaire	417
12 Spectroscopie moléculaire 1 : spectres de rotation et de vibration	445
13 Spectroscopie moléculaire 2 : transitions électroniques	489
14 Spectroscopie moléculaire 3 : résonance magnétique	520
15 Thermodynamique statistique 1 : les concepts	564
16 Thermodynamique statistique 2 : applications	592
17 Interactions moléculaires	622
18 Macromolécules et agrégats	659
19 État solide et matériaux	695
Bases mathématiques 7 : Séries de Fourier et transformations de Fourier	740
PARTIE 3 Dynamique	743
20 Molécules en mouvement	745
21 Vitesse des réactions chimiques	782
22 Dynamique réactionnelle	831
23 Catalyse	876
Annexes	909
Solutions des exercices a)	948
Solutions des problèmes de numéro impair	954
Index	959

Table des matières

Fondamentaux	1	Thermochimie	65
F.1 Atomes	1	2.7 Changements d'enthalpie standards	65
F.2 Molécules	2	P2.2 Prolongements en biologie : Alimentation et réserves énergétiques	70
F.3 La matière au niveau macroscopique	4	2.8 Enthalpies standards de formation	71
F.4 L'énergie	6	2.9 Variations des enthalpies de réaction avec la température	73
F.5 Relation entre propriétés moléculaires et propriétés macroscopiques	7	Fonctions d'état et différentielles totales exactes	74
F.6 Champ électromagnétique	9	2.10 Fonctions d'état et fonctions de chemin	74
F.7 Unités	10	2.11 Changements d'énergie interne	75
Exercices	13	2.12 Effet Joule-Thomson	79
		Liste des équations clés	83
		Informations complémentaires	84
		Questions de réflexion	85
		Exercices	85
		Problèmes	88
PARTIE 1 L'équilibre physico-chimique	17	Bases mathématiques 2 : Équations aux dérivées partielles	91
1 Propriétés des gaz	19	3 Le deuxième principe	94
Gaz parfaits	19	Direction d'un processus spontané	95
1.1 État physique d'un système gazeux	19	3.1 Dispersion de l'énergie	95
1.2 Lois des gaz	23	3.2 L'entropie	96
P1.1 Prolongements en science de l'environnement : Lois des gaz et météorologie	28	P3.1 Prolongements en sciences de l'ingénieur : Réfrigération	103
Gaz réels	29	3.3 Changements d'entropie accompagnant certains processus	104
1.3 Interactions moléculaires	30	3.4 Le troisième principe de la thermodynamique	109
1.4 Équation de van der Waals	33	P3.2 Prolongements en chimie du solide : Défauts cristallins	112
Liste des équations clés	37	Étude du système seul	113
Questions de réflexion	38	3.5 Énergies de Helmholtz et de Gibbs	113
Exercices	38	3.6 Énergies de Gibbs molaires standards	118
Problèmes	39	Combinaison du premier et du deuxième principe	121
Bases mathématiques 1 : Différentiation et intégration	42	3.7 L'équation fondamentale	121
2 Le premier principe	44	3.8 Propriétés de l'énergie interne	121
Les concepts fondamentaux	44	3.9 Propriétés de l'énergie de Gibbs	124
2.1 Travail, chaleur et énergie	45	Liste des équations clés	128
2.2 L'énergie interne	47	Informations complémentaires 3.1 : L'équation de Born	128
2.3 Travail d'expansion	49	Informations complémentaires 3.2 : Gaz réels : la notion de fugacité	129
2.4 Échanges de chaleur	53		
2.5 L'enthalpie	56		
P2.1 Prolongements en sciences des matériaux et en biochimie : Analyse calorimétrique différentielle	62		
2.6 Transformations adiabatiques	63		

Questions de réflexion	130	6 L'équilibre chimique	209
Exercices	131		
Problèmes	132		
4 Transformations physiques des corps purs	135		
Diagrammes de phases	135	Réactions chimiques spontanées	209
4.1 Stabilité des phases	135	6.1 Le minimum d'énergie de Gibbs	210
4.2 Limites de phase	137	P6.1 Prolongements en biochimie : Conversion de l'énergie dans les cellules biologiques	211
4.3 Trois exemples de diagrammes de phases	140	6.2 Description de l'équilibre	213
P4.1 Prolongements en technologie et en génie chimique : Fluides supercritiques	142		
Aspects thermodynamiques des transitions de phase	143	Réponses d'un équilibre à des changements de conditions	221
4.4 Stabilité des phases suivant les conditions	143	6.3 Réponse à des changements de pression	221
4.5 Position des limites de phase	146	6.4 Réponse à des changements de température	223
4.6 Classification d'Ehrenfest des transitions de phase	149	P6.2 Prolongements en technologie : Chimie supramoléculaire	226
Liste des équations clés	152	Électrochimie à l'équilibre	227
Questions de réflexion	152	6.5 Demi-réactions et électrodes	228
Exercices	153	6.6 Différents types de cellules	229
Problèmes	154	6.7 Tension de cellule	230
		6.8 Potentiels standards d'électrode	233
		6.9 Applications des potentiels standards	235
		P6.3 Prolongements en technologies : Électrodes spécifiques	239
5 Les mélanges simples	156	Liste des équations clés	240
Description thermodynamique des mélanges	156	Questions de réflexion	241
5.1 Grandeurs molaires partielles	157	Exercices	241
5.2 Thermodynamique de l'opération de mélange	161	Problèmes	243
5.3 Potentiel chimique des liquides	164		
Propriétés des solutions	167	PARTIE 2 Structure	247
5.4 Mélanges liquides	167		
5.5 Propriétés colligatives	169	7 Mécanique quantique : introduction et principes	249
P5.1 Prolongements en biologie : Osmose en physiologie et en biochimie	175		
Diagrammes de phases des systèmes binaires	176	Origines de la mécanique quantique	249
5.6 Diagrammes des pressions de vapeur	176	7.1 Quantification de l'énergie	250
5.7 Diagrammes température-composition	179	7.2 La dualité onde-particule	255
5.8 Diagrammes de phases liquide-liquide	181	P7.1 Prolongements en biologie : Microscopie électronique	259
5.9 Diagrammes de phases solide-liquide	185		
P5.2 Prolongements dans les sciences des matériaux : Cristaux liquides	188	Dynamique des systèmes microscopiques	260
Les activités	190	7.3 Équation de Schrödinger	260
5.10 Activité du solvant	190	7.4 Interprétation de Born de la fonction d'onde	262
5.11 Activité du soluté	191	Principes de la mécanique quantique	266
5.12 Activité des solutions régulières	194	7.5 Informations contenues dans une fonction d'onde	266
5.13 Activité des ions en solution	195	7.6 Relations d'indétermination d'Heisenberg	276
Liste des équations clés	198	7.7 Les postulats de la mécanique quantique	279
Informations complémentaires 5.1 : Théorie de Debye-Hückel des solutions ioniques	199	Liste des équations clés	280
Questions de réflexion	200	Informations complémentaires 7.1 : Mécanique classique	280
Exercices	201	Questions de réflexion	283
Problèmes	204	Exercices	283
		Problèmes	284

Bases mathématiques 3 : Nombres complexes	286	Informations complémentaires 9.2 : Énergie de l'interaction spin-orbite	363
BM3.1 Définitions	286	Questions de réflexion	363
BM3.2 Représentation polaire	286	Exercices	364
BM3.3 Opérations	287	Problèmes	365
8 Mécanique quantique : techniques et applications	288	Bases mathématiques 5 : Vecteurs	368
Mouvement de translation	288	BM5.1 Addition et soustraction	368
8.1 Particule dans une boîte à une dimension	289	BM5.2 Multiplication	369
8.2 Mouvement dans un espace à deux dimensions et plus	293	BM5.3 Différentiation	369
P8.1 Prolongements en nanosciences : Boîtes quantiques	295	10 La structure moléculaire	371
8.3 Effet tunnel	297	Approximation de Born-Oppenheimer	372
P8.2 Prolongements en nanosciences : Microscopie à balayage de sonde	299	Théorie de la liaison de valence	372
Mouvement de vibration	300	10.1 Les molécules diatomiques homonucléaires	372
8.4 Niveaux d'énergie	301	10.2 Molécules polyatomiques	374
8.5 Fonctions d'onde	302	Théorie des orbitales moléculaires	378
Mouvement de rotation	306	10.3 L'ion moléculaire dihydrogène	378
8.6 Rotation en deux dimensions : particule sur un cercle	306	10.4 Molécules diatomiques homonucléaires	382
8.7 Rotation en trois dimensions : particule sur une sphère	310	10.5 Molécules diatomiques hétéronucléaires	388
8.8 Spin	315	P10.1 Prolongements en biochimie : Réactivité biochimique de O ₂ , N ₂ et NO	394
Liste des équations clés	317	Orbitales moléculaires des systèmes polyatomiques	395
Questions de réflexion	317	10.6 Approximation de Hückel	395
Exercices	317	10.7 Chimie informatique	401
Problèmes	319	10.8 Prévion des propriétés moléculaires	405
Bases mathématiques 4 : Équations différentielles	322	Liste des équations clés	407
BM4.1 Structure des équations différentielles	322	Informations complémentaires 10.1 : Compléments sur la méthode de Hartree-Fock	408
BM4.2 Solution des équations différentielles ordinaires	322	Questions de réflexion	409
BM4.3 Solution des équations aux dérivées partielles	323	Exercices	409
9 Les atomes : structure et spectres	324	Problèmes	410
Structure et spectres des atomes hydrogéoïdes	324	Bases mathématiques 6 : Matrices	414
9.1 Structure des atomes hydrogéoïdes	325	BM6.1 Définitions	414
9.2 Les orbitales atomiques et leur énergie	330	BM6.2 Addition et multiplication de matrices	414
9.3 Transitions spectroscopiques et règles de sélection	339	BM6.3 Équations aux valeurs propres	415
Structure des atomes polyélectroniques	340	11 Symétrie moléculaire	417
9.4 L'approximation orbitale	341	Éléments de symétrie des objets	417
9.5 Orbitales en champ autocohérent	349	11.1 Opérations et éléments de symétrie	418
Spectres des atomes complexes	350	11.2 Classification des molécules d'après leur symétrie	420
9.6 Largeur des raies spectrales	350	11.3 Quelques conséquences directes de la symétrie	425
9.7 Défauts quantiques et limites d'ionisation	352	Applications à la théorie des orbitales moléculaires et à la spectroscopie	427
9.8 États singulet et triplet	353	11.4 Tables de caractères et notations de symétrie	427
9.9 Couplage spin-orbite	354	11.5 Intégrales nulles et recouvrement des orbitales	433
9.10 Termes spectroscopiques et règles de sélection	357	11.6 Intégrales nulles et règles de sélection	439
P9.1 Prolongements en astrophysique : Spectroscopie des étoiles	361		
Liste des équations clés	362		
Informations complémentaires 9.1 : Séparation des modes de mouvement	362		

Liste des équations clés	441	Le devenir des états électroniquement excités	503
Questions de réflexion	441	13.4 Fluorescence et phosphorescence	503
Exercices	441	P13.2 Prolongements en biochimie : Microscopie de fluorescence	507
Problèmes	442	13.5 Dissociation et prédissociation	507
		13.6 Effet laser	508
12 Spectroscopie moléculaire 1 : spectres de rotation et de vibration	445	Liste des équations clés	512
		Informations complémentaires 13.1 : Exemples de lasers	513
		Questions de réflexion	515
		Exercices	515
		Problèmes	517
Caractéristiques générales de la spectroscopie	446	14 Spectroscopie moléculaire 3 : résonance magnétique	520
12.1 Techniques expérimentales	446		
12.2 Règles de sélection et moments de transition	447	Effets d'un champ magnétique sur les électrons et les noyaux	520
P12.1 Prolongements en astrophysique : Spectroscopie de rotation et de vibration de l'espace interstellaire	447	14.1 Énergie des électrons dans un champ magnétique	521
		14.2 Énergie des noyaux dans un champ magnétique	522
Spectres de rotation pure	449	14.3 Spectroscopies de résonance magnétique	523
12.3 Moments d'inertie	449		
12.4 Niveaux d'énergie de rotation	452	Résonance magnétique nucléaire	524
12.5 Transitions rotationnelles	456	14.4 Spectromètres RMN	525
12.6 Spectres Raman de rotation	459	14.5 Déplacement chimique	526
12.7 Statistique nucléaire et états rotationnels	460	14.6 Structure fine	532
		14.7 Changements conformationnels et processus d'échange	539
Vibrations des molécules diatomiques	462		
12.8 Vibrations moléculaires	462	Techniques de RMN à impulsions	540
12.9 Règles de sélection	464	14.8 Vecteur aimantation	540
12.10 Anharmonicité	465	14.9 Relaxation de spin	542
12.11 Spectres de vibration-rotation	468	P14.1 Prolongements en médecine : Imagerie par résonance magnétique	546
12.12 Spectres Raman de vibration des molécules diatomiques	469	14.10 Découplage des spins	548
		14.11 Effet Overhauser nucléaire	548
Vibrations des molécules polyatomiques	470	14.12 RMN à deux dimensions	550
12.13 Modes normaux	471	14.13 RMN des solides	551
12.14 Spectres d'absorption infrarouge des molécules polyatomiques	472		
P12.2 Prolongements en sciences de l'environnement : Réchauffement climatique	473	Résonance paramagnétique électronique	553
12.15 Spectres Raman de vibration des molécules polyatomiques	475	14.14 Spectromètres RPE	553
12.16 Vibrations vues sous l'angle de la symétrie moléculaire	476	14.15 Facteur g	553
		14.16 Structure hyperfine	555
Liste des équations clés	479	P14.2 Prolongements en biochimie et nanosciences : Marqueurs de spin	557
Informations complémentaires 12.1 : Spectromètres	479		
Informations complémentaires 12.2 : Règles de sélection pour la spectroscopie de rotation et de vibration	482	Liste des équations clés	559
Questions de réflexion	484	Informations complémentaires 14.1 : Transformée de Fourier du signal de précession libre	559
Exercices	484	Questions de réflexion	559
Problèmes	486	Exercices	560
		Problèmes	561
13 Spectroscopie moléculaire 2 : transitions électroniques	489	15 Thermodynamique statistique 1 : les concepts	564
Caractéristiques des transitions électroniques	489	Distribution des états moléculaires	565
13.1 Mesures d'intensité	490	15.1 Configurations et poids statistiques	565
13.2 Spectres électroniques des molécules diatomiques	491	15.2 Fonction de partition moléculaire	568
13.3 Spectres électroniques des molécules polyatomiques	498		
P13.1 Prolongements en biochimie : Photochimie de la vision	501		

Énergie interne et entropie	574	17.6 Interactions répulsives et bilan des interactions	642
15.3 Énergie interne	574	P17.2 Prolongements en sciences des matériaux : Stockage du dihydrogène dans les clathrates moléculaires	643
15.4 Entropie statistique	576	Gaz et liquides	643
P15.1 Prolongements en technologie : Méthodes pour atteindre de très basses températures	578	17.7 Interactions moléculaires dans les gaz	644
Fonction de partition canonique	579	17.8 L'interface liquide-vapeur	645
15.5 Ensemble canonique	579	17.9 Films superficiels	649
15.6 Information thermodynamique contenue dans la fonction de partition	581	17.10 Condensation	652
15.7 Molécules indépendantes	582	Liste des équations clés	653
Liste des équations clés	585	Informations complémentaires 17.1 : Interaction dipôle-dipôle	654
Informations complémentaires 15.1 : Distribution de Boltzmann	585	Informations complémentaires 17.2 : Généralités sur les faisceaux moléculaires	654
Informations complémentaires 15.2 : Formule de Boltzmann	587	Questions de réflexion	655
Questions de réflexion	588	Exercices	655
Exercices	588	Problèmes	656
Problèmes	590	18 Macromolécules et agrégats	659
16 Thermodynamique statistique 2 : applications	592	Structure et dynamique	659
Relations fondamentales	592	18.1 Les différents niveaux de structure	660
16.1 Fonctions thermodynamiques	592	18.2 Pelotes statistiques	660
16.2 La fonction de partition moléculaire	594	18.3 Propriétés mécaniques des polymères	665
Utilisation de la thermodynamique statistique	601	18.4 Propriétés électriques des polymères	667
16.3 Énergies moyennes	601	18.5 Structure des macromolécules biologiques	667
16.4 Capacités calorifiques	602	Agrégation et auto-assemblage	671
16.5 Équations d'état	605	18.6 Colloïdes	671
16.6 Interactions moléculaires dans les liquides	607	18.7 Micelles et membranes biologiques	674
16.7 Entropies résiduelles	609	Détermination de la taille et de la forme des macromolécules	677
16.8 Constantes d'équilibre	610	18.8 Masses molaires moyennes	678
P16.1 Prolongements en biochimie : Transition hélice-pelote dans les polypeptides	615	18.9 Les techniques	680
Liste des équations clés	616	Liste des équations clés	688
Informations complémentaires 16.1 : Fonction de partition de rotation d'un rotateur symétrique	617	Informations complémentaires 18.1 : Pelotes statistiques ou à peu près statistiques	689
Questions de réflexion	618	Questions de réflexion	690
Exercices	618	Exercices	690
Problèmes	619	Problèmes	691
17 Interactions moléculaires	622	19 État solide et matériaux	695
Propriétés électriques des molécules	622	Cristallographie	695
17.1 Moments dipolaires électriques	622	19.1 Réseaux et mailles élémentaires	695
17.2 Polarisabilités	625	19.2 Identification des plans réticulaires	697
17.3 Polarisation	626	19.3 Étude de la structure	699
17.4 Permittivité relative	628	19.4 Diffraction de neutrons et diffraction d'électrons	708
Interactions entre molécules	631	19.5 Solides métalliques	709
17.5 Interactions entre dipôles	631	19.6 Solides ioniques	711
P17.1 Prolongements en médecine : Reconnaissance moléculaire et conception de nouveaux médicaments	640	19.7 Solides moléculaires et réseaux covalents	714
		P19.1 Prolongements en biochimie : Cristallographie aux rayons X de macromolécules biologiques	715

Propriétés des solides	717	21 Vitesse des réactions chimiques	782
19.8 Propriétés mécaniques	717	Cinétique formelle	782
19.9 Propriétés électriques	719	21.1 Techniques expérimentales	783
P19.2 Prolongements en nanosciences : Nanofibres	723	21.2 Vitesse des réactions	786
19.10 Propriétés optiques	724	21.3 Lois de vitesse intégrées	790
19.11 Propriétés magnétiques	728	21.4 Réactions tendant vers un équilibre	796
19.12 Supraconducteurs	731	21.5 Influence de la température sur les vitesses de réaction	799
Liste des équations clés	733	Interprétation des lois de vitesse	802
Informations complémentaires 19.1 : Émission de lumière par les lasers solides et les diodes électroluminescentes	733	21.6 Réactions élémentaires	802
Questions de réflexion	734	21.7 Réactions élémentaires consécutives	803
Exercices	735	Exemples de mécanismes réactionnels	809
Problèmes	737	21.8 Réactions unimoléculaires	809
Bases mathématiques 7 : Séries de Fourier et transformations de Fourier	740	21.9 Cinétique de polymérisation	811
BM7.1 Séries de Fourier	740	21.10 Photochimie	815
BM7.2 Transformées de Fourier	741	P21.1 Prolongements en biochimie : Domestication de l'énergie rayonnante au cours de la photosynthèse	822
BM7.3 Théorème de convolution	742	Liste des équations clés	825
PARTIE 3 Dynamique	743	Questions de réflexion	825
20 Molécules en mouvement	745	Exercices	826
Mouvements moléculaires dans les gaz	745	Problèmes	828
20.1 Modèle cinétique des gaz	746	22 Dynamique réactionnelle	831
P20.1 Prolongements en astrophysique : Le Soleil : une boule de gaz parfait	752	Rencontres réactives	831
20.2 Chocs sur les parois et les surfaces	753	22.1 Théorie des collisions	832
20.3 Vitesse d'effusion	754	22.2 Réactions contrôlées par la diffusion	839
20.4 Propriétés de transport des gaz parfaits	755	22.3 Équation de bilan des flux de matière	842
Mouvements moléculaires dans les liquides	758	Théorie de l'état de transition	843
20.5 Résultats expérimentaux	758	22.4 Équation d'Eyring	844
20.6 Conductivité des solutions d'électrolyte	759	22.5 Aspects thermodynamiques	848
20.7 Mobilité des ions	760	Dynamique des collisions moléculaires	851
P20.2 Prolongements en biochimie : Canaux ioniques et pompes ioniques	764	22.6 Collisions réactives	851
Diffusion	766	22.7 Surfaces d'énergie potentielle	852
20.8 Point de vue thermodynamique	766	22.8 Quelques résultats théoriques et expérimentaux	853
20.9 Équation de la diffusion	770	Dynamique du transfert d'électron	856
20.10 Probabilités de diffusion	772	22.9 Transfert d'électrons dans les systèmes homogènes	857
20.11 Point de vue statistique de la diffusion	773	22.10 Processus de transfert d'électron aux électrodes	861
Liste des équations clés	774	P22.1 Prolongements en technologie : Piles à combustible	867
Informations complémentaires 20.1 : Caractéristiques du transport dans un gaz parfait	775	Liste des équations clés	868
Questions de réflexion	776	Informations complémentaires 22.1 : Énergie de Gibbs d'activation de transfert d'électrons	868
Exercices	777	Informations complémentaires 22.2 : Équation de Butler-Volmer	869
Problèmes	779	Questions de réflexion	871
		Exercices	871
		Problèmes	873

23 Catalyse	876		
Catalyse homogène	876		
23.1 Caractéristiques de la catalyse homogène	876		
23.2 Enzymes	878		
Catalyse hétérogène	884		
23.3 Croissance et structure de la surface des solides	885		
23.4 Degré d'adsorption	888		
23.5 Vitesse des processus de surface	894		
23.6 Mécanismes de la catalyse hétérogène	897		
23.7 Activité catalytique des surfaces	899		
		P23.1 Prolongements en technologie : Catalyse dans l'industrie chimique	900
		Liste des équations clés	903
		Informations complémentaires 23.1 : Isotherme BET	903
		Questions de réflexion	904
		Exercices	904
		Problèmes	906
		Solutions des exercices a)	948
		Solutions des problèmes de numéro impair	954
		Index	959

Liste des prolongements

Prolongements en astrophysique

P9.1	Spectroscopie des étoiles	361
P12.1	Spectroscopie de rotation et de vibration de l'espace interstellaire	447
P20.1	Le Soleil : une boule de gaz parfait	752

Prolongements en biochimie

P2.1	Analyse calorimétrique différentielle	62
P6.1	Conversion de l'énergie dans les cellules biologiques	211
P10.1	Réactivité biochimique de O ₂ , N ₂ et NO	394
P13.1	Photochimie de la vision	501
P13.2	Microscopie de fluorescence	507
P14.2	Marqueurs de spin	557
P16.1	Transition hélice-pelote dans les polypeptides	615
P19.1	Cristallographie aux rayons X de macromolécules biologiques	715
P20.2	Canaux ioniques et pompes ioniques	764
P21.1	Domestication de l'énergie rayonnante au cours de la photosynthèse	822

Prolongements en biologie

P2.2	Alimentation et réserves énergétiques	70
P5.1	Osmose en physiologie et en biochimie	175
P7.1	Microscopie électronique	259

Prolongements en sciences de l'ingénieur

P3.1	Réfrigération	103
-------------	---------------	-----

Prolongements en sciences de l'environnement

P1.1	Lois des gaz et météorologie	28
P12.2	Réchauffement climatique	473

Prolongements en sciences des matériaux

P3.2	Défauts cristallins	112
P5.2	Cristaux liquides	188
P17.2	Stockage du dihydrogène dans les clathrates moléculaires	643

Prolongements en médecine

P14.1	Imagerie par résonance magnétique	546
P17.1	Reconnaissance moléculaire et conception de nouveaux médicaments	640

Prolongements en nanosciences

P8.1	Boîtes quantiques	295
P8.2	Microscopie à balayage de sonde	299
P19.2	Nanofibres	723

Prolongements en technologie

P4.1	Fluides supercritiques	142
P6.2	Chimie supramoléculaire	226
P15.1	Méthodes pour atteindre de très basses températures	578
P22.1	Piles à combustible	867
P23.1	Catalyse dans l'industrie chimique	900



Fondamentaux

La **chimie** est la science de la matière et de ses changements, la **chimie physique** la branche de la chimie qui établit et développe ses principes en se servant des concepts fondamentaux sous-jacents de la physique ainsi que du langage des mathématiques ; elle fournit les principes de base permettant le développement de nouvelles méthodes spectroscopiques et leur interprétation, dans le but de bien connaître la structure des molécules et la distribution de leurs électrons, ainsi que pour relier les propriétés macroscopiques de la matière à celles des atomes qui la constituent ; elle ouvre aussi la voie au monde des réactions chimiques et nous permet de comprendre dans le détail la façon dont celles-ci se produisent. De fait, la chimie physique est à la base de toute la chimie, en apportant les principes fondamentaux que nous utilisons pour comprendre la structure et les changements qui se produisent ; elle est aussi à la base de toutes les techniques expérimentales.

Tout au long de cet ouvrage, nous ferons appel un certain nombre de notions. La plupart sont déjà familières à tous ceux ayant suivi des cours élémentaires de chimie, mais ce chapitre a pour but de les rappeler. Ceux qui suivent en donneront une connaissance plus approfondie, mais nous pensons qu'il sera utile de pouvoir se rapporter à tout moment à ces notions fondamentales. La chimie physique se situant à l'interface entre la physique et la chimie, il apparaît nécessaire de revoir aussi certaines des notions de la physique élémentaire dont nous aurons besoin.

- F.1. Atomes
- F.2. Molécules
- F.3. La matière au niveau macroscopique
- F.4. L'énergie
- F.5. Relation entre propriétés moléculaires et propriétés macroscopiques
- F.6. Champ électromagnétique
- F.7. Unités

Exercices

F.1 Atomes

Points clés a) Le modèle nucléaire de l'atome est à la base de toute considération relative à la structure des atomes : des électrons, chargés négativement, occupent des orbitales atomiques disposées en couches autour d'un noyau, chargé positivement. b) Le tableau périodique des éléments met en évidence les similitudes de configuration électronique des atomes, qui, à leur tour, conduisent à des similitudes de propriétés physiques et chimiques. c) Les ions monoatomiques sont des atomes chargés électriquement et sont caractérisés par leur nombre d'oxydation.

La matière est formée d'atomes. L'atome d'un élément est caractérisé par son **numéro atomique**, Z , le nombre de protons que contient son noyau. Le nombre de neutrons est variable dans de faibles limites, et le **nombre de nucléons** (également nommé *nombre de masse*), A , est la somme du nombre de protons et du nombre de neutrons. On appelle **isotopes** de l'élément les atomes de même numéro atomique mais dont les nombres de nucléons sont différents.

Conformément au **modèle nucléaire de l'atome**, un atome de nombre atomique Z consiste en un noyau de charge $+Ze$ entouré par Z électrons, chacun ayant une charge $-e$ (e est la charge électrique élémentaire ; pour sa valeur, et celles des autres constantes physiques fondamentales, voir la deuxième de couverture). Les électrons occupent des **orbitales atomiques**, les régions de l'espace où leur présence est la plus probable, une orbitale ne pouvant contenir plus de deux électrons. Les orbitales atomiques sont disposées en **couches** autour du noyau, chaque couche étant caractérisée par un **nombre quantique principal**, $n = 1, 2, \dots$. Une couche consiste en n^2 orbitales individuelles, groupées sous forme de

n sous-couches. Ces sous-couches, et les orbitales qu'elle comporte, sont désignées par les lettres s, p, d et f. Pour des atomes neutres autres que l'hydrogène, les sous-couches d'une même couche ont des énergies légèrement différentes.

L'occupation séquentielle des orbitales dans des couches successives conduit à des similarités périodiques quant aux **configurations électroniques** des atomes, la spécification des orbitales occupées, quand ces atomes sont disposés dans l'ordre de leur numéro atomique. On obtient ainsi le **tableau périodique** des éléments (dont une version est présentée en troisième de couverture). Les colonnes du tableau périodique se rapportent aux **groupes** et, conformément à la convention en vigueur, sont numérotées de 1 à 18. Les rangées successives du tableau périodique sont appelées **périodes**, le nombre de périodes étant égal au nombre quantique principal de la **couche de valence**, la couche la plus externe de l'atome. Le tableau périodique est divisé en **blocs** s, p, d et f, selon la dernière sous-couche occupée dans la formulation de la configuration électronique de l'atome. Les membres du bloc d (tout particulièrement les membres des blocs d des groupes de 3 à 11) sont connus sous le nom de **métaux de transition** ; ceux du bloc f (qui ne sont pas classés en groupes numérotés) sont parfois appelés **métaux de transition internes**. La rangée supérieure du bloc f (période 6) est celle des **lanthanides**¹ et la rangée inférieure (période 7) celle des **actinides**. Certains des groupes ont des noms bien connus : le groupe 1 est celui des **métaux alcalins**, le groupe 2 (notamment le calcium, le strontium et le baryum) celui des **métaux alcalino-terreux**, le groupe 17 celui des **halogènes** et le groupe 18 celui des **gaz nobles** (ou, plus couramment, *gaz rares*). En gros, les éléments situés vers la gauche du tableau périodique sont des **métaux** ; ceux vers la droite sont des **non-métaux**, et les deux classes d'éléments se rencontrent sur une diagonale allant du bore au polonium, où sont situés les **semi-métaux** (anciennement métalloïdes), qui ont des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des non-métaux.

Un **ion** monoatomique est un atome chargé électriquement. Quand un atome gagne un électron ou plus, il devient un **anion**, chargé négativement ; quand il perd un électron ou plus, il devient un **cation**, chargé positivement. La charge d'un ion est appelée **nombre d'oxydation** de l'élément dans cet état. Ainsi, le nombre d'oxydation de Mg^{2+} est de +2, et celui de l'oxygène O^{2-} est de -2. Il convient généralement, ce que l'on ne fait pas toujours, de faire la distinction entre le nombre d'oxydation et l'**état d'oxydation**, l'état physique de l'atome ayant un nombre d'oxydation donné. Ainsi, le nombre d'oxydation *du* magnésium est de +2 quand il est présent sous forme de Mg^{2+} , et il est présent *dans* l'état Mg^{2+} . Les éléments forment des ions qui sont caractéristiques de leur position dans le tableau périodique. Ainsi, les éléments métalliques forment généralement des cations par perte d'électrons à partir de leur couche la plus externe et acquièrent la configuration du gaz rare qui les précèdent. Les éléments appartenant aux non-métaux forment généralement des anions par un enrichissement en électrons et leur configuration électronique atteint celle du gaz rare qui les suit.

F.2 Molécules

Points clés a) Les composés covalents sont formés de molécules individuelles dans lesquelles des atomes sont liés par des liaisons covalentes. b) Les composés ioniques sont constitués de cations et d'anions formant un réseau cristallin. c) Les structures de Lewis sont des modèles utiles des modes de liaison dans les molécules. d) La théorie des répulsions des paires d'électrons de la couche de valence, RPECV, ou de Gillespie (*VSEPR theory*), sert à prévoir les structures tridimensionnelles à partir de leur structure de Lewis. e) Les électrons des liaisons covalentes sont partagés de façon non symétrique entre les noyaux liés.

Une **liaison chimique** est un lien entre atomes. Les composés qui contiennent un élément métallique forment généralement, mais d'une façon loin d'être systématique, des **composés ioniques** qui sont constitués de cations et d'anions formant un réseau cristallin. Dans un composé ionique, la structure est due aux interactions électrostatiques (Section F4) entre ions dans le cristal, mais il est impropre de parler de liaison pour une paire spécifique d'ions

¹ N.d.t. : L'UICPA (*Red Book*) recommande d'utiliser les termes *lanthanoids* et *actinoids* au lieu de *lanthanides* et *actinides*, la terminaison « -ide » désignant en anglais des anions. Comme le problème ne se pose pas en français (terminaison « -ure » pour les anions), et puisque la terminaison « -oïde » signifie « qui ressemble à » et non « qui appartient à la famille de » comme le suggère la terminaison « -ide », il semble préférable de conserver les noms habituels, c'est-à-dire « lanthanides » et « actinides ».

voisins. L'unité la plus petite d'un composé ionique est appelée **unité formulaire**. Ainsi, NaNO_3 , qui consiste en un cation Na^+ et un anion NO_3^- , est l'unité formulaire du nitrate de sodium. Les composés qui ne contiennent pas d'élément métallique sont généralement des **composés covalents**, qui sont formés de molécules discrètes. Dans ce cas, les liaisons entre les atomes d'une molécule sont des **liaisons covalentes**, ce qui signifie qu'elles consistent en des paires partagées d'électrons.

La disposition de liaisons entre atomes voisins est visualisée par une **formule de Lewis**, dans laquelle une liaison est représentée par un trait et un **doublet libre** (ou *doublet d'électrons non liants*), une paire d'électrons de valence non engagés dans des liaisons, par deux points. Les formules de Lewis sont écrites en permettant à chaque atome de partager des électrons jusqu'à ce qu'il ait acquis un **octet** de huit électrons (pour l'hydrogène, un **doublet** de deux électrons). Une paire partagée d'électrons est une **liaison simple**, deux paires d'électrons partagés une **liaison double**, et trois paires d'électrons partagés une **liaison triple**. L'atome d'un élément de la période 3, ou plus, peut avoir plus de huit électrons dans sa couche de valence et donc être **hypervalent**, c'est-à-dire qu'il peut former plus de liaisons que la règle de l'octet ne lui permet (par exemple, dans SF_6) ou bien former plus de liaisons avec un petit nombre d'atomes (par exemple, une des formules de Lewis de SO_4^{2-} , avec une ou plusieurs doubles liaisons). Quand on peut écrire plusieurs formules de Lewis pour un même ensemble organisé d'atomes, on considère qu'il y a **résonance**, c'est-à-dire l'existence d'une forme moyenne entre des structures limites, et une répartition sur la molécule du caractère de liaison multiple (par exemple, les deux structures de Kekulé du benzène). On trouvera sur la figure F.1 des exemples de formules de Lewis.

Sauf dans les cas simples, une formule de Lewis ne représente pas la structure en trois dimensions d'une molécule. Le mode d'approche le plus simple pour prévoir la forme d'une molécule est décrit par la théorie dite des **répulsions des paires d'électrons de la couche de valence**, RPECV ou théorie de Gillespie (théorie *VSEPR*, pour *Valence Shell Electronic Pairs Repulsion*). Selon cette théorie, les régions de forte densité en électrons, telles que celles représentées par des liaisons — simples ou multiples — et les doublets libres, prennent des orientations autour de l'atome central telles que leurs distances soient maximales. On repère les positions des atomes liés (mais pas des doublets libres) et on les utilise pour classer la géométrie d'une molécule dans une catégorie donnée. Ainsi, quatre régions de forte densité électronique adoptent un arrangement tétraédrique ; si un atome se trouve dans chacune de ces positions (comme dans CH_4), la molécule est tétraédrique ; s'il y a un atome en trois positions seulement (comme dans NH_3), la molécule est pyramidale à base triangulaire (pyramidale trigonale) ; ainsi de suite. Les noms des diverses formes que l'on trouve le plus souvent sont répertoriées sur la figure F.2. Dans une version plus poussée de la théorie, on suppose que les doublets libres repoussent les autres doublets plus fortement que ne le font des liaisons. Une molécule adopte donc une géométrie telle que, si elle n'est pas pleinement imposée par la symétrie, les répulsions

Bonne pratique Certains chimistes utilisent le terme « molécule » pour désigner la plus petite partie d'un composé ayant la composition de son ensemble, qu'il s'agisse indifféremment d'un composé ionique ou d'un composé covalent, et parlent « d'une molécule de NaCl ». Nous utilisons le terme « molécule pour désigner une entité covalente (comme H_2O). Pour un composé ionique nous employons le terme « unité formulaire ».

N.d.t. : On considère assez fréquemment, conformément à un usage anciennement établi, que le terme « molécule » désigne la plus petite partie d'un corps formé d'entités discrètes et qui conserve l'essentiel de ses propriétés (ce qui ne serait pas le cas d'un composé ionique). Selon cette optique (voir par exemple, le *Dictionnaire de Thermodynamique, de l'Absolu au Zéro absolu*, P. Perrot, InterEditions, Paris, 1994, p. 46), une molécule peut être monoatomique (par exemple, une molécule de gaz rare ou un atome métallique à l'état vapeur), mais cet usage est devenu peu fréquent dans les différents domaines de la chimie et de la physique. Cette conception a toutefois fortement influencé l'emploi de l'adjectif « moléculaire » pour former de nombreux termes consacrés, dont certains sont notamment rencontrés dans cet ouvrage et définis récemment, par exemple dans le *Green Book*. Nous mentionnerons cet usage chaque fois que cela nous apparaîtra utile à la compréhension du texte. La notion d'unité formulaire (*formula unit*) est précisée dans le *Green Book* de l'UICPA et dans *Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique*.

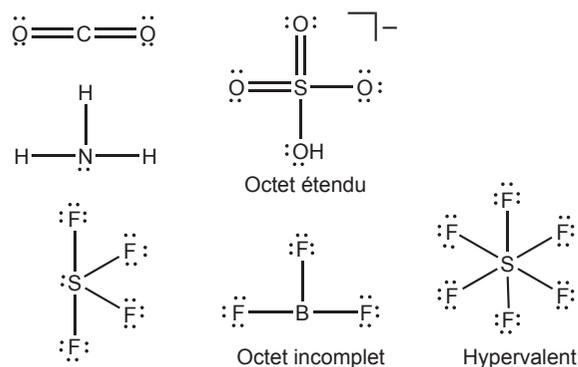


Fig. F.1 Structures de Lewis pour quelques molécules simples ou ions. Ces structures représentent la disposition des liaisons et des doublets libres, mais ne donnent aucune indication sur la géométrie de ces espèces.

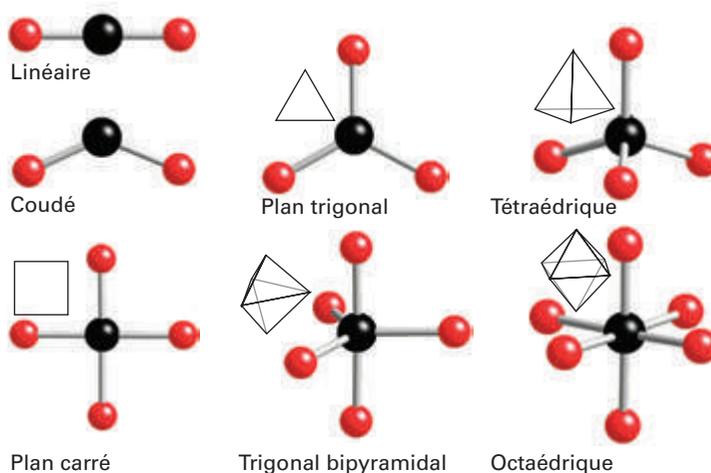


Fig. F.2 Qualificatifs employés pour décrire des ions ou des molécules polyatomiques symétriques.

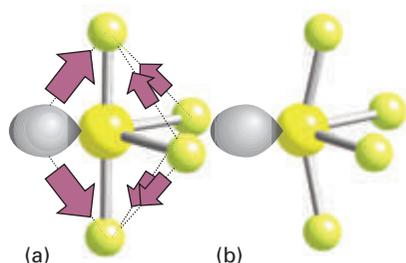


Fig. F.3 (a) Origine des répulsions qui déterminent la géométrie de la molécule SF_6 selon le modèle RPECV/VSEPR. (b) Par suite de ces interactions, la molécule adopte une forme « en balançoire ».

entre doublets soient minimales. Ainsi, dans SF_4 , le doublet libre adopte une position équatoriale et les deux liaisons axiales s'éloignent légèrement par rapport à lui, si bien que la molécule adopte la forme dite « en balançoire » (figure F.3).

Les liaisons covalentes peuvent être **polaires** ou correspondre à un partage inégal de la paire d'électrons, avec pour conséquence que l'un des atomes possède une charge positive (notée $\delta+$) et l'autre une charge négative (notée $\delta-$). L'aptitude d'un atome à attirer vers lui les électrons quand il appartient à une molécule est exprimée par l'**électronégativité**, χ (chi ou xi), de l'élément. La juxtaposition de deux charges égales et opposées constitue un **dipôle électrique**. Si les charges sont notées $+Q$ et $-Q$ et qu'elles sont séparées par une distance d , le **moment électrique dipolaire** s'écrit $\mu = Qd$. Qu'une molécule soit au total polaire ou non apolaire dépend de la disposition de ses liaisons. En effet, une molécule fortement symétrique peut avoir au total un moment polaire nul. Ainsi, bien que la molécule linéaire CO_2 (qui est structurellement OCO) possède des liaisons CO polaires, leurs effets se compensent, et la molécule est globalement apolaire.

F.3 La matière au niveau macroscopique

Points clés a) Au niveau macroscopique, la matière peut être solide, liquide ou gazeuse. b) L'état d'un échantillon macroscopique de matière est défini en spécifiant ses propriétés, telles que sa masse, son volume, sa quantité de matière, sa pression et sa température. c) La loi des gaz parfaits est une relation entre la pression, le volume, la quantité de matière et la température d'un gaz idéalisé.

La **matière macroscopique** consiste en un grand nombre d'atomes, de molécules ou d'ions. Son état physique est d'être solide, liquide ou gazeux. Les termes « solide », « liquide » et « gaz » se définissent comme suit :

Solide : État de la matière tel que celle-ci adopte et conserve une forme indépendante du récipient où elle se trouve.

Liquide : État de la matière tel que celle-ci adopte la forme d'une partie du récipient qu'elle occupe (dans le champ de la pesanteur, la partie la plus basse) et se trouve séparée de la partie inoccupée du récipient par une surface définie.

Gazeux : État de la matière tel que celle-ci remplit immédiatement et totalement n'importe quel récipient qu'elle occupe.

L'état solide et l'état liquide sont deux exemples d'**état condensé** de la matière. L'état liquide et l'état gazeux sont deux exemples d'**état fluide** de la matière, car un liquide ou un gaz s'écoulent s'ils sont soumis à des forces (telles que la force de la pesanteur).

L'état d'un échantillon de matière est défini en spécifiant les valeurs de différentes grandeurs qui le caractérise, dont

La **masse**, m , est une mesure de la quantité de matière présente (unité : kilogramme, kg)².

Le **volume**, V , est la quantité d'espace qu'occupe l'échantillon (unité : mètre cube, m³).

La **quantité de matière**, n , est une mesure du nombre des entités spécifiées (atomes, molécules ou unités formulaires) présent dans l'échantillon (unité : mole, mol).

Une **propriété extensive** d'un échantillon de matière est une propriété qui dépend de la quantité de matière présente dans cet échantillon ; une **propriété intensive** est une propriété qui en est indépendante. Le volume est une propriété extensive ; la masse volumique, ρ (rho), la masse d'un échantillon par unité de volume, $\rho = m/V$, est une propriété intensive.

La quantité de matière, n (appelée parfois, de façon impropre, « nombre de moles ») est une mesure du nombre d'entités spécifiées présentes dans l'échantillon. C'est le nom officiel de cette grandeur, souvent simplifié en « quantité chimique » ou simplement « quantité ». L'unité 1 mol est définie officiellement³ comme la quantité de matière contenant autant d'entités élémentaires (atomes, molécules, ions, électrons, autres entités spécifiées) qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone-12. Le nombre d'entités par mole est appelé **constante d'Avogadro**, N_A ; la valeur actuellement acceptée est de $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. (Notons que N_A est affecté d'une unité ; ce n'est pas un nombre pur). La **masse molaire d'une espèce**, M (avec officiellement pour unité le kilogramme par mole, mais très souvent le gramme par mole, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est la masse par mole de ses atomes, de ses molécules ou de ses unités formulaires. La quantité de matière d'entités spécifiques dans un échantillon peut être facilement calculée à partir de sa masse en notant que

$$n = \frac{m}{M} \quad (\text{F.1})$$

Un échantillon de matière peut être soumis à une **pression**, p (unité : pascal, Pa ; $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$), définie comme la force, F , divisée par l'aire, A , de la surface sur laquelle s'applique la force. Un échantillon de gaz inerte exerce une pression sur les parois de son récipient parce que les molécules de gaz sont continuellement engagées dans un mouvement aléatoire et qu'elles exercent donc une force lorsqu'elles viennent frapper les parois. La fréquence de ces chocs est généralement si grande que la force, et donc la pression, est perçue comme stationnaire. Bien que le pascal soit l'unité SI (section F.6), il est également courant d'exprimer la pression en bars ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) ou en atmosphères normales ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$, exactement), les deux correspondant à une pression atmosphérique ordinaire. Nous verrons que, puisque de nombreuses propriétés physiques dépendent de la pression exercée sur un échantillon, il convient généralement de choisir une valeur particulière de la pression lorsqu'on présente leurs valeurs. La pression de référence, la **pression standard**, pour présenter des grandeurs physiques est à présent prise exactement à $p^\circ = 1 \text{ bar}$. On verra le rôle de la pression standard dès le chapitre 2.

Pour définir complètement l'état d'un échantillon, il est nécessaire également d'indiquer sa **température**, T . La température est au plan formel une grandeur qui détermine la direction dans laquelle l'énergie va s'écouler sous forme de chaleur quand deux échantillons sont placés au contact l'un de l'autre au travers d'une paroi conductrice thermiquement : l'énergie s'écoule de l'échantillon à la température la plus haute à l'échantillon à la température la plus basse. Le symbole T est utilisé pour désigner la **température thermodynamique**, échelle absolue avec $T = 0$ comme point le plus bas. Les températures au-dessus de $T = 0$ sont généralement exprimées en utilisant l'**échelle Kelvin**, dans laquelle les niveaux

Bonne pratique Il faut bien distinguer la masse atomique ou la masse moléculaire (la masse d'un seul atome ou d'une molécule ; unités kg) de la masse molaire (la masse par mole d'atomes ou de molécules ; unités $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$). Les masses moléculaires relatives d'atomes et de molécules, $M_r = m/m_u$, où m désigne la masse de l'atome ou molécule et m_u la constante de masse atomique, sont encore parfois appelées « poids atomiques » et « poids moléculaires », bien que ce soit des grandeurs sans unité et non des poids (la force de la pesanteur exercée sur un objet). Même l'UICPA continue à utiliser ces termes « pour des raisons historiques ».

Bonne pratique Notons qu'on écrit $T = 0$, et non pas $T = 0 \text{ K}$. Les traitements généraux en science doivent être exprimés sans faire référence à un système particulier d'unités. De plus, puisque T (au contraire de θ) est une grandeur absolue, la plus basse température est 0, quelle que soit l'échelle utilisée pour exprimer les températures plus élevées (telle que l'échelle Kelvin ou l'échelle Rankine). De même, on écrit $m = 0$, non pas $m = 0 \text{ kg}$, et $l = 0$, mais non pas $l = 0 \text{ m}$.

² N.d.t. : On notera que cette définition de la masse, en accord avec la définition du Dictionnaire de l'Académie française, est en conflit avec la notion de quantité de matière introduite ci-dessous.

³ N.d.t. : Cette définition de la mole complète celle donnée par les auteurs. Nous avons repris ici la définition officielle adoptée en 1971 par la 14^e Conférence générale des poids et mesures (CGPM). Sur la base des décisions de 1980, le Comité consultatif des unités (CCU) précise en outre : « Dans cette définition, il est entendu que l'on se réfère à des atomes de carbone-12 non liés, au repos et dans leur état fondamental. » La mole ainsi définie est l'une des sept unités de base du SI. L'expression « entité élémentaire » peut être considéré comme se rapportant à la fois aux « entités moléculaires » au sens défini par l'UICPA (*Gold Book*) (c'est-à-dire des « objets ») et des entités matérielles ou non qui ne sont pas classées parmi les entités moléculaires, comme les unités formulaires, les électrons et les photons.

de température sont appelées **kelvins** (K). L'échelle Kelvin est définie en plaçant le point triple de l'eau (la température à laquelle la glace, l'eau liquide et la vapeur d'eau sont mutuellement en équilibre) à exactement 273,16 K. De ce fait, on trouve expérimentalement que le point de fusion de la glace (point de congélation de l'eau) sous 1 atm est 0,01 K au-dessous du point triple, si bien que le point de fusion de la glace est de 273,15 K. L'échelle Kelvin n'est pas adaptée à des mesures de la vie courante, et il est courant d'utiliser l'**échelle Celsius**, définie à partir de l'échelle Kelvin par l'équation

$$\theta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273,15 \quad \text{Définition de l'échelle Celsius} \quad (\text{F.2})$$

Bonne pratique Bien que le terme « gaz idéal » soit assez souvent utilisé à la place de « gaz parfait », certaines raisons conduisent à préférer cette dernière appellation. Dans un système idéal (comme cela sera décrit dans le chapitre 5), les interactions entre molécules dans un mélange sont identiques. Dans un gaz parfait, non seulement les interactions sont identiques, mais elles sont nulles. Peu de gens, cependant, font cette distinction.

Ainsi, le point de fusion de la glace est de 0 °C et son point d'ébullition de 100 °C (sous 1 atm, plus précisément à 99,974 °C). Dans cet ouvrage, T représente invariablement la température thermodynamique (ou absolue) ; la température Celsius est désignée par θ (thêta).

Les grandeurs qui définissent l'état d'un système ne sont pas de façon générale indépendantes les unes des autres. L'exemple le plus important de relation entre elles est celui des fluides idéalisés que l'on qualifie de **gaz parfait** (parfois appelé aussi « gaz idéal »), pour lequel

$$pV = nRT \quad \text{Équation des gaz parfaits} \quad (\text{F.3})$$

Dans cette équation, R est la **constante des gaz**, une constante universelle (dans le sens d'être indépendante de la nature chimique du gaz), dont la valeur est de $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'équation F.3 est centrale pour la description des gaz dans le chapitre 1.

F.4 L'énergie

Points clés a) L'énergie est la capacité à effectuer un travail. b) L'énergie totale d'une particule est la somme de son énergie potentielle et de son énergie cinétique. L'énergie cinétique d'une particule est l'énergie qu'elle possède du fait de son mouvement. L'énergie potentielle d'une particule est l'énergie qu'elle possède du fait de sa position. c) L'énergie potentielle électrostatique (ou énergie potentielle de Coulomb) entre deux charges séparées d'une distance r varie en $1/r$.

Une part importante de la chimie se rapporte aux transferts et aux transformations de l'énergie, et il est important de définir cette grandeur familière avec précision : l'**énergie** est la capacité à effectuer un travail. Quant au travail, on le définit comme étant un mouvement face à une force opposée. L'unité SI de l'énergie est le joule (J), avec

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

(cf. section F.7)

Un corps peut posséder deux sortes d'énergie, une énergie cinétique et une énergie potentielle. L'**énergie cinétique**, E_c , d'un objet est l'énergie qu'il possède du seul fait de son mouvement. Pour un objet de masse m se déplaçant à la vitesse v , on a

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{Énergie cinétique} \quad (\text{F.4})$$

L'**énergie potentielle**, E_p , ou, le plus souvent, V , d'un objet est l'énergie qu'il possède du seul fait de sa position. On ne peut donner d'expression universelle de l'énergie potentielle, car elle dépend du type de force exercée sur l'objet. Pour une particule de masse m à une altitude h , proche de la surface de la Terre, l'énergie potentielle gravitationnelle s'écrit :

$$V(h) = V(0) + mgh \quad \text{Énergie potentielle gravitationnelle} \quad (\text{F.5})$$

équation dans laquelle g désigne l'accélération due à la pesanteur ($g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$). Le zéro d'énergie potentielle est arbitraire, et, dans ce cas, il est commode de choisir $V(0) = 0$.

L'une des formes les plus importantes de l'énergie en chimie est l'**énergie potentielle électrostatique** (ou *énergie de Coulomb*), l'énergie potentielle due à l'interaction électrostatique entre deux charges électriques ponctuelles dans le vide. Pour une charge ponctuelle Q_1 se trouvant à une distance r d'une autre charge ponctuelle Q_2 dans le vide, l'énergie potentielle électrostatique est donnée par l'équation :

$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{Énergie potentielle électrostatique} \quad (\text{F.6})$$

Il est classique, comme ici, de fixer à zéro l'énergie potentielle pour des charges infiniment éloignées. De ce fait, deux charges opposées ont une énergie potentielle négative pour des distances finies, tandis que deux charges de même signe ont une énergie potentielle positive. La charge est exprimée en coulombs (C), souvent comme le produit d'un nombre et de la charge électrique élémentaire, e . Aussi la charge de l'électron est-elle égale à $-e$, et celle du proton à $+e$; la charge d'un ion est égale à ze , où z désigne le **nombre de charge** (positif pour les cations, négatif pour les anions). La constante ϵ_0 (epsilon zéro) désigne la **permittivité du vide**⁴, une constante physique fondamentale dont la valeur est de $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Dans un milieu autre que vide, l'énergie potentielle d'interaction entre deux charges est diminuée, et la permittivité du vide est remplacée par la **permittivité**, ϵ , du milieu. La permittivité est souvent exprimée comme le produit

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (\text{F.7})$$

c'est-à-dire la permittivité du vide multipliée par un facteur sans dimension, ϵ_r , la **permittivité relative** (anciennement appelée *constante diélectrique*).

L'**énergie totale** d'une particule est la somme de ses énergies cinétique et potentielle, soit :

$$E = E_c + E_p \quad (\text{F.8})$$

Nous utiliserons fréquemment la loi apparemment universelle de la nature qui dit que l'*énergie est conservée*; c'est-à-dire que l'énergie n'est jamais ni créée ni détruite. Bien que l'énergie puisse être transportée d'un endroit à un autre et transformée d'une forme en une autre, l'énergie totale reste constante.

F.5 Relation entre propriétés moléculaires et propriétés macroscopiques

Points clés a) Les niveaux d'énergie de particules enfermées dans un volume réduit sont quantifiés. b) La distribution de Boltzmann est une formule permettant de calculer les populations relatives d'états de différentes énergies. c) Le théorème d'équipartition permet de calculer l'énergie de certains systèmes.

L'énergie d'une molécule, d'un atome ou d'une particule élémentaire enfermée dans une région de l'espace est **quantifiée**, c'est-à-dire qu'elle ne peut prendre que certaines valeurs discrètes. Ces énergies permises sont appelées **niveaux d'énergie** (ou niveaux énergétiques). Les valeurs des énergies permises dépendent des caractéristiques de la particule (par exemple, sa masse) et de l'étendue de la région dans laquelle elle est enfermée. La quantification de l'énergie est primordiale — dans le sens où les énergies permises sont très séparées — pour des particules de faible masse enfermées dans de petites régions de l'espace. Par voie de conséquence, la quantification est très importante pour les atomes et les molécules, mais généralement sans aucune importance pour des corps macroscopiques. Pour des particules dans des récipients de dimensions macroscopiques, la séparation des niveaux d'énergie est si faible qu'en pratique le mouvement des particules dans l'espace — leur mouvement de translation — n'est pas quantifié et que l'énergie peut varier de façon presque continue⁵. Comme on le verra plus précisément dans le chapitre 7, la quantification devient progressivement de plus en plus importante à mesure que l'on passe des mouvements de rotation à ceux de vibration puis aux mouvements des électrons. L'écart énergétique entre niveaux d'énergie de rotation (dans les petites molécules, environ 10^{-23} J , soit $0,01 \text{ zJ}$, correspondant à environ $0,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) est plus faible que pour les niveaux d'énergie de vibration (environ $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), qui est lui-même plus faible que pour les niveaux électroniques d'énergie (environ 10^{-18} J , soit 1 aJ , correspondant à environ $10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). La figure F.4, représente ces écarts typiques d'énergie.

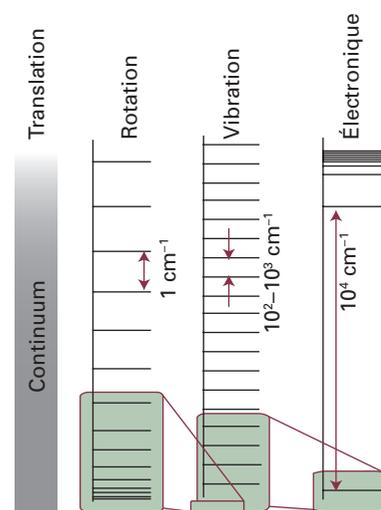


Fig. F.4 Écarts typiques entre niveaux énergétiques (exprimés en nombres d'onde) pour quatre types de système.

Brève remarque

L'explication des préfixes peu courants, mais pour nous importants, **z** (pour zepto) et **a** (pour atto) se trouve dans la section F.7 concernant l'emploi des unités.

⁴ N.d.t. : Dans le *Green Book et Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique* (p. 16 et 111), cette constante physique fondamentale est désignée par le terme « constante électrique ».

⁵ N.d.t. : Comme on le verra dans le texte, la quantification de l'énergie de translation est néanmoins très importante en thermodynamique statistique car elle détermine en grande partie l'entropie.

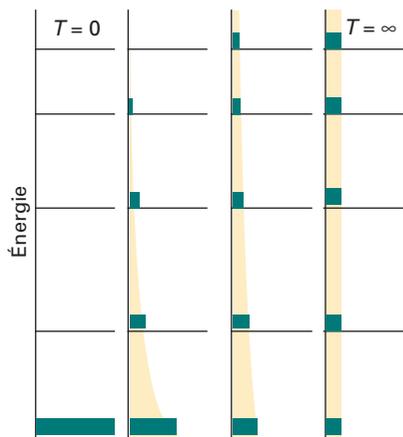


Fig. F.5 Distribution de Boltzmann des populations pour un système de cinq niveaux d'énergie quand la température augmente de zéro à l'infini.

a) Distribution de Boltzmann

L'agitation thermique incessante que connaît les molécules dans un échantillon quand $T > 0$ assure le fait qu'elles se trouvent réparties sur les niveaux d'énergie disponibles. Une molécule particulière peut se trouver dans un état correspondant à un faible niveau d'énergie en un instant donné, puis être excitée pour passer à un niveau élevé d'énergie à l'instant d'après. Bien que nous ne puissions pas connaître l'état d'une seule molécule, on peut parler en termes de nombres *moyens* de molécules dans chaque état. Même si des molécules individuelles peuvent changer d'état du fait des collisions, leur nombre moyen dans chaque état reste constant (pour peu que la température reste la même).

Le nombre moyen de molécules dans un état est appelé **population** de l'état. À $T = 0$, seul l'état de plus basse énergie est occupé. Une augmentation de la température excite certaines de molécules pour atteindre des niveaux énergétiques plus élevés, et de plus en plus d'états deviennent accessibles quand on augmente encore la température (figure F.5). La formule pour calculer les populations relatives de divers états énergétiques est appelée **distribution de Boltzmann**, obtenue par le chercheur autrichien Ludwig Boltzmann vers la fin du XIX^e siècle. Nous démontrerons cette équation et nous étudierons cette distribution de façon plus complète dans le chapitre 15 ; pour l'instant il est seulement important de savoir qu'elle donne le rapport des nombres de particules dans deux états d'énergies E_i et E_j , soit :

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(E_i - E_j)/kT} \quad \text{Distribution de Boltzmann} \quad (\text{F.9})$$

où k est la **constante de Boltzmann**, constante fondamentale dont la valeur est $k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Cette constante intervient dans toute la chimie physique, souvent sous la forme (molaire) déguisée de la constante des gaz, car

$$R = N_A k \quad (\text{F.10})$$

où N_A est la constante d'Avogadro. Nous verrons dans le Chapitre 15 que la distribution de Boltzmann est le lien essentiel pour exprimer les grandeurs macroscopiques de la matière à partir du comportement des atomes qui la constituent.

Les principales caractéristiques de la distribution de Boltzmann dont il faut se souvenir sont les suivantes :

- Plus l'énergie d'un état est élevée, plus la population de celui-ci est faible.
- Plus la température est forte, plus grande est la probabilité pour qu'un état de haute énergie soit occupé.
- Davantage de niveaux sont occupés de façon appréciable s'ils sont proches les uns des autres comparés à kT (comme c'est le cas pour les états rotationnels et translationnels) que lorsqu'ils sont très séparés (comme pour les états vibrationnels et électroniques).

La figure F.6 donne aperçu de la forme de la distribution de Boltzmann pour quelques cas typiques d'ensembles de niveaux énergétiques. La forme particulière de l'histogramme de population des niveaux rotationnels provient du fait que l'équation F.9 s'applique à des états *individuels* et que, pour la rotation d'une molécule, le nombre d'états rotationnels correspondant à une énergie donnée augmente avec l'énergie. En gros, le nombre de plans de rotation augmente avec l'énergie, et, par voie de conséquence, bien que la population dans chaque *état* diminue quand l'énergie augmente, la population des *niveaux* passe par un maximum.

Une des relations les plus simples entre grandeurs microscopiques et grandeurs macroscopiques est celle qu'a apportée la **théorie cinétique moléculaire**⁶, un modèle des gaz parfaits. Selon ce modèle, il est supposé que les molécules, considérées comme des particules de taille négligeable, se déplacent sans cesse de manière aléatoire et n'interagissent pas entre elles, sauf au moment de leurs brèves collisions. Aux différentes vitesses correspondent des énergies cinétiques différentes, de sorte que l'équation de Boltzmann peut servir à prévoir les proportions des molécules possédant une vitesse particulière à une température donnée.

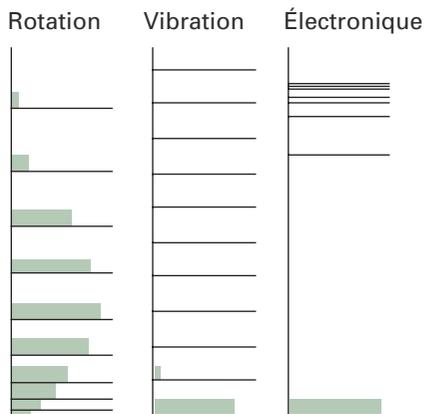


Fig. F.6 Distribution de Boltzmann des populations pour des niveaux rotationnels, vibrationnels et électroniques à la température ambiante.

⁶ N.d.t. : On trouve ici un exemple d'emploi de l'adjectif « moléculaire » dans un sens plus large que dans celui de « relatif aux molécules polyatomiques » (cf. la n.d.t. à la p. 3 après la note de *Bonne pratique*). La théorie est applicable quand le gaz est un gaz noble ou une vapeur métallique, par exemple, sans changer de vocabulaire. Dans le même esprit, les termes « vitesse moléculaire », « quantité de mouvement moléculaire » et « position moléculaire » ne se rapportent pas nécessairement qu'à des molécules dans le sens restreint de molécules polyatomiques (*Green Book, Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique*, p. 45). Dans la section qui suit, il conviendra aussi de comprendre dans un sens large les expressions « grandeur moléculaire » et « interactions intermoléculaire ».

L'expression donnant la proportion de molécules ayant une certaine vitesse est appelée **distribution de Maxwell** et ses caractéristiques sont résumées sur la figure 7. La distribution de Maxwell, qui est démontrée, précisée et étudiée plus complètement dans le chapitre 20, peut être utilisée pour montrer que la vitesse moyenne, v_{moy} , des molécules dépend de la température et de leur masse molaire suivant l'équation

$$v_{\text{moy}} \propto \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad (\text{F.11})$$

La vitesse moyenne augmente donc avec la racine carrée de la température et décroît quand la racine carrée de la masse molaire augmente. Ainsi, la vitesse moyenne est grande pour des molécules légères et pour des températures élevées. La distribution donne intrinsèquement davantage d'informations que la seule valeur moyenne. Ainsi, par exemple, la queue de la distribution est plus longue aux hautes températures qu'aux basses, ce qui indique qu'à haute température il y a, dans un échantillon, relativement davantage de molécules dont la vitesse est nettement supérieure à la moyenne.

b) Équipartition

La distribution de Boltzmann peut être utilisée pour calculer l'énergie moyenne associée à chaque mode de mouvement d'une molécule (comme nous le verrons en détail dans les chapitres 15 et 16). Toutefois, pour certains modes de mouvement (ce qui veut dire en pratique la translation de toute molécule et la rotation de toute molécule, sauf les plus légères), il existe un raccourci, qui consiste à utiliser le **théorème d'équipartition**. Ce théorème (qui est déduit de la distribution de Boltzmann) dit que

Dans un échantillon à une température T , toutes les contributions quadratiques à l'énergie totale ont la même valeur moyenne $\frac{1}{2}kT$.

Théorème
d'équipartition

L'expression « contribution quadratique » signifie simplement qu'il s'agit d'une contribution à l'énergie qui dépend du carré d'une position ou d'une vitesse (ou d'une quantité de mouvement). Par exemple, puisque l'énergie cinétique d'un objet de masse m libre de se déplacer dans trois directions s'écrit $E_c = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$, il existe pour cette énergie trois contributions quadratiques. Ce théorème implique que l'énergie cinétique moyenne associée au mouvement parallèle à l'axe x est la même que les énergies cinétiques moyennes associées à des mouvements parallèles aux axes y et z . C'est-à-dire que, pour un échantillon normal (un échantillon en équilibre thermique en tout point), l'énergie totale est partagée équitablement entre tous les modes de mouvement disponibles. Un mode particulier de mouvement n'est pas spécialement plus riche en énergie qu'un autre. Étant donné que le contribution moyenne de chaque mode est égale à $\frac{1}{2}kT$, l'énergie cinétique moyenne est égale à $\frac{3}{2}kT$ pour une molécule libre de se déplacer dans trois directions, car il y a trois contributions quadratiques à l'énergie cinétique.

Nous utiliserons souvent le théorème d'équipartition pour obtenir rapidement une évaluation de grandeurs moléculaires et pour juger du résultat de la compétition entre les effets d'organisation moléculaire dus aux interactions intermoléculaires et les effets de désorganisation dus aux mouvements thermiques.

F.6 Champ électromagnétique

Points clés Une radiation électromagnétique est caractérisée par sa direction de propagation, sa longueur d'onde, sa fréquence ou son nombre d'onde, et son état de polarisation.

La lumière est une forme de rayonnement électromagnétique. En physique classique, une radiation est perçue comme un **champ électromagnétique**, une perturbation oscillante électrique et magnétique qui se propage sous forme d'une onde harmonique dans le vide⁷. L'onde se propage à une vitesse constante, appelée *vitesse de la lumière*, c , qui est égale environ à $3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Comme son nom l'indique, un champ électromagnétique a deux

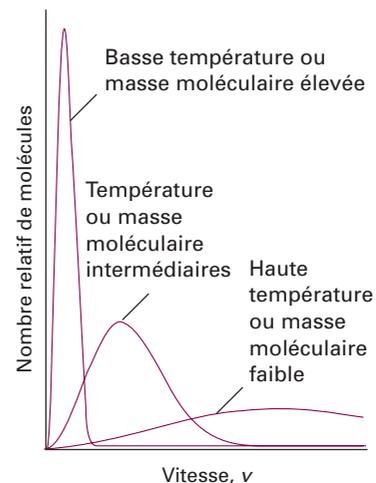


Fig. F.7 Distribution des vitesses moléculaires en fonction de la température et de la masse molaire. Notons que la vitesse la plus probable (correspondant au pic) augmente quand la température s'accroît ou quans la masse molaire diminue. Simultanément, la courbe s'étale.

Travail interactif Représenter graphiquement différentes distributions en gardant la masse molaire constante et égale à $100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, mais en faisant varier la température entre 200 K et 2 000 K. b) Utiliser un logiciel de mathématique ou l'appliquette du *Living Graph* du site sur la toile de cet ouvrage pour calculer la proportion de molécules ayant des vitesses comprises entre $100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K et 1 000 K. c) Donner une interprétation moléculaire de vos observations.

⁷ N.d.t. : On distingue fréquemment les termes « rayonnement » et « radiation ». Une radiation est monochromatique ; un rayonnement comporte un ensemble continu de radiations. On utilise aussi de préférence le terme « radiation » dans le cas d'un rayonnement thermique, même s'il est polychromatique. Les termes de grandeurs physiques associées à un rayonnement ou à une radiation diffèrent donc sensiblement, par exemple, « flux d'énergie radiante » et « flux d'énergie rayonnante », « intensité de radiation » et « intensité de rayonnement », etc. Les adjectifs « rayonnant » ou « radiant » sont généralement préférés à « rayonné », car ce dernier (suivi de *par*) suggère qu'il s'agit toujours de l'énergie émise par une source identifiée (un laser, par exemple) (cf. *Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique*).

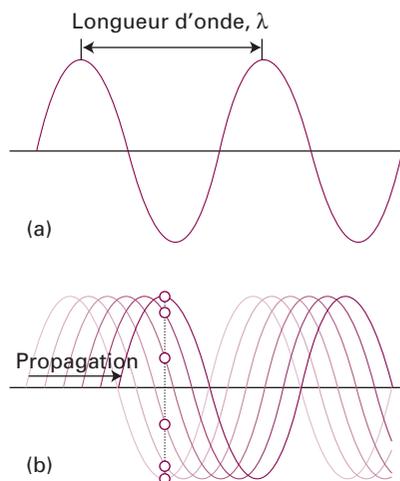


Fig. F.8 (a) La longueur d'onde, λ d'une onde est la distance séparant deux maxima successifs. (b) L'onde se déplace vers la droite à la vitesse c . En un point donné, l'amplitude instantanée de l'onde effectue un cycle complet (les six petits cercles indiquent les intensités sur la moitié d'un cycle), et la fréquence, ν , est le nombre de cycles par seconde enregistrés en ce point. La longueur d'onde et la fréquence sont des grandeurs reliées par l'équation $\lambda\nu = c$.

Bonne pratique On entend souvent certaines personnes parler « d'une fréquence de x nombres d'onde ». Elles font une double erreur. Tout d'abord, « fréquence » et « nombre d'onde » sont deux grandeurs physiques observables distinctes, exprimées en unités différentes, qui doivent être distinguées ; ensuite, le « nombre d'onde » est une grandeur et non pas une unité ; sa dimension est $1/(\text{longueur})$ et elle est couramment exprimée en inverses de centimètre, cm^{-1} .

composantes, un **champ électrique** qui agit sur des particules chargées (immobiles ou en mouvement) et un **champ magnétique** qui n'agit que sur les particules chargées en mouvement. Le champ électromagnétique, comme toute onde périodique, est caractérisé par une **longueur d'onde**, λ (lambda), qui correspond à la distance entre deux crêtes voisines de l'onde, et sa **fréquence**, ν (nu), c'est-à-dire le nombre de fois par seconde que le champ en un point donné retrouve sa valeur initiale (figure F.8) ; la fréquence se mesure en hertz ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$). Longueur d'onde et fréquence sont reliées par l'équation

$$\lambda\nu = c \quad (\text{F.12})$$

Plus la longueur d'onde est courte, plus la fréquence est élevée. Les caractéristiques d'une onde peuvent également être décrites par le **nombre d'onde**, $\tilde{\nu}$ (nu tilde) du rayonnement, avec

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{F.13})$$

Un nombre d'onde peut être interprété comme le nombre de longueurs d'onde complètes sur une longueur donnée. Les nombres d'onde sont habituellement exprimés en cm^{-1} , de sorte qu'un nombre d'onde de 5 cm^{-1} indique qu'il y a 5 longueurs d'onde complètes dans 1 cm. Une longueur d'onde typique d'une radiation électromagnétique du spectre visible est d'environ $15\,000 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à 15 000 longueurs d'onde complètes pour chaque centimètre. La figure F.9 représente la classification des champs électromagnétiques suivant la fréquence ou la longueur d'onde.

Une radiation électromagnétique est **polarisée rectilignement** (ou *polarisée dans un plan*) quand les champs électrique et magnétique oscillent chacun dans un seul plan (figure F.10). Le plan de polarisation peut être orienté dans n'importe quelle direction autour de la direction de propagation, le champ électrique et le champ magnétique étant tous deux perpendiculaires à cette direction (et perpendiculaires entre eux). L'autre mode de polarisation est la **polarisation circulaire**, dans laquelle les champs électrique et magnétiques tourne autour de la direction de propagation soit dans le sens des aiguilles d'onde montre soit dans le sens inverse tout en restant perpendiculaire à cet axe et entre eux.

Dans la théorie électromagnétique en mécanique classique, l'intensité d'une radiation électromagnétique⁸ est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde. Par exemple, le principe des détecteurs utilisés en spectroscopie repose sur une interaction entre le champ électrique de la radiation incidente et le dispositif de détection, de sorte que les intensités mesurées sont proportionnelles au carré de l'amplitude des ondes.

F.7 Unités

Points clés a) Une valeur de grandeur physique est exprimée sous la forme du produit d'une valeur numérique et d'une unité. (b) Dans le système international d'unités (SI), les unités sont formées à partir de sept unités de base, et toutes les autres grandeurs physiques peuvent s'exprimer en combinant ces grandeurs physiques et être présentées en unités dérivées.

Une valeur de grandeur physique peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\text{Grandeur physique} = \text{valeur numérique} \times \text{unité}$$

Par exemple, une longueur (l) peut être présentée comme $l = 5,1 \text{ m}$ s'il est observé qu'elle est 5,1 fois plus grande que l'unité définie qu'est le mètre (1 m). Les unités sont traitées comme des quantités algébriques ; elles peuvent être multipliées et divisées. Aussi une même longueur peut-elle être présentée sous la forme $l/m = 5,1$. Les symboles des grandeurs physiques sont toujours en italique (lettre penchée ; V pour le volume, mais non pas V), y compris les symboles de l'alphabet grec (ainsi, μ pour un moment électrique dipolaire, et non pas μ), mais certaines de polices de caractères ne le permettent pas toujours.

Dans le **Système international d'unités** (SI), les unités sont formées à partir des sept **unités de base** énumérées dans le tableau F.1. Toutes les autres grandeurs sont des grandeurs

⁸ N.d.t : Ce terme doit être pris ici dans un sens large, non clairement défini dans le cadre de la terminologie des rayonnements électromagnétiques (*Gold Book ; Green Book, Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique*, p. 34 et 35 et *Brochure sur le SI*, p. 29).

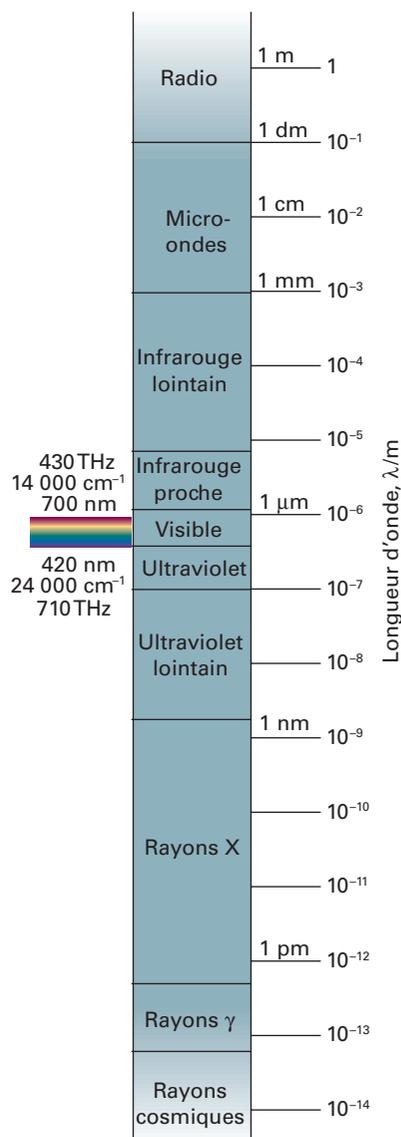


Fig. F.9 Les différents domaines du spectre électromagnétique. Les limites des domaines ne sont qu'approximatives.

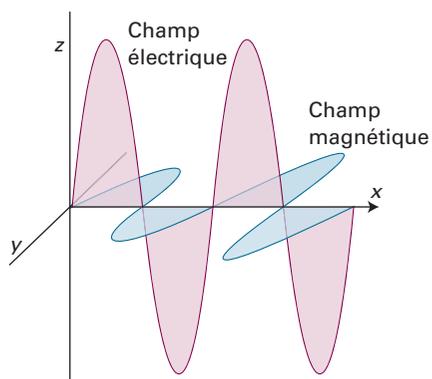


Fig. F.10 Une radiation électromagnétique est une onde composée d'un champ électrique et d'un champ magnétique, tous deux perpendiculaires à la direction de propagation (ici l'axe x) et l'un par rapport à l'autre. On représente ici une onde polarisée rectilignement (polarisée dans un plan), avec les champs électrique et magnétique oscillant respectivement dans les plans xz et xy .

Tableau F.1 Les unités SI de base

Grandeur physique	Symbole	Unité de base
Longueur	l	mètre, m
Masse	m	kilogramme, kg
Temps	t	seconde, s
Intensité de courant électrique	I	ampère, A
Température thermodynamique	T	kelvin, K
Quantité de matière	n	mole, mol
Intensité lumineuse	I_v	candela, cd

Tableau F.2 Exemples d'unités dérivées

Grandeur physique	Unité dérivée*	Nom et symbole
Force	$1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	newton, N
Pression	$1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ $1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$	pascal, Pa
Énergie	$1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ $1 \text{ N} \cdot \text{m}$ $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$	joule, J
Puissance	$1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$ $1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$	watt, W

* L'expression formée à partir des unités de base figure en premier, suivie au-dessous des définitions équivalentes faisant intervenir des unités dérivées.

Tableau F.3 Préfixes SI

Préfixe	y	z	a	f	p	n	μ	m	c	d
Nom	yocto	zepto	atto	femto	pico	nano	micro	milli	centi	déci
Facteur	10^{-24}	10^{-21}	10^{-18}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Préfixe	da	h	k	M	G	T	P	E	Z	Y
Nom	déca	hecto	kilo	méga	giga	téra	péta	exa	zéta	yotta
Facteur	10	10^2	10^3	10^6	10^9	10^{12}	10^{15}	10^{18}	10^{21}	10^{24}

dérivées et peuvent être exprimées en fonction des grandeurs de base en utilisant des **unités dérivées**. Ainsi, un volume est de dimension (longueur)³ et peut être exprimé sous la forme d'un multiple ou sous-multiple de l'unité dérivée, le mètre cube (1 m^3). De même, une masse volumique, qui est de dimension masse/volume, peut être exprimée sous la forme d'un multiple du kilogramme par mètre cube ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Un certain nombre d'unités dérivées possèdent des noms et des symboles spéciaux. Les noms d'unités dérivées attribués en hommage à des auteurs sont écrits en minuscules (comme torr, joule, pascal et kelvin), mais leurs symboles commencent par une majuscule (comme Torr, J, Pa et K). Les unités citées dans le tableau F.2 figurent parmi les plus importantes dans notre discipline.

Dans tous les cas (que ce soit une grandeur de base ou une grandeur dérivée), les unités peuvent être modifiées par un préfixe qui représente un facteur de 10 à une puissance positive ou négative (indiquant respectivement un multiple et un sous-multiple de 10). Les préfixes grecs des unités sont en romain (caractères droits) (comme dans μm ; non pas μm). Le tableau F.3 fournit une liste de préfixes figurant parmi les plus courants. Comme exemples d'utilisation de ces préfixes, citons :

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} \quad 1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s} \quad 1 \mu\text{mol} = 10^{-6} \text{ mol}$$

Le kilogramme (kg) est un cas particulier. En effet, bien qu'il soit une unité de base, il est considéré comme égal à 10^3 g, et les préfixes sont attachés au gramme (comme dans $1 \text{ mg} = 10^{-3} \text{ g}$). Les puissances affectées aux unités s'appliquent aux préfixes, aussi bien qu'aux unités qu'elles modifient. Par exemple :

$$1 \text{ cm}^3 = 1 (\text{cm})^3 = 1 (10^{-2} \text{ m})^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

Notons que $1 \text{ cm}^3 \text{ n}'\text{a}$ pas la même signification que $1 \text{ c}(\text{m}^3)$. Quand on effectue des calculs, il est généralement préférable d'écrire la valeur numérique d'une grandeur en introduisant des puissances de 10.

Un certain nombre d'unités en dehors du Système international d'unités sont largement utilisées. Certaines sont exactement égales à des multiples ou des sous-multiples d'unités SI. C'est le cas du *litre* (L), qui est exactement égal à 10^3 cm^3 (ou 1 dm^3) et de l'*atmosphère normale* (atm), exactement 101,325 kPa. D'autres dépendent de valeurs de constantes fondamentales, celles-ci pouvant être modifiées à la suite de mesures plus exactes ou plus

Tableau F.4 Exemples d'unités courantes en dehors du SI

Grandeur physique	Nom	Symbole de l'unité	Valeur*
Temps	minute	min	60 s
	heure	h	3 600 s
	jour	d	86 400 s
	année	a	31 556 952 s
Longueur	angström	Å	10^{-10} m
Volume	litre	L, l	1 dm^3
Masse	tonne	t	10^3 kg
Pression	bar	bar	10^5 Pa
	atmosphère normale	atm	101,325 kPa
Énergie	électronvolt	eV	$1,602\,176\,53 \times 10^{-19}$ J
			$96,485\,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

*Toutes les valeurs de la dernière colonne sont exactes, à l'exception de celles entrant dans la définition de 1 eV, qui dépend de la valeur expérimentale de e , et de l'année, qui dépend de diverses considérations d'astronomie.

précises. C'est ainsi que l'*électronvolt* (eV), énergie acquise par un électron accéléré dans le vide par une différence de potentiel d'exactly 1 V, dépend de la valeur de la charge électrique élémentaire ; le facteur de conversion est actuellement le suivant (depuis 2008) : $1 \text{ eV} = 1,602\,176\,53 \times 10^{-19} \text{ J}$. Le tableau F.4 donne les facteurs de conversion pour un certain nombre de ces unités d'intérêt pratique.

Exercices

F.1 Atomes

F1.1 a) Décrire brièvement le modèle nucléaire de l'atome.

F1.1 b) Définir les termes numéro atomique, nombre de nucléons et nombre de masse.

F1.2 a) Écrire la configuration électronique à l'état fondamental d'un élément a) du groupe 2, b) du groupe 15 du tableau périodique des éléments.

F1.2 b) Écrire la configuration électronique à l'état fondamental d'un élément a) du groupe 3, b) du groupe 5, c) du groupe 13 du tableau périodique des éléments.

F1.3 a) Quels sont les nombres d'oxydation des éléments dans a) MgCl_2 , b) FeO , c) Hg_2Cl_2 ?

F1.3 b) Quels sont les nombres d'oxydation des éléments dans a) CaH_2 , b) CaC_2 , c) LiN_3 ?

F1.4 a) Où se situent les métaux et les non-métaux dans le tableau périodique des éléments ?

F1.4 b) Où se situent les métaux de transition, les lanthanides et les actinides dans le tableau périodique des éléments ?

F.2 Molécules

F2.1 a) Décrire brièvement ce que signifie une liaison simple et une liaison multiple.

F2.1 b) Trouver une molécule ayant a) un, b) deux, c) trois doublets libres sur l'atome central.

F2.2 a) Écrire la formule de Lewis de a) SO_3^{2-} , b) XeF_4 , c) P_4 .

F2.2 b) Écrire la formule de Lewis de a) O_3 , b) ClF_3^+ , c) N_3^- .

F2.3 a) Résumer les principaux aspects de la théorie RPECV/VSEPR de la géométrie moléculaire.

F2.3 b) Trouver quatre composés hypervalents.

F2.4 a) Utiliser la théorie RPECV/VSEPR pour prévoir la structure de a) PCl_3 , b) PCl_5 , c) XeF_2 , d) XeF_4 .

F2.4 b) Utiliser la théorie RPECV/VSEPR pour prévoir la structure de a) H_2O_2 , b) FSO_3 , c) KrF_2 , d) PCl_4^+ .

F2.5 a) Indiquer la polarité (par des charges partielles δ^+ et δ^-) de la liaison a) C-Cl, b) P-H, c) N-O.

F2.5 b) Indiquer la polarité (par des charges partielles δ^+ et δ^-) de la liaison a) C-H, b) P-S, c) N-Cl.

F2.6 a) Les molécules a) CO_2 , b) SO_2 , c) N_2O , d) SF_4 sont-elles à votre avis polaires ou apolaires ?

F2.6 b) Les molécules a) O_3 , b) XeF_2 , c) NO_2 , d) C_6H_{14} sont-elles à votre avis polaires ou apolaires ?

F2.7 a) Classer les molécules de l'Exercice F2.6a par ordre de moment dipolaire croissant.

F2.7 b) Classer les molécules de l'Exercice F2.6b par ordre de moment dipolaire croissant.

F.3 La matière au niveau macroscopique

- F3.1 a)** Comparer les propriétés des états solide, liquide et gazeux de la matière.
- F3.1 b)** Comparer les propriétés des états condensé et gazeux de la matière.
- F3.2 a)** Classer les grandeurs suivantes en propriétés extensives et intensives : a) masse, b) masse volumique, c) température, d) nombre volumique.
- F3.2 b)** Classer les grandeurs suivantes en propriétés extensives et intensives : a) pression, b) capacité calorifique massique, c) poids, d) molarité.
- F3.3 a)** Calculer a) la quantité de matière de C_2H_5OH (en moles) et b) le nombre de molécules présentes dans 25,0 g d'éthanol.
- F3.3 b)** Calculer a) la quantité de matière de $C_6H_{12}O_6$ (en moles) et b) le nombre de molécules présentes dans 5,0 g de glucose.
- F3.4 a)** Exprimer une pression de 1,45 atm a) en pascals, b) en bars.
- F3.4 b)** Exprimer une pression de 222 atm a) en pascals, b) en bars.
- F3.5 a)** Convertir la température de 37 °C du sang dans l'échelle Kelvin.
- F3.5 b)** Convertir le point d'ébullition de 90,18 K du dioxygène dans l'échelle Celsius.
- F3.6 a)** L'équation F.2 est une relation entre les échelles Kelvin et Celsius. Écrire l'expression équivalente entre les échelles Fahrenheit et Celsius et l'utiliser pour exprimer en degrés Fahrenheit le point d'ébullition de l'éthanol (78,5 °C).
- F3.6 b)** L'échelle Rankine est une version de la température thermodynamique, dans laquelle les degrés Rankine (°R) sont de même écartement que les degrés Fahrenheit. Écrire une relation entre les échelles Rankine et Celsius et l'utiliser pour exprimer le point de fusion de la glace en degrés Rankine.
- F3.7 a)** On a trouvé qu'un échantillon de dihydrogène gazeux exerçait une pression de 110 kPa pour une température de 20,0 °C. Quelle valeur de la pression attend-on pour une température de 7,0 °C ?
- F3.7 b)** On a trouvé qu'un échantillon de 325 mg de néon occupait 2,00 dm³ pour une température de 20,0 °C. Utiliser l'équation des gaz parfaits pour calculer la pression du gaz.

F.4 L'énergie

- F4.1 a)** Définir l'énergie et le travail.
- F4.1 b)** Qu'est-ce qui différencie l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.
- F4.2 a)** Considérons un volume de 25 dm³ de l'atmosphère qui, à 20 °C, contient environ 1,0 mol de molécules. En prenant une masse molaire moyenne de 29 g · mol⁻¹ et une vitesse moléculaire moyenne de 400 m · s⁻¹, estimer l'énergie cinétique emmagasinée dans ce volume d'air.
- F4.2 b)** Calculer l'énergie minimale qu'un oiseau d'une masse de 25 g doit consacrer pour atteindre une hauteur de 50 m.
- F4.3 a)** L'énergie potentielle d'une charge Q_1 en présence d'une autre charge Q_2 peut s'exprimer en fonction du *potentiel électrostatique*, ϕ (phi) par l'équation

$$V = Q_1 \phi \quad \phi = \frac{Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Les unités de potentiel sont des joules par coulomb, $J \cdot C^{-1}$, si bien que, quand ϕ est multiplié par la charge en coulombs, le résultat est exprimé en joules. La combinaison joules par coulomb intervient fréquemment et est appelée volt (V), avec $1 V = 1 J \cdot C^{-1}$. Calculer le potentiel électrostatique dû aux noyaux en un point d'une molécule de LiH situé à 200 pm du noyau Li et à 150 pm du noyau H.

- F4.3 b)** Porter sur un graphique le potentiel électrostatique dû aux noyaux en un point équidistant des noyaux d'une paire d'ions Na^+Cl^- (la distance

entre les noyaux est de 283 pm) quand le point s'approche de l'infini jusqu'au point médian entre les noyaux.

F.5 Relation entre propriétés moléculaires et propriétés macroscopiques

- F5.1 a)** Que signifie la quantification de l'énergie ?
- F5.1 b)** Dans quelles conditions les effets de la quantification sont-ils les plus importants pour des systèmes microscopiques ?
- F5.2 a)** L'unité 1 électronvolt (1 eV) est définie comme l'énergie qu'acquiert un électron lorsqu'il traverse une différence de potentiel de 1 V. Supposons deux états dont les énergies diffèrent de 1 eV. Quel est le rapport de leurs populations à a) 300 K, b) à 3000 K ?
- F5.2 b)** Considérons deux états dont les énergies diffèrent de 1,0 eV. Que peut-on dire de leurs populations respectives quand $T = 0$ et quand la température est infinie ?
- F5.3 a)** Quelles sont les hypothèses de la théorie cinétique moléculaire ?
- F5.3 b)** Quelles sont les principales caractéristiques de la distribution de Maxwell des vitesses ?
- F5.4 a)** Suggérer une raison du fait que la plupart des molécules subsistent sur de longues périodes à la température ambiante.
- F5.4 b)** Suggérer une raison du fait que les vitesses des réactions chimiques augmentent généralement avec la température.
- F5.5 a)** Calculer le rapport entre les vitesses moléculaires moyennes de N_2 dans l'air à 0 °C et 40 °C.
- F5.5 b)** Calculer le rapport entre les vitesses moléculaires moyennes de CO_2 dans l'air à 20 °C et 30 °C.
- F5.6 a)** Utiliser le théorème d'équipartition pour calculer la contribution du mouvement de translation à l'énergie totale de 5,0 g d'argon à 25 °C.
- F5.6 b)** Utiliser le théorème d'équipartition pour calculer la contribution du mouvement de translation à l'énergie totale de 10,0 g d'hélium à 30 °C.
- F5.7 a)** Utiliser le théorème d'équipartition pour calculer l'énergie totale de 10,0 g de a) dioxyde de carbone, b) de méthane à 20 °C ; prendre en compte les mouvements de translation et de rotation mais pas ceux de vibration.
- F5.7 b)** Utiliser le théorème d'équipartition pour calculer l'énergie totale de 10,0 g de plomb à 20 °C en prenant en compte les vibrations des atomes.

F.6 Champ électrique

- F6.1 a)** Exprimer en fréquence une longueur d'onde de 230 nm.
- F6.1 b)** Exprimer en fréquence une longueur d'onde de 720 nm.
- F6.2 a)** Exprimer en nombre d'onde une fréquence de 560 THz.
- F6.2 b)** Exprimer en nombre d'onde une fréquence de 160 MHz.
- F6.3 a)** Une station radio émet à une fréquence de 91,7 MHz. Quelle est a) la longueur d'onde d'émission, b) le nombre d'onde de la radiation.
- F6.3 b)** Une technique spectroscopique donnée utilise une radiation micro-ondes d'une longueur d'onde de 3,0 cm. Quelle est a) la longueur d'onde, b) la fréquence de la radiation.

F.7 Unités

- F7.1 a)** Exprimer en mètres cubes un volume de 1,45 cm³.
- F7.1 b)** Exprimer en centimètres cubes un volume de 1,45 dm³.
- F7.2 a)** Exprimer en kilogrammes par mètre cube une masse volumique de 11,2 g · cm⁻³.

F7.2 b) Exprimer en kilogrammes par mètre cube une masse volumique de $1,12 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

F7.3 a) Exprimer l'unité pascal par joule en unités de base du SI.

F7.3 b) Exprimer l'unité (joule)² par (newton)³ en unités de base du SI.

F7.4 a) La grandeur dérivée kT/hc apparaît parfois en chimie physique. Calculer sa valeur à 298 K en inverse de centimètre (cm^{-1}).

F7.4 b) La grandeur dérivée kT/e apparaît parfois en chimie physique. Calculer sa valeur à 298 K en milliélectronvolts (meV).

F7.5 a) Sachant que $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, exprimer R en décimètres cubes atmosphères par kelvin et par mole.

F7.5 b) Sachant que $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, exprimer R en Pascals centimètres cubes par kelvin et par molécule.

F7.6 a) Convertir $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm}$ en joules.

F7.6 b) Convertir 1 J en litres-atmosphères.

F7.7 a) Quelles sont les unités SI de $e^2/\epsilon_0 r^2$? Exprimer les en a) unités de base, b) en unités comportant des newtons. Prendre les valeurs des constantes physiques fondamentales en deuxième de couverture.

F7.7 b) Quelles sont les unités SI de $\mu_B^2/\mu_0 r^3$, où μ_B est le magnéton de Bohr ($\mu_B = e\hbar/2m_e$) et μ_0 la constante magnétique (perméabilité du vide)? Exprimer les en a) unités de base, b) en unités comportant des joules. Prendre les valeurs des constantes physiques fondamentales en deuxième de couverture.



1^{re} PARTIE

L'équilibre physico-chimique

Dans cette première partie de l'ouvrage, on trouvera les concepts nécessaires à l'étude des équilibres en chimie. Un équilibre peut correspondre tout autant à un changement physique — un changement des variables d'état d'un système ou un changement d'état physique d'un corps tel qu'une fusion ou une vaporisation — ou à un changement chimique — une réaction chimique ou électrochimique — . L'étude est menée sous celui de la thermodynamique et, plus particulièrement, sous l'angle de l'enthalpie et de l'entropie. Nous verrons qu'en introduisant la notion de potentiel chimique des espèces on parvient à n'avoir qu'une seule approche des équilibres — qu'ils correspondent à des changements physiques ou chimiques — et à connaître la direction de leur évolution thermodynamiquement favorable. Les chapitres de cette première partie traitent des propriétés macroscopiques de la matière ; ceux de la deuxième montreront comment ces propriétés découlent du comportement des atomes individuels.

- 1 Propriétés des gaz
Bases mathématiques 1 : Différentiation et intégration
- 2 Le premier principe
Bases mathématiques 2 : Dérivées partielles
- 3 Le deuxième principe
- 4 Changements d'état physique des corps purs
- 5 Les mélanges simples
- 6 L'équilibre chimique

Propriétés des gaz

1

Ce chapitre traite des propriétés des gaz que l'on utilisera tout au long de cet ouvrage. On étudiera pour commencer la version idéalisée d'un gaz, un gaz parfait, et l'on montrera comment son équation d'état peut être établie expérimentalement. On verra ensuite comment les propriétés des gaz réels diffèrent de celles d'un gaz parfait et l'on établira des équations d'état permettant de les décrire.

L'**état gazeux** est l'état physique le plus simple de la matière. Sous la forme d'un gaz, la matière remplit complètement le récipient qu'elle occupe. Nous nous limiterons d'abord aux gaz purs, mais nous verrons plus loin dans ce chapitre que les mêmes idées et les mêmes équations s'appliquent aussi aux mélanges.

Gaz parfaits

Il est commode de se représenter un gaz comme un ensemble de molécules (ou d'atomes) animées d'un mouvement aléatoire continu à des vitesses moyennes qui augmentent avec la température. Un gaz diffère d'un liquide en ce que, sauf au moment des collisions, les molécules d'un gaz sont largement séparées les unes des autres et se déplacent sur des trajectoires qui, en gros, ne sont pas modifiées par les forces intermoléculaires.

1.1 État physique d'un système gazeux

Points clés Chaque substance est décrite par une équation d'état. a) La pression, une force divisée par une surface, constitue un critère de l'état d'équilibre de systèmes aptes à changer de volume. b) La pression est mesurée à l'aide d'un baromètre. c) À travers le principe zéro de la thermodynamique, la température constitue un critère d'équilibre thermique.

L'**état physique d'un système**¹ constitué d'un échantillon de matière dans des conditions physiques données est défini par des grandeurs physiques ; deux échantillons pour lesquels les grandeurs physiques sont les mêmes se trouvent dans le même état. On spécifie l'état d'un système constitué d'un gaz pur, par exemple, en donnant ses *variables d'état* (ou *grandeurs d'état*), son volume, V , la quantité de matière, n , la pression, p , et la température, T . Il a toutefois été établi expérimentalement qu'il suffit de connaître trois de ces variables pour que la quatrième soit fixée. L'expérience a montré en effet que chaque substance² est décrite par une **équation d'état**, équation qui relie ces quatre variables entre elles.

Une équation d'état a la forme générale suivante :

$$p = f(T, V, n)$$

Forme générale d'une
équation d'état (1.1)

¹ N.d.t. : Les auteurs utilisent ici la notion d'« état physique d'une substance », mais nous avons renoncé à cette dénomination car elle désigne le plus souvent en français l'état (physique) solide, liquide ou gazeux dans lequel se trouve la matière. Le terme « état physique d'un système » est utilisé dans le même sens qu'ici par de nombreux auteurs ; citons, notamment I. Prigogine et D. Kondepudi, *Thermodynamique, des moteurs thermiques aux structures dissipatives*, traduit de l'anglais par S. Pahaut, Odile Jacob, éd., Paris (1999).

² N.d.t. : Le terme « substance » est généralement utilisé en français dans un sens très large (« toute sorte de matière », *Dictionnaire de l'Académie française*, 8^e édition). Il peut se rapporter à un corps pur, simple ou composé, ou à un mélange, et cela contrairement à l'anglais, où il a davantage le sens de corps pur (*Gold Book*). Dans le premier cas, nous utiliserons de préférence, selon la situation, les termes mieux appropriés de « corps » ou d'« espèce chimique », ce dernier terme ayant été clairement défini par l'UICPA (*Gold Book*) et dans *France Terme*. La thermodynamique ne s'intéressant généralement pas qu'à des corps purs, mais aussi à des mélanges (par exemple, à l'air), dans ce chapitre et le suivant, nous emploierons le plus souvent le terme « substance », sauf lorsqu'il s'agira nécessairement de corps purs.

Gaz parfaits

- 1.1 État physique d'un système gazeux
- 1.2 Lois des gaz
- P1.1 Prolongements en science de l'environnement : Lois des gaz et météorologie

Gaz réels

- 1.3 Interactions moléculaires
- 1.4 Équation de van der Waals

Liste des équations clés

Questions de réflexion

Exercices

Problèmes

qui nous dit qu'à des valeurs connues de n , T et V pour une substance donnée ne correspond qu'une seule pression. Chaque substance est décrite par sa propre équation d'état, mais on ne connaît la forme explicite de l'équation que dans quelques rares cas. L'équation d'état d'un « gaz parfait » en est un exemple très important ; elle est de la forme $p = nRT/V$, où R est une constante (section F.3). Une grande partie de la suite de ce chapitre est consacrée à l'examen de l'origine de cette équation d'état et de ses applications.

a) Pression

La **pression** est définie comme une force divisée par l'aire de la surface sur laquelle elle s'applique, soit :

$$p = \frac{F}{S} \quad \text{Définition de la pression} \quad [1.2]$$

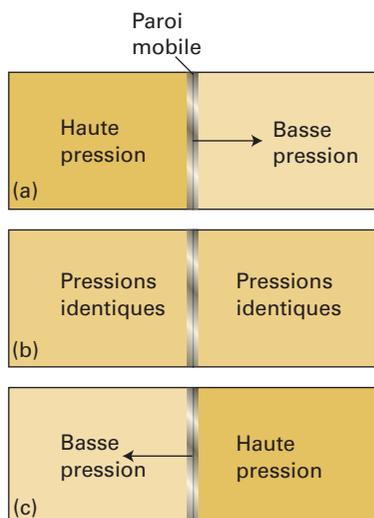


Fig. 1.1 Une paroi mobile séparant une zone de forte pression d'une zone de faible pression tend à se déplacer, comme dans (a) ou (c). Si les deux pressions sont égales, la paroi reste immobile (b). Cette dernière situation est l'expression d'un équilibre mécanique entre deux régions de l'espace.

C'est-à-dire que plus la force s'exerçant sur une surface donnée est grande, plus la pression est forte. Les chocs incessants des molécules sur les parois du récipient sont à l'origine de la force exercée par un gaz. Les collisions sont si nombreuses qu'elles exercent une force globalement constante, ressentie comme une pression constante. L'unité SI de pression, le *pascal* (Pa, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$) a été introduite en section F.7. Comme nous l'avons vu, d'autres unités sont encore largement utilisées (tableau 1.1). Une pression de 1 bar est la **pression standard**³ pour présenter des données numériques ; elle est désignée par p° .

Autocontrôle 1.1 Calculer la pression (en pascals et en atmosphères normales) qu'exerce sur le globe terrestre une masse de 1,0 kg portant sur la pointe d'une épingle dont l'aire est de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ de surface. *Indication* : La force de gravité qu'exerce une masse m à la surface de la Terre est égale à mg , où g est l'accélération due à la pesanteur (voir la deuxième de couverture de l'ouvrage quant à sa valeur officielle). [0,98 Gpa ; $9,7 \times 10^3 \text{ atm}$]

Considérons deux gaz dans des compartiments séparés par une paroi mobile (figure 1.1). Le gaz dont la pression est la plus forte tend à comprimer le gaz dont la pression est la plus faible (réduire son volume). La pression du premier va baisser à mesure qu'il se détend et celle du deuxième va s'élever par compression. Il arrivera un moment où les deux pressions deviendront égales, et la paroi n'aura plus tendance à se déplacer. Cette condition d'égalité des pressions des deux côtés de la paroi mobile (ou piston) correspond à un état d'**équilibre mécanique** entre les deux gaz. C'est ainsi que pour un gaz contenu dans une enceinte séparée d'une autre par une paroi mobile, la mesure de sa pression permettra de savoir s'il est en équilibre mécanique avec le gaz contenu dans l'autre enceinte.

Tableau 1.1 Unités de pression

Nom	Symbole	Valeur
pascal	1 Pa	$1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
bar	1 bar	10^5 Pa
atmosphère normale	1 atm	101,325 kPa
torr	1 Torr	$(101\,325/760) \text{ Pa} = 133,322 \dots \text{ Pa}$
millimètres de mercure	1 mmHg	133,322 ... Pa
livre par pouce carré	1 psi	6,894 757 ... kPa

³ N.d.t. : Bien que l'UICPA recommande depuis 1982 la pression de 1 bar comme pression de référence pour la présentation des données et leur traitement, on utilise souvent encore la pression de 1 atm, souvent appelée spécifiquement « pression normale », réservant le terme « pression standard » à la pression de 1 bar. Bien que le BIPM, dans ses dernières recommandations (*Brochure sur le SI*, section 4.1, tableau 8, note (a)), ne fasse pas la distinction entre « pression normale » et « pression standard », le terme « pression standard » a été adopté dans *Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique*, l'appellation « pression normale » étant réservée à la pression de 1 atm.

b) Mesure de la pression

On mesure la pression exercée par l'atmosphère à l'aide d'un **baromètre**. Un baromètre (inventé par un élève de Galilée, Torricelli) était, dans sa version d'origine, composé d'un tube renversé, rempli de mercure et scellé à son extrémité supérieure. Quand la colonne de mercure est en équilibre mécanique avec l'atmosphère, la pression à sa base est égale à la pression exercée par l'atmosphère. Il s'ensuit que la hauteur de la colonne de mercure est proportionnelle à la pression extérieure.

Exemple 1.1 Calcul de la pression exercée par une colonne de liquide

Établir l'équation donnant la pression à la base d'une colonne de liquide de masse volumique ρ (rho) et de hauteur h à la surface de la Terre. La pression exercée par une colonne de liquide est communément appelée « pression hydrostatique ».

Méthode Utiliser l'équation de définition de la pression (équation 1.2) avec $F = mg$. Pour calculer F on a besoin de connaître la masse m de la colonne de liquide, sa masse volumique ρ multipliée par son volume, V , soit $m = \rho V$. La première étape consiste donc à calculer le volume de la colonne cylindrique de liquide.

Réponse Soit A l'aire de la section de la colonne ; son volume est égal à Ah et sa masse à $m = \rho Ah$. La force exercée à sa base par cette colonne s'écrit :

$$F = mg = \rho Ahg$$

et la pression à la base de la colonne est égale à

$$p = \frac{F}{A} = \frac{\rho Ahg}{A} = \rho gh \quad \text{Pression hydrostatique} \quad (1.3)$$

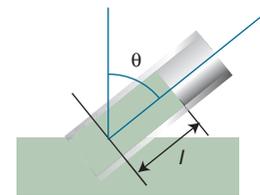
Notons que la pression hydrostatique est indépendante de la forme et de la section de la colonne. La masse de celle-ci augmente avec l'aire de la section, mais, comme l'aire sur laquelle s'exerce la force augmente aussi, les deux effets se compensent.

Autocontrôle 1.2 Établir l'expression de la pression à la base d'une colonne de liquide de longueur l , inclinée d'un angle θ par rapport à la verticale (1). $[p = \rho gl \cos \theta]$

Pour mesurer la pression d'un échantillon de gaz dans un récipient, on utilise une jauge de pression, système dont les propriétés électriques dépendent de la pression. On peut citer, la *jauge Bayard-Alpert*, dont le principe est fondé sur l'ionisation des molécules présentes dans le gaz, ce qui produit un courant d'ions dépendant de la pression, et le *manomètre capacitif*, dans lequel on suit la déformation d'un diaphragme en mesurant la capacité électrique du système. Des semi-conducteurs ayant des propriétés qui dépendent de la pression sont utilisés comme transducteurs dans des capteurs de pression.

c) Température

Le concept de température est né de l'observation qu'un changement d'état du système (un changement de volume, par exemple) peut se produire lorsque deux objets sont en contact (un métal chauffé au rouge plongé dans l'eau, par exemple). Nous verrons un peu plus loin (section 2.1) qu'on peut expliquer ce changement par l'existence d'un flux d'énergie sous forme de chaleur d'un objet à l'autre. La **température**, T , est la grandeur qui régit le sens du flux d'énergie traversant une paroi rigide, thermiquement conductrice. Si l'énergie passe de A à B quand ils sont en contact, on dit que A a une température supérieure à B (figure 1.2).



1

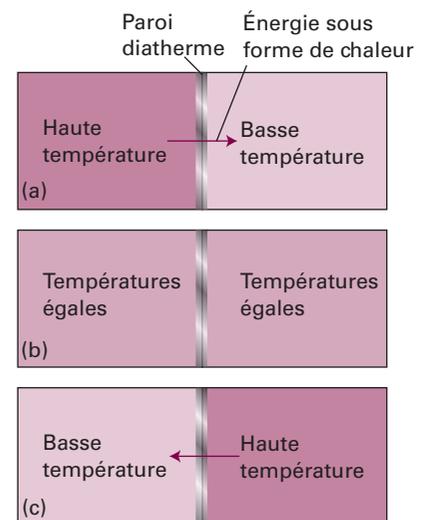


Fig. 1.2 Quand deux régions de l'espace à des températures différentes sont en contact au travers d'une paroi diatherme, il y a transfert d'énergie sous forme de chaleur de la région de température la plus haute à celle de température la plus basse, comme dans (a) et (c). Quand, au contraire, les deux régions sont à la même température, il n'y a pas de transfert d'énergie sous forme de chaleur (b). Cette dernière situation correspond à un équilibre thermique entre les deux régions.

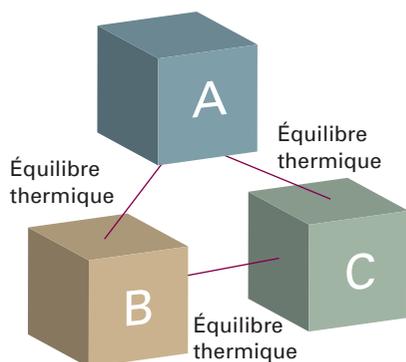


Fig. 1.3 L'expérience illustrant le principe zéro de la thermodynamique et la suivante : si un objet A est en équilibre thermique avec un objet B, lui-même en équilibre thermique avec un objet C, alors B est en équilibre thermique avec A.

On verra qu'il est important de distinguer entre deux types de frontières séparant les objets. Une frontière est **diatherme** (thermiquement conductible ; du grec *dia*, à travers) si l'on observe un changement d'état du système quand on met en contact deux objets ayant des températures différentes. C'est le cas des parois d'un récipient métallique. Une frontière est dite **adiabatique** (thermiquement isolé ; du grec *adiabatos*, « qu'on ne peut traverser ») quand aucun changement ne se produit bien que les deux objets en contact soient à des températures différentes. Un vase de Dewar est un récipient à peu près adiabatique.

La température est une propriété qui permet de savoir si deux objets seraient en « équilibre thermique » si on les mettait en contact, avec entre eux une frontière diatherme. L'**équilibre thermique** est établi si aucun changement ne survient lorsque deux objets A et B sont en contact à travers une frontière diatherme. Considérons un objet A (imaginons un morceau de fer) en équilibre thermique avec un objet B (un morceau de cuivre), et supposons que B se trouve également en équilibre thermique avec un autre objet C (un flacon d'eau). On observe expérimentalement que A et C sont également en équilibre thermique quand on les met en contact (figure 1.3). De cette expérience découle le **principe zéro de la thermodynamique** :

Si A est en équilibre thermique avec B, et B en équilibre thermique avec C, alors C est aussi en équilibre thermique avec A.

Principe zéro de la thermodynamique

Le principe zéro justifie le concept de température et l'utilisation d'un dispositif permettant de la mesurer, un **thermomètre**. Supposons que B soit un tube capillaire en verre contenant un liquide, tel que du mercure, qui se dilate de façon appréciable quand la température augmente. Lorsque A est en contact avec B, la colonne de mercure de B a une certaine hauteur. D'après le principe zéro, si la colonne de mercure de B a la même hauteur quand elle est en contact avec un autre objet C, on peut alors dire qu'aucun changement des variables d'état de A et de C ne se produira quand ils seront mis en contact. De plus, la hauteur de la colonne de mercure peut servir à mesurer la température de A et de C.

À ses débuts (et de nos jours encore dans les laboratoires), la thermométrie reposait sur la relation entre la température et la hauteur d'une colonne de liquide, et la différence entre la hauteur observée quand le thermomètre était plongé dans la glace fondante puis dans l'eau bouillante était divisée en 100 niveaux appelés « degrés », la valeur 0 étant donnée au point le plus bas. Cette méthode a conduit à l'**échelle Celsius** de température. Dans le présent ouvrage, les températures de l'échelle Celsius sont désignées par θ et exprimées en *degrés Celsius* ($^{\circ}\text{C}$). Toutefois, les différents liquides se dilatent différemment, parfois de façon non uniforme dans un intervalle donné, les thermomètres construits en diverses matières n'affichaient pas les mêmes valeurs de température entre leurs points fixes. La pression d'un gaz peut, en revanche, être utilisée pour construire une **échelle de température des gaz parfaits**, pratiquement indépendante de l'identité du gaz. Cette échelle se révèle être identique à l'**échelle de température thermodynamique** que l'on introduira en section 3.2d, si bien que nous utiliserons désormais ce dernier terme pour éviter la multiplication des appellations. Sur l'échelle thermodynamique, les températures (symbole T) sont généralement exprimées en Kelvins, K. Les températures thermodynamiques et Celsius sont reliées par l'expression exacte suivante :

$$T/\text{K} = \theta/^{\circ}\text{C} + 273,15$$

Définition de l'échelle Celsius

(1.4)

Cette relation sert à présent à définir l'échelle Celsius à partir l'échelle Kelvin, plus fondamentale. Elle implique qu'une différence de température de 1°C est équivalente à une différence de 1 K.

Bonne pratique On écrit $T = 0$, et non pas $T = 0 \text{ K}$, pour le degré zéro sur l'échelle de température thermodynamique. Il s'agit d'une échelle absolue, la plus basse température étant 0, quelles que soient les divisions de l'échelle (de même que l'on écrit $p = 0$ pour une pression nulle, quelle que soit l'unité utilisée, le bar ou le pascal, par exemple). En revanche, on écrit 0°C , car l'échelle Celsius n'est pas une échelle absolue.

• Brève illustration

Pour exprimer 25,00 °C en kelvins, on utilise l'équation 1.4 pour écrire :

$$T/K = (25,00 \text{ °C})/^\circ\text{C} + 273,15 = 25,00 + 273,15 = 298,15$$

Les unités (dans ce cas, °C) s'éliminent de la même façon que des nombres. Dans cette façon d'écrire, qui découle de l'algèbre des grandeurs (en anglais, *quantity calculus*), la valeur que prend une grandeur physique, la température, par exemple, est le produit d'une valeur numérique (25,00) et d'une unité (1 °C) ; cf. section F.7. La multiplication par l'unité K des deux côtés de l'égalité donne $T = 298,15 \text{ K}$. •

Bonne pratique Quand les calculs à l'aide d'une équation nécessitent que les unités soient spécifiées, il est recommandé, afin d'éviter toute ambiguïté, d'écrire (valeur de la grandeur)/unités, ce qui donne un nombre sans dimension ; par exemple $(25,00 \text{ °C})/^\circ\text{C} = 25,00$, comme dans cette *Brève illustration*. Comme les nombres, les unités peuvent être multipliées ou s'annuler pour simplifier l'équation selon les règles ordinaires de l'algèbre.

1.2 Lois des gaz

Points clés a) La loi des gaz parfaits, une loi limite à pression nulle, est la combinaison des lois de Boyle-Mariotte et de Charles, ainsi que du principe d'Avogadro. b) La théorie cinétique des gaz, selon laquelle les molécules se trouvent engagées dans un mouvement incessant et aléatoire, conduit à un modèle qui rend compte des lois des gaz et d'où découle une relation entre la vitesse moyenne et la température. c) Un mélange de gaz parfaits se comporte comme un gaz parfait unique ; ses constituants contribuent par leur pression partielle à la pression totale.

L'équation d'état d'un gaz à basse pression a été construite en combinant une série de lois empiriques.

(a) La loi des gaz parfaits

On suppose connues les lois des gaz suivantes :

Loi de Boyle-Mariotte : $pV = \text{constante}$, pour n et T constants (1.5)[°]

Loi de Charles : $V = \text{constante} \times T$, pour n et p constants (1.6a)[°]

$p = \text{constante} \times T$, pour n et V constants (1.6b)[°]

Principe d'Avogadro : $V = \text{constante} \times n$, pour p et T constants (1.7)[°]

Les lois de Boyle-Mariotte et de Charles sont des exemples de **loi limite**, c'est-à-dire d'une loi qui n'est rigoureusement vraie que dans des conditions limites ; dans ce cas, lorsque $p \rightarrow 0$. Les équations qui ne sont vraies que dans ces conditions seront signalées, comme ci-dessus, par l'exposant ° à la suite du numéro de l'équation. Le principe d'Avogadro est souvent exprimé sous la forme : « dans les mêmes conditions de température et de pression, des volumes égaux de gaz contiennent le même nombre de molécules ». Sous cette forme, ce principe est d'autant plus justifié que $p \rightarrow 0$. Bien que ces relations ne soient strictement vraies que pour $p = 0$, on peut admettre qu'elles le sont raisonnablement pour des pressions habituelles ($p \approx 1 \text{ bar}$) ; elles sont largement utilisées dans toute la chimie.

Les variations de la pression d'un échantillon de gaz à mesure que le volume augmente ou diminue sont représentées sur la figure 1.4. Chaque courbe du graphique correspond à une même température, d'où son nom d'**isotherme**. D'après la loi de Boyle-Mariotte, les isothermes des gaz sont des hyperboles (courbes obtenues en traçant y en fonction de x quand $xy = \text{constante}$). Une autre description consiste à représenter la pression en fonction de l'inverse du volume (figure 1.5). Les variations linéaires du volume avec la température, exprimées par la loi de Charles, sont illustrées par la figure 1.6. Ces droites sont des exemples d'**isobares**, c'est-à-dire des courbes représentant la façon dont varie une grandeur donnée à pression constante. La figure 1.7 représente les variations linéaires de la pression en fonction de la température ; les courbes sont des **isochores**, c'est-à-dire des courbes donnant les variations d'une grandeur à volume constant.

Les observations empiriques traduites par les équations de 1.5 à 1.7 peuvent être regroupées en une seule expression.

$$pV = \text{constante} \times nT$$

Brève remarque

Le principe d'Avogadro est un principe et non pas une loi (bilan d'un savoir expérimental), car il dépend de la validité d'un modèle, en l'occurrence de l'existence de molécules. Bien qu'il n'y ait maintenant aucun doute quant à l'existence de molécules, cela reste un principe fondé sur un modèle et non pas une loi.

N.d.t. : En français, à côté du terme « loi d'Avogadro », le plus courant mais impropre, et de « principe d'Avogadro », on parlait fréquemment d'« hypothèse d'Avogadro », mais cet usage tend à disparaître.

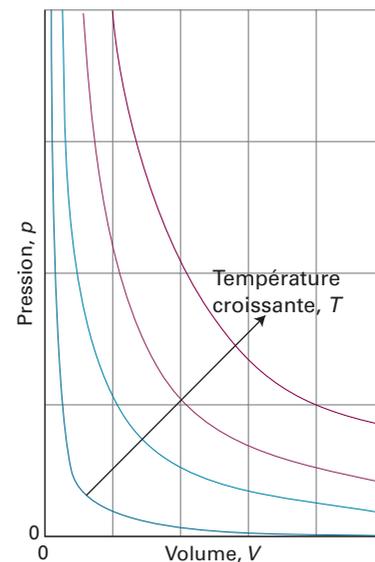


Fig. 1.4 Relation entre la pression et le volume d'une quantité donnée d'un gaz parfait à différentes températures. Chaque courbe est une hyperbole ($pV = \text{constante}$), appelée isotherme.

Travail interactif Étudier comment la pression de 1,5 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ varie avec le volume lorsque ce gaz est comprimé à la température de a) 273 K, b) 373 K, de 30 dm^3 à 15 dm^3 .

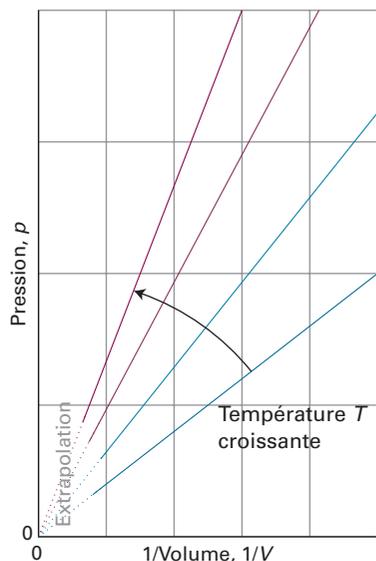


Fig. 1.5 On obtient une droite quand, pour une quantité donnée d'un gaz, on porte la pression en fonction de $1/V$ à température constante.

 **Travail interactif** Effectuer le même travail que pour le *Travail interactif 1.4*, mais en traçant p en fonction de $1/V$.

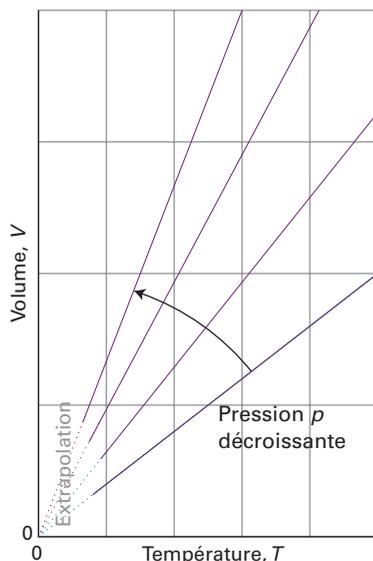


Fig. 1.6 Variations du volume d'une quantité donnée d'un gaz en fonction de la température, à pression constante. Notons que, dans chaque cas, l'extrapolation aboutit à un volume nul à $T = 0$ ($\theta = -273$ °C).

 **Travail interactif** Étudier comment varie le volume de 1,5 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ maintenu dans un récipient à la pression de a) 1,00 bar, b) 0,50 bar, en fonction de la température, lorsque le gaz est refroidi de 373 K à 273 K.

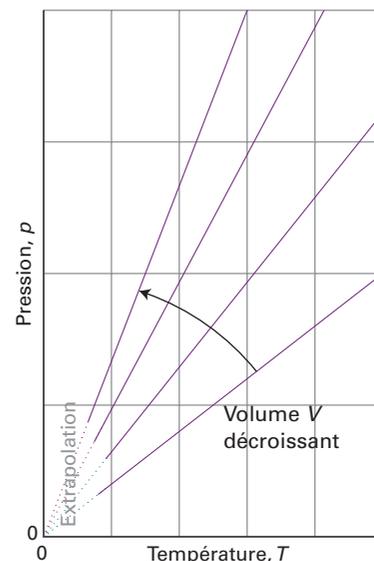


Fig. 1.7 La pression varie linéairement avec la température à volume constant ; par extrapolation, elle tend vers zéro pour $T = 0$ ($\theta = -273$ °C).

 **Travail interactif** Étudier comment varie la pression de 1,5 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ dans un récipient de a) 30 dm³, b) 15 dm³ de volume, en fonction de la température, lorsque le gaz est refroidi de 373 K à 273 K.

Bonne pratique Pour examiner si une relation entre deux grandeurs est valable, il est toujours préférable d'en avoir une représentation graphique conduisant normalement à une droite, car il est plus facile de percevoir des écarts par rapport à une droite que par rapport à une courbe.

Tableau 1.2 La constante des gaz, exprimée en diverses unités

R	
8,314 47	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$8,205\,74 \times 10^{-2}$	$\text{dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$8,314\,47 \times 10^{-2}$	$\text{dm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
8,314 47	$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
62,364	$\text{dm}^3 \cdot \text{Torr} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
1,987 21	$\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Cette expression est en accord avec la loi de Boyle-Mariotte ($pV = \text{constante}$) lorsque n et T sont constants, avec les deux formes de la loi de Charles ($p \propto T$, $V \propto T$) lorsque n et p ou V sont constants et avec le principe d'Avogadro ($V \propto n$) lorsque p et T sont constants. On a trouvé expérimentalement que la constante de proportionnalité est identique pour tous les gaz ; cette constante est désignée par R et appelée **constante des gaz**. Quant à l'expression finale,

$$pV = nRT$$

$$\text{Loi des gaz parfaits} \quad (1.8)^\circ$$

elle est appelée **loi des gaz parfaits** (ou *équation d'état d'un gaz parfait*)⁴. C'est l'équation d'état approchée de tout gaz ; elle se vérifie d'autant mieux que la pression du gaz tend vers zéro. Un gaz obéissant exactement à l'équation 1.8, quelles que soient les conditions, est appelé gaz parfait (ou gaz idéal). Le comportement d'un gaz réel tend à se rapprocher de celui d'un gaz parfait lorsque la pression baisse, et il est exactement décrit par l'équation 1.8 dans la limite où $p \rightarrow 0$. On peut déterminer la constante des gaz R d'un gaz en calculant $R = pV/nT$ lorsque la pression tend vers zéro (pour être sûr qu'il se comporte comme un gaz parfait). On peut toutefois obtenir une valeur plus précise en mesurant la vitesse du son dans un gaz à basse pression (l'argon en pratique) et en extrapolant sa valeur à pression nulle. Le tableau 1.2 récapitule les valeurs de R , exprimées en différentes unités.

La surface dessinée sur la figure 1.8 représente la pression calculée par l'équation 1.8 pour une quantité donnée d'un gaz parfait en fonction de son volume et de sa température thermodynamique ; elle décrit les seuls états possibles d'un gaz parfait : le gaz ne peut pas exister dans des états du système qui ne correspondent pas à des points de la surface dont les graphiques des figures 1.4, 1.5 et 1.6 représentent des coupes (figure 1.9).

4 N.d.t. : En français, on utilise souvent le terme « équation des gaz parfaits », mais « loi des gaz parfaits » est plus rigoureux. L'équation des gaz parfaits est l'expression de la loi.

Exemple 1.2 Utilisation de l'équation des gaz parfaits

Au cours d'un processus industriel donné, on chauffe du diazote à 500 K dans un récipient de volume constant ; il entre dans le récipient à 100 atm et 300 K. Quelle serait la pression exercée à la température finale de 500 K s'il se comportait comme un gaz parfait ?

Méthode On s'attend à ce que la pression devienne plus forte par suite de l'augmentation de la température. L'équation des gaz parfaits sous la forme $pV/nT = R$ implique que, puisqu'il y a changement de conditions d'un ensemble de valeurs à un autre, et que pV/nT est constant, les deux groupes de valeurs sont reliés par la « loi combinée des gaz », soit :

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2} \quad \text{Loi combinée des gaz} \quad (1.9)^\circ$$

Cette expression est facilement réarrangée pour pouvoir calculer la grandeur inconnue (ici p_2) à partir des grandeurs connues. Les données connues et inconnues sont présentées dans 2.

Réponse En simplifiant par le volume (car $V_1 = V_2$) et la quantité de matière (car $n_1 = n_2$) dans chaque membre de l'équation des gaz combinée, on obtient :

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

et, par réarrangement,

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} \times p_1$$

En reportant les données, on trouve :

$$p_2 = \frac{500 \text{ K}}{300 \text{ K}} \times (100 \text{ atm}) = 167 \text{ atm}$$

L'expérience montre que la pression est en réalité de 183 atm dans ces conditions. L'hypothèse d'un gaz parfait aboutit à une erreur de 10 %.

Autocontrôle 1.3 En prenant le même exemple, quelle serait la température si le même gaz exerçait une pression de 300 atm ? [900 K]

L'équation des gaz parfaits est de la plus grande importance en chimie physique, car on en déduit un grand nombre de relations utiles en thermodynamique. Elle est également d'une utilité pratique considérable pour calculer les propriétés d'un gaz dans diverses conditions. On obtient ainsi facilement le volume molaire d'un gaz parfait, par exemple, $V_m = V/n$, dans les conditions que l'on peut appeler **conditions ambiantes standards de température et de pression**, CASTP⁵ (SATP, pour *standard ambient temperature and pressure*), soit 298,15 K et 1 bar (exactement 10^5 Pa), en appliquant $V_m = RT/p$, et l'on trouve $24,789 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. On utilisait il y a quelques années les conditions normales de température et de pression, CNTP (STP, pour *standard temperature and pressure*), soit 0 °C et 1 atm. Dans ces conditions, le volume molaire d'un gaz parfait est de $22,414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Le modèle cinétique des gaz

On interprète la loi de Boyle-Mariotte à l'échelle moléculaire en considérant que, si un échantillon gazeux est comprimé à la moitié de son volume, deux fois plus de molécules viennent frapper les parois pendant un laps de temps donné, et la force moyenne exercée sur les parois

⁵ N.d.t. : Il n'y a pas de désignation unanimement admise pour nommer en français ces conditions particulières conventionnelles. On utilise aussi l'expression « conditions ambiantes de température et de pression », CATP, mais celle-ci est ambiguë car elle n'indique pas qu'il s'agit d'une pression standard de 1 bar. L'appellation « conditions standards de température et de pression », CSTP, est également ambiguë, car elle n'indique pas que la température est de 298,15 K au lieu de 273,15 K comme dans les anciennes conditions « normales » sous 1 atm. L'expression « conditions ambiantes normales » semble devoir être évitée, car son sens est souvent vague, ne reportant pas à des conditions précises.

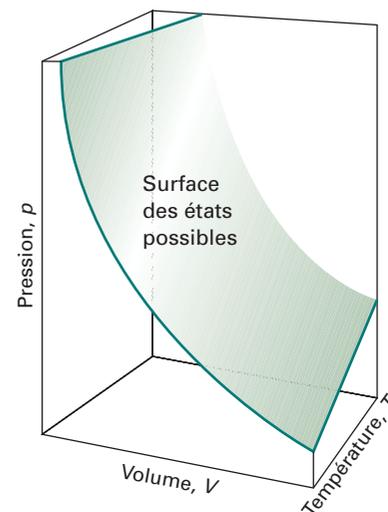


Fig. 1.8 Portion de surface p, V, T , pour une quantité donnée de gaz parfait. Les différents points de la surface figurent les seuls états susceptibles d'exister pour le système formé par ce gaz.

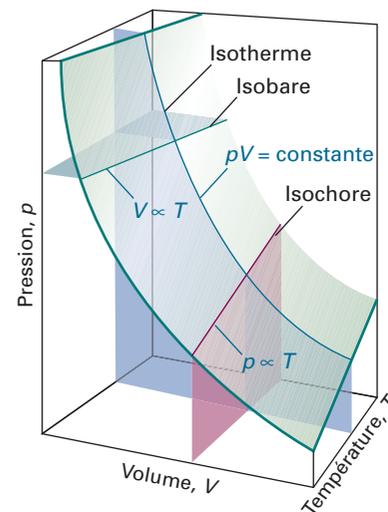


Fig. 1.9 Coupes de la surface représentée sur la figure 1.8 donnant, à température constante, les isothermes de la figure 1.4 et, à pression constante, les isobares de la figure 1.6.

	n	p	V	T
Initial	Invariable	100	Invariable	300
Final	Invariable	?	Invariable	500

est doublée. De ce fait, quand le volume est réduit de moitié, la pression est multipliée par deux, ce qui fait que le produit $p \times V$ reste constant. La loi de Boyle-Mariotte s'applique à tous les gaz, quelle que soit leur nature (à condition que la pression reste faible), car, à basse pression, les molécules sont, en moyenne, tellement distantes les unes des autres qu'elles n'interagissent pas et se déplacent donc indépendamment. La loi de Charles s'explique, au niveau moléculaire, par le fait qu'une augmentation de la température d'un gaz accroît la vitesse moyenne des molécules. La fréquence des chocs sur les parois est plus grande et l'impact est plus violent ; la pression sur les parois est donc plus grande.

Ces explications qualitatives peuvent être exprimées quantitativement dans le cadre de la théorie cinétique des gaz qui sera davantage développée dans le chapitre 20. En bref, le modèle cinétique des gaz est fondé sur les trois hypothèses suivantes :

1. Le gaz est constitué de molécules de masse m animées d'un mouvement aléatoire incessant.
2. La taille des molécules est négligeable, dans le sens où leur diamètre est beaucoup plus petit que la distance moyenne parcourue entre deux collisions.
3. Les molécules n'interagissent pas entre elles ; leurs collisions sont parfaitement élastiques.

Une *collision élastique* est une collision dans laquelle l'énergie totale de translation des molécules est conservée. À partir de ce faible nombre d'hypothèses, nous montrerons dans le chapitre 20 que la pression et le volume d'un gaz sont reliés par l'expression suivante :

$$pV = \frac{1}{3} nMc^2 \quad (1.10)^\circ$$

où $M = mN_A$ est la masse molaire des molécules et c leur vitesse quadratique moyenne, c'est-à-dire la racine carrée de la moyenne des carrés des vitesses moléculaires⁶ v , soit :

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2} \quad (1.11)$$

On voit que, si la vitesse moléculaire quadratique moyenne ne dépend que de la température, alors, à température constante, on a $pV = \text{constante}$. On retrouve la loi de Boyle-Mariotte. De plus, pour que l'équation 1.10 soit équivalente à l'équation d'état d'un gaz parfait, le membre de droite doit être égal à nRT . La vitesse quadratique moyenne des molécules dans un gaz à la température T doit alors être donnée par l'expression :

$$c = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad (1.12)^\circ$$

Relation entre vitesse moléculaire et température

On peut conclure que la *vitesse quadratique moyenne des molécules d'un gaz est proportionnelle à la racine carrée de la température et inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse molaire*. Autrement dit, plus la température est élevée, plus les molécules se déplacent rapidement, en moyenne, et, à une température donnée, les molécules lourdes se déplacent, en moyenne, plus lentement que les molécules légères. On trouve, par exemple, à partir de l'équation 1.12, que la vitesse quadratique moyenne des molécules N_2 est de $515 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ à 298 K.

c) Mélanges gazeux

Dans l'étude des mélanges gazeux, on cherche souvent à connaître la contribution de chaque constituant gazeux à la pression totale de l'échantillon. Pour un gaz J dans un mélange (un gaz parfait ou non), on définit une **pression partielle** par l'équation suivante :

$$p_J = x_J p \quad (1.13)$$

Définition de la pression partielle

⁶ N.d.t. : Conformément au *Green Book*, le mot « moléculaire » doit être pris ici dans son sens général (voir la n.d.t. à la page 3 après la note de *Bonne pratique*) et ne pas se rapporter seulement aux molécules polyatomiques neutres.

où x_J est la **fraction molaire** du constituant J, la teneur en J exprimée sous forme d'une fraction du nombre total de molécules, n , présentes dans l'échantillon ; c'est-à-dire :

$$x_J = \frac{n_J}{n} \quad n = n_A + n_B + \dots \quad \boxed{\text{Définition d'une fraction molaire}} \quad [1.14]$$

En l'absence de molécules J, on a $x_J = 0$; quand seules les molécules J sont présentes, $x_J = 1$. Il découle de la définition de x_J que, quelle que soit la composition du mélange, on a $x_A + x_B + \dots = 1$ et que donc la somme des pressions partielles est égale à la pression totale, soit :

$$p_A + p_B + \dots = (x_A + x_B + \dots)p = p \quad (1.15)$$

Cette relation est à la fois vraie pour les gaz réels et pour les gaz parfaits.

Quand tous les gaz sont parfaits, la pression partielle définie par l'équation 1.13 correspond aussi à la pression que ce gaz exercerait s'il occupait seul le récipient à la même température. On rejoint ainsi la définition initiale de la « pression partielle » dans la formulation d'origine de la **loi de Dalton** :

La pression exercée par un mélange gazeux est la somme des pressions que chacun des gaz exercerait s'il occupait seul le récipient.

Loi de Dalton

Ainsi, la relation entre la pression partielle (comme définie par l'équation 1.13) et la pression totale (donnée par l'équation 1.15) est vraie pour tous les gaz, mais le fait d'identifier la pression partielle à la pression qu'exercerait le gaz seul n'est juste que pour un gaz parfait.

Exemple 1.3 Calcul des pressions partielles

La composition massique de l'air sec au niveau de la mer est approximativement la suivante : 75,5 % en N_2 , 23,2 % en O_2 et 1,3 % en Ar. Calculer la pression partielle de chaque constituant pour une pression totale de 1,20 atm.

Méthode On peut penser qu'à une fraction molaire élevée d'une espèce correspond à une pression partielle proportionnellement forte. Les pressions partielles sont définies par l'équation 1.13. Pour utiliser cette équation, il faut connaître les fractions molaires des constituants. Pour calculer celles-ci, on utilise le fait que la quantité de matière en molécules J de masse molaire M_J dans un échantillon de masse m_J est égale à $n_J = m_J / M_J$. Les fractions molaires étant indépendantes de la masse totale de l'échantillon, on peut choisir une masse de 100 g (ce qui facilite la conversion à partir des pourcentages massiques). De cette façon, la masse de N_2 présente est égale à 75,5 % de 100 g, soit 75,5 g.

Réponse Les quantités de matière de chaque sorte de molécules présentes dans 100 g d'air sont les suivantes :

$$n(N_2) = \frac{75,5 \text{ g}}{28,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{75,5}{28,02} \text{ mol}$$

$$n(O_2) = \frac{23,2 \text{ g}}{32,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{23,2}{32,00} \text{ mol}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{1,3 \text{ g}}{39,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1,3}{39,95} \text{ mol}$$

soit, respectivement, 2,69 mol, 0,725 mol et 0,033 mol pour un total de 3,45 mol. Les fractions molaires sont obtenues en divisant ces quantités de matière par 3,45 mol, et les pressions partielles, en multipliant la pression totale (1,20 atm) par les fractions molaires), ce qui donne :

	N ₂	O ₂	Ar
Fraction molaire	0,780	0,210	0,0096
Pression partielle/atm	0,936	0,252	0,012

Nous n'avons pas eu à faire l'hypothèse que les gaz soient parfaits ; les pressions partielles sont donc bien $p_j = x_j p$, quel que soit le gaz.

Autocontrôle 1.4 Quand on tient compte du dioxyde de carbone, les pourcentages massiques sont : 75,52 % (N₂), 23,15 % (O₂), 1,28 (Ar) et 0,046 % (CO₂). Calculer les pressions partielles correspondant à la pression totale de 0,900 atm.

[0,703 ; 0,189 ; 0,0084 ; 0,00027 atm]

PROLONGEMENTS EN SCIENCE DE L'ENVIRONNEMENT

P1.1 Lois des gaz et météorologie

L'atmosphère terrestre est l'échantillon de gaz le plus grand auquel on a facilement accès. C'est un mélange gazeux dont la composition, résumée dans le tableau 1.3, est maintenue à peu près constante par les phénomènes de diffusion et de convection (les vents, notamment les turbulences locales produisant ce que l'on nomme des *turbulences*). En revanche, la pression et la température varient avec l'altitude et les conditions locales, notamment dans la troposphère (là où interviennent les phénomènes météorologiques), qui s'étend jusqu'à environ 11 km.

Dans la troposphère, la température moyenne est de 15 °C au niveau de la mer et chute à -57 °C en bas de la tropopause, à 11 km, ce qui correspond à une variation de 288 K à 216 K, en moyenne, cette variation apparaissant moins prononcée quand on l'exprime dans l'échelle Kelvin. En supposant que la température conserve sa valeur moyenne sur toute la hauteur jusqu'à la tropopause, la pression varierait alors avec l'altitude, h , suivant la *formule barométrique*, soit :

Tableau 1.3 Composition de l'air au niveau de la mer

Constituant	Pourcentage	
	En volume	En masse
Diazote, N ₂	78,08	75,53
Dioxygène, O ₂	20,95	23,14
Argon, Ar	0,93	1,28
Dioxyde de carbone, CO ₂	0,031	0,047
Dihydrogène, H ₂	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$
Néon, Ne	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
Hélium, He	$5,2 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-5}$
Méthane, CH ₄	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$
Krypton, Kr	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$
Monoxyde d'azote, NO	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-6}$
Xénon, Xe	$8,7 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$
Ozone, O ₃ : été	$7,0 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$
hiver	$2,0 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$

$$p = p_0 e^{-h/H} \quad (1.16)$$

où p_0 représente la pression au niveau de la mer et H une constante approximativement égale à 8 km. Plus précisément, $H = RT/Mg$, M étant la masse molaire moyenne de l'air atmosphérique et T la température. Cette formule représente le résultat de la compétition entre l'effet de l'énergie potentielle des molécules dans le champ de gravitation de la Terre et les effets de mélange dus à l'agitation thermique ; elle est obtenue à l'aide de la distribution de Boltzmann (section F.5a), et, malgré l'hypothèse d'une température constante, permet assez bien de rendre compte du profil réel de pression, même pour les régions au-delà de la troposphère (voir la figure 1.10). La pression chute donc de moitié par rapport à sa valeur au niveau de la mer pour une altitude $h = H \ln 2$, c'est-à-dire à 6 km.

Le « temps » qu'il fait est la manifestation des variations locales de pression, de température et de composition de la troposphère. On appelle *cellule* une petite région de l'atmosphère. Notons, pour commencer, qu'une cellule d'air chaud est moins dense que la même cellule d'air froid. Lorsqu'une cellule s'élève, elle se détend adiabatiquement (c'est-à-dire sans transfert de chaleur avec le milieu extérieur) et se refroidit donc. L'air froid ayant une capacité moindre à accepter la vapeur d'eau que l'air chaud, l'excès d'humidité produit des nuages. Les ciels nuageux correspondent donc à de l'air ascendant et les ciels clairs à de l'air descendant.

Les déplacements d'air dans les plus hautes altitudes peuvent conduire à une accumulation de molécules dans certaines régions et à une perte dans d'autres. Il s'ensuit, dans le premier cas, une formation de régions de haute pression (*anticyclones*) et, dans le second, une formation de régions de basse pression (*dépressions atmosphériques* ou *cyclones*). Ces régions sont notées H et B sur la carte météorologique de la figure 1.11. Sur cette carte, les lignes de même pression sont des *isobares*. Les régions allongées de haute et basse pressions sont respectivement des *dorsales* (crêtes barométriques) et des *zones dépressionnaires* (creux barométriques).

Les différences horizontales de pression entraînent des déplacements d'air, les *vents* (figure 1.12). Ceux venant du nord dans l'hémisphère nord et du sud dans l'hémisphère sud sont déviés vers l'ouest à mesure qu'ils proviennent d'une région où la Terre tourne lentement (aux pôles) vers une région où elle tourne plus rapidement (à l'équateur). Les vents circulent presque parallèlement aux isobares, avec les basses pressions se situant à leur gauche dans l'hémisphère nord et à leur droite dans l'hémisphère sud. À la surface de la Terre, où la vitesse des vents est plus faible, les vents tendent à souffler davantage perpendiculairement aux isobares, des hautes pressions vers les basses pressions. Cette différence entre mouvements provoque, dans l'hémisphère nord, une circulation d'air en spirale, vers l'extérieur, dans le sens des aiguilles d'une montre, autour d'un champ de hautes pressions, et, dans l'hémisphère sud, une circulation dans le sens contraire, vers l'intérieur, autour des dépressions.

L'air perdu par une région de hautes pressions est remplacé par un flux d'air descendant et convergeant vers ces zones. Comme nous l'avons vu, l'air descendant donne un ciel clair ; de plus, il se réchauffe par compression à mesure qu'il descend, si bien que les zones de hautes pressions correspondent à terre à des températures élevées. En hiver, l'air froid empêche la descente complète de l'air atmosphérique ; il en résulte une *inversion* de température, une couche d'air chaud se trouvant au-dessus d'une couche d'air froid. Il peut aussi arriver que l'air froid reste emprisonné du fait de certaines conditions géographiques particulières, comme c'est le cas à Los Angeles, et les polluants photochimiques responsables de ce que l'on appelle le « brouillard photochimique » peuvent être bloqués sous la couche chaude.

Gaz réels

Les gaz réels n'obéissent pas exactement à la loi des gaz parfaits, sauf quand $p \rightarrow 0$. Les écarts sont particulièrement forts à haute pression et à basse température, tout particulièrement lorsqu'un gaz est sur le point de se condenser en liquide.

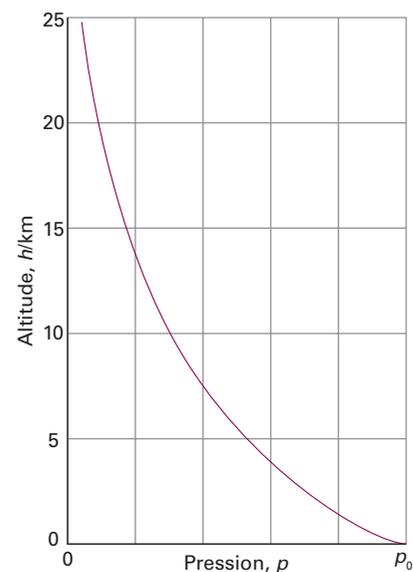


Fig. 1.10 Variations de la pression atmosphérique en fonction de l'altitude, calculées suivant les indications de l'« US Standard Atmosphere » par la formule barométrique, qui ne prend pas en compte les variations de température avec l'altitude.

Travail interactif Comment ce graphique changerait-il si les variations de température avec l'altitude étaient prises en compte ? Tracer une nouvelle courbe en supposant une décroissance linéaire de la température quand l'altitude augmente.

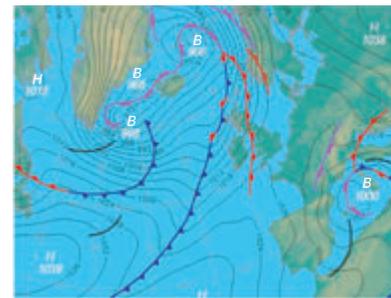


Fig. 1.11 Exemple de carte météorologique. Ici le cas de l'Atlantique nord et de ses régions limitrophes le 16 décembre 2008.

B : Basse pression
H : Haute pression

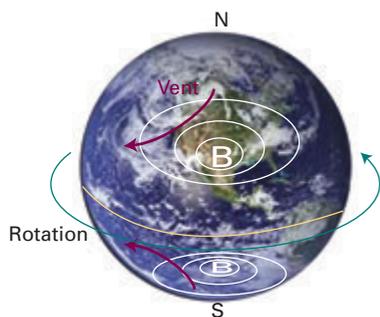


Fig. 1.12 Courants atmosphériques (« vents ») autour des zones de hautes et de basses pressions dans les hémisphères Nord et Sud.

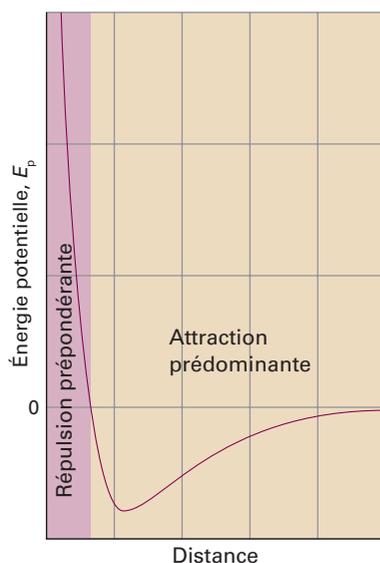


Fig. 1.13 Variations de l'énergie potentielle de deux molécules en fonction de leur distance. Une énergie potentielle positive (à de très faibles distances) indique que les interactions entre elles sont fortement répulsives. Une énergie potentielle négative (à des distances intermédiaires) indique que les interactions attractives sont prépondérantes. Pour de larges distances (très à droite), l'énergie potentielle est nulle et il n'y a pas d'interactions entre les molécules.

1.3 Interactions moléculaires

Points clés a) Les écarts à la loi des gaz parfaits observés pour un gaz donné sont globalement pris en compte par l'introduction du facteur de compression. b) L'équation du viriel est une extension empirique de l'équation des gaz parfaits qui rend compte du comportement d'un gaz réel dans un certain domaine de variation des variables d'état. c) Des isothermes d'un gaz réel découlent le concept de pression de vapeur et de comportement critique. d) Un gaz peut être liquéfié par le seul effet d'une augmentation de pression, à condition que sa température soit à la température critique ou au-dessous.

Les gaz réels présentent des écarts par rapport à la loi des gaz parfaits en raison des interactions moléculaires. Un point que l'on doit garder en mémoire est que les forces de répulsion facilitent l'expansion et les forces d'attraction facilitent la compression.

Les forces de répulsion ne sont importantes que quand les molécules sont presque en contact : ce sont des interactions à courte distance, même à l'échelle des diamètres moléculaires (figure 1.13). On peut de ce fait penser qu'elles n'interviendront que pour des molécules très proches, en moyenne, les unes des autres. C'est le cas à haute pression, lorsqu'un grand nombre d'entre elles occupent un faible volume. En revanche, les forces intermoléculaires attractives ont une portée relativement grande et interviennent sur des distances de plusieurs diamètres moléculaires ; elles sont importantes quand les molécules sont relativement proches, sans nécessairement se toucher (écartements intermédiaires dans la figure 1.13), mais elles sont inopérantes quand les molécules sont loin les unes des autres (très à droite de la figure 1.13). Les forces intermoléculaires peuvent aussi jouer un rôle quand la température est tellement basse que les molécules circulent à des vitesses moyennes si faibles qu'elles peuvent se capturer mutuellement.

À basse pression, quand l'échantillon occupe un grand volume, les molécules se trouvent le plus souvent tellement éloignées les unes des autres que les forces intermoléculaires ne jouent pas un rôle significatif, et le gaz se comporte pratiquement comme un gaz parfait. À pression moyenne, les molécules ne sont, en moyenne, qu'à quelques diamètres moléculaires les unes des autres, et les forces attractives l'emportent sur les forces répulsives. On peut donc penser, dans ce cas, que le gaz est plus compressible qu'un gaz parfait, car ces forces aident les molécules à se rassembler. À très forte pression, les molécules sont proches en moyenne, les forces répulsives sont prépondérantes, et l'on peut penser que le gaz est moins compressible puisque les forces tendent à disperser les molécules.

a) Facteur de compression

Le **facteur de compression**, Z , d'un gaz est le rapport de son volume molaire, $V_m = V/n$, à celui d'un gaz parfait, V_m^o , à la même pression et à la même température, soit :

$$Z = \frac{V_m}{V_m^o} \quad \text{Définition du facteur de compression} \quad [1.17]$$

Étant donné que le volume molaire d'un gaz parfait est égal à RT/p , une expression équivalente de Z s'écrit $Z = pV_m/RT$, et l'on obtient :

$$pV_m = RTZ \quad (1.18)$$

Sachant que $Z = 1$ pour un gaz parfait dans toutes conditions, l'écart de Z par rapport à 1 exprime l'écart par rapport au comportement de gaz parfait.

Quelques valeurs expérimentales de Z sont portées sur la figure 1.14 en fonction de la pression. À très basse pression, $Z \approx 1$ pour tous les gaz considérés ; leur comportement est alors presque parfait. À haute pression, $Z > 1$ pour tous les gaz, ce qui signifie qu'ils ont tous un plus grand volume molaire qu'un gaz parfait. Les forces répulsives sont maintenant prédominantes. À pression intermédiaire, $Z < 1$ pour la plupart des gaz, ce qui indique que les forces attractives réduisent le volume molaire par rapport à celui d'un gaz parfait.

b) Coefficients du viriel

La figure 1.15 représente quelques isothermes expérimentales dans le cas du dioxyde de carbone. Pour de grands volumes molaires et des températures élevées, les isothermes réelles ne diffèrent pas beaucoup de celles d'un gaz parfait. Ces faibles différences suggèrent que la loi des gaz parfaits est en fait le premier terme d'une expression de la forme :

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (1.19a)$$

Cette expression illustre la méthode courante en chimie physique qui consiste à considérer une loi simple (dans le cas présent, $pV = nRT$) comme le premier terme du développement en série ordonnée suivant les puissances entières d'une variable (ici, p). Le développement suivant, plus commode, est couramment utilisé dans beaucoup d'applications :

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right) \quad \text{Équation d'état du viriel} \quad (1.19b)$$

Ces deux expressions sont deux versions de l'équation d'état du viriel⁷. En les comparant avec celle de l'équation 1.18, on voit que les termes entre parenthèses peuvent être identifiés au facteur de compression Z .

Les coefficients B , C , ..., qui sont fonction de la température, sont les deuxième, troisième, ... **coefficients du viriel** (tableau 1.4) ; le premier coefficient du viriel est 1. Le troisième coefficient du viriel, C , est habituellement moins important que le deuxième, B , dans le sens où, pour les volumes molaires habituels, on a $C/V_m^2 \ll B/V_m$. Les valeurs des coefficients du viriel d'un gaz sont déterminées à partir des valeurs de son facteur de compression.

On peut utiliser l'équation du viriel pour mettre en évidence un point important, à savoir que, bien que l'équation d'état d'un gaz réel puisse coïncider avec la loi des gaz parfaits quand $p \rightarrow 0$, les propriétés ne coïncident pas nécessairement toutes avec celles d'un gaz parfait dans ces conditions limites. Étudions, par exemple, la valeur de dZ/dp , c'est-à-dire la pente de la courbe représentant le facteur de compression en fonction de la pression. Pour un gaz parfait, $dZ/dp = 0$ (car $Z = 1$ pour toutes les pressions), mais, pour un gaz réel, on déduit de l'équation 1.19a qu'on a :

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \dots \rightarrow B' \quad \text{quand} \quad p \rightarrow 0 \quad (1.20a)$$

Le coefficient B' n'étant pas nécessairement nul, la pente de la courbe de Z en fonction de p ne tend pas forcément vers 0 (valeur pour le gaz parfait), comme on peut le voir sur la figure 1.14. Beaucoup de propriétés dépendant de dérivées, les propriétés des gaz réels à basse pression ne coïncident pas toujours avec celles pour le gaz parfait. Par un raisonnement comparable, on obtient :

$$\frac{dZ}{d\left(\frac{1}{V_m}\right)} \rightarrow B \quad \text{quand} \quad V_m \rightarrow \infty \quad \text{ce qui correspond à } p \rightarrow 0 \quad (1.20b)$$

Les coefficients du viriel étant fonction de la température, il arrive qu'on trouve une température pour laquelle $Z \rightarrow 1$ avec une pente nulle à basse pression ou pour un volume molaire élevé (figure 1.16). À cette température, dite **température de Boyle**, T_B , les propriétés du gaz réel coïncident toutes avec celles d'un gaz parfait lorsque $p \rightarrow 0$. D'après l'équation 1.20a, Z a une pente nulle lorsque $p \rightarrow 0$ si $B = 0$, de sorte que l'on peut conclure que $B = 0$ à la température de Boyle. On déduit ensuite de l'équation 1.18 que $pV_m \approx RT_B$ sur un domaine de pression plus étendu qu'aux autres températures, car le terme après 1 (c'est-à-dire B/V_m) dans l'équation du viriel est nul et C/V_m^2 ainsi que les termes suivants sont négligeables. Pour l'hélium, $T_B = 22,64$ K ; pour l'air, $T_B = 346,8$ K ; on trouvera d'autres valeurs dans le tableau 1.5.

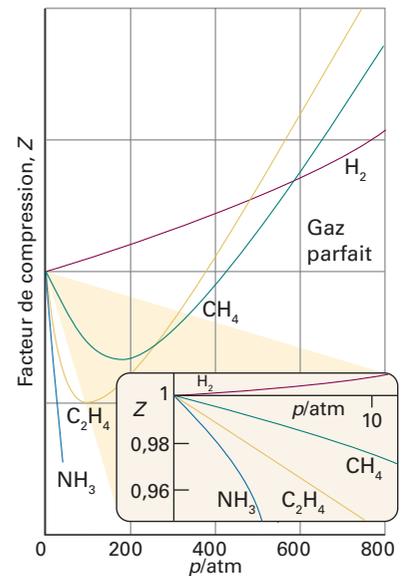


Fig. 1.14 Facteur de compression Z en fonction de la pression pour quelques gaz à 0 °C. Pour un gaz parfait, $Z = 1$, quelle que soit la pression. On remarquera que, bien que les courbes tendent vers 1 quand $p \rightarrow 0$, elles le font avec des pentes différentes.

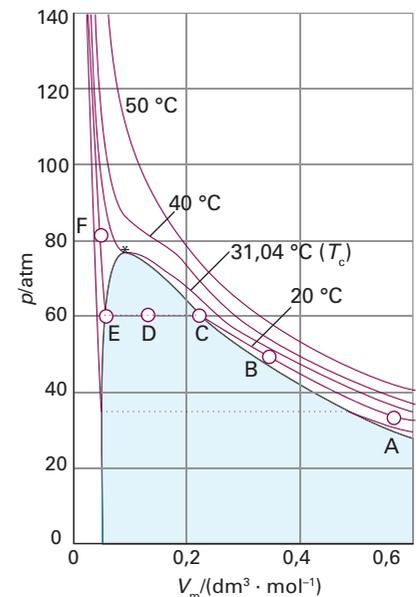


Fig. 1.15 Isothermes expérimentales du dioxyde de carbone à différentes températures. L'« isotherme critique », l'isotherme à la température critique, se situe à 31,04 °C. Le point critique est indiqué par un astérisque.

⁷ Du mot latin *viris* signifiant « force ». Les coefficients sont aussi parfois notés B_2, B_3, \dots

Tableau 1.4* Deuxièmes coefficients du viriel, $B/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$

	Température	
	273 K	600 K
Ar	-21,7	11,9
CO ₂	-142	-12,4
N ₂	-10,5	21,7
Xe	-153,7	-19,6

* On trouvera un tableau plus complet de valeurs dans la section *Données* du chapitre *Annexes* en fin d'ouvrage.

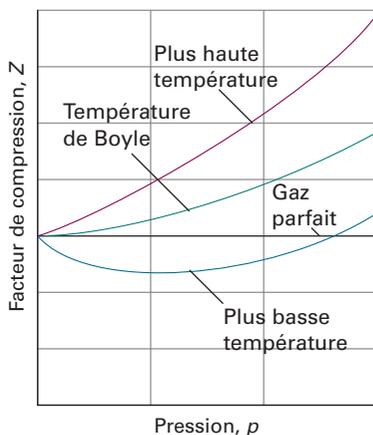


Fig. 1.16 Le facteur de compression, Z , tend vers 1 aux basses pressions, mais il le fait avec des pentes différentes. Pour un gaz parfait, la pente est égale à zéro, mais, pour les gaz réels, elle peut être positive ou négative et varier avec la température. À la température de Boyle, la pente est nulle, et le gaz se comporte comme un gaz parfait dans une plus large gamme de conditions qu'à d'autres températures.

Tableau 1.5* Constantes critiques des gaz

	p_c/atm	$V_c/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48,0	75,3	150,7	0,292	411,5
CO ₂	72,9	94,0	304,2	0,274	714,8
He	2,26	57,8	5,2	0,305	22,64
O ₂	50,14	78,0	154,8	0,308	405,9

* On trouvera un tableau plus complet de valeurs dans la section *Données* du chapitre *Annexes* en fin d'ouvrage.

c) Condensation

Voyons maintenant ce qui se passe quand un échantillon de gaz, initialement dans l'état noté A sur la figure 1.15, est comprimé à température constante (à l'aide d'un piston). Au voisinage de A, la pression du gaz s'élève à peu près conformément à la loi de Boyle-Mariotte. De sérieux écarts commencent à apparaître quand on réduit le volume jusqu'au point B.

En C (qui correspond à environ 60 atm dans le cas du dioxyde de carbone), on perd toute similitude avec le comportement de gaz parfait car, tout d'un coup, le piston s'enfonce sans entraîner d'augmentation supplémentaire de pression : ce stade est représenté par le trait horizontal CDE. L'examen du contenu du récipient révèle qu'immédiatement à gauche de C un liquide apparaît et l'on observe deux phases séparées par une surface bien définie. À mesure que le volume diminue de C à D, puis de D à E, la quantité de liquide augmente. Aucune de résistance supplémentaire n'est opposée au déplacement du piston, car le gaz peut répondre en se condensant. La pression correspondant à la droite CDE, où le liquide et la vapeur sont en équilibre, est appelée **pression de vapeur**⁸ du liquide à la température de l'expérience.

Au point E, l'échantillon est entièrement liquide et le piston repose à la surface. Pour obtenir une réduction supplémentaire de volume, il faut exercer une pression considérable, comme l'indique la forte montée de la courbe à gauche de E. Une réduction de volume de E à F, aussi légère soit-elle, demande une très grande augmentation de pression.

d) Constantes critiques

L'isotherme à la température T_c (304,19 K ou 31,04 °C pour CO₂) joue un rôle particulier dans la théorie des états de la matière. À une température légèrement inférieure à T_c , l'isotherme se comporte à peu près comme nous l'avons décrit plus haut : à partir d'une certaine pression, le gaz se condense et donne un liquide dont on peut distinguer la surface. Si, en revanche, la compression a lieu à T_c , il n'apparaît pas de surface séparant deux phases et les extrémités du segment horizontal de l'isotherme se confondent en un seul point, le **point critique** du gaz. En ce point, la température, la pression et le volume molaire sont dénommés **température critique**, T_c , **pression critique**, p_c , et **volume molaire critique**, V_c , de la substance considérée. Ensemble, p_c , V_c et T_c représentent ses **constantes critiques** (tableau 1.5).

À la température T_c , et au-dessus, l'échantillon se présente sous la forme d'une seule phase qui occupe la totalité du volume du récipient. Cette phase est un gaz, conformément à la définition. La phase liquide d'un corps ne se forme donc pas au-dessus de la température critique. La température critique du dioxygène, par exemple, signifie qu'il est impossible de produire du dioxygène liquide par compression seulement si sa température est supérieure à 155 K : pour le liquéfier — pour obtenir une phase fluide n'occupant pas la totalité du volume — il faut d'abord abaisser la température en-dessous de 155 K puis comprimer le gaz à température constante. La seule phase qui remplit tout le volume lorsque $T > T_c$ peut être beaucoup plus dense que ce que l'on considère généralement comme caractéristique des gaz, et il convient dans ce cas de parler de **fluide supercritique**.

⁸ N.d.t. : Les appellations « pression de vapeur saturante » et « tension de vapeur saturante » sont plus traditionnelles en français. La première est souvent préférée car elle met en relief le fait qu'il s'agit de la pression de la vapeur lorsque le système a atteint l'équilibre, c'est-à-dire l'état de saturation. La thermodynamique ne s'intéressant qu'aux systèmes à l'équilibre, on n'a normalement pas à introduire cette précision, et les auteurs utilisent généralement le terme *vapor pressure* au lieu de *saturation vapor pressure* défini par l'UICPA (*Gold Book*). Comme souvent nous avons retenu le vocabulaire le plus proche possible de celui des auteurs. Quant au terme « tension de vapeur saturante », il est généralement déconseillé, car « tension » désigne une force et non pas une pression.

1.4 Équation de van der Waals

Points clés a) L'équation de van der Waals est un modèle d'équation d'état d'un gaz réel dans laquelle l'expression de la pression fait intervenir deux paramètres, l'un relatif aux attractions moléculaires, l'autre aux répulsions. b) L'équation de van der Waals rend compte des principales caractéristiques des gaz réels, y compris l'existence de points critiques. c) Les propriétés des gaz réels sont généralisées en exprimant leur équation d'état en termes de variables réduites.

On ne peut tirer de conclusions des équations d'état du viriel qu'en affectant des valeurs spécifiques aux coefficients. Il est souvent utile, cependant, d'avoir une vue plus large, bien que moins précise, de tous les gaz. C'est pourquoi nous introduirons ici l'équation d'état approchée suggérée par J. D. van der Waals en 1873. Cette équation est un excellent exemple d'expression que l'on peut obtenir en envisageant d'une manière scientifique un problème, complexe du point de vue mathématique mais simple sur le plan physique, c'est-à-dire qu'elle est un bon exemple de « construction d'un modèle ».

(a) Formulation de l'équation

L'équation de van der Waals,

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad \text{Équation d'état de van der Waals} \quad (1.21a)$$

est démontrée dans la *Démonstration 1.1*. On l'écrit souvent en faisant intervenir le volume molaire $V_m = V/n$, soit :

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1.21b)$$

Les constantes a et b sont appelées **coefficients de van der Waals**. Comme précisé dans la *Démonstration 1.1*, le coefficient a représente l'amplitude des interactions d'attraction et b celle des interactions de répulsion entre molécules. Ils sont caractéristiques de chaque gaz mais indépendants de la température ; on en trouvera quelques valeurs dans le tableau 1.6. Bien que a et b ne soient pas des propriétés moléculaires précisément définies, elles peuvent être reliées à des grandeurs physiques telles que la température critique, la pression de vapeur et l'enthalpie de vaporisation, qui toutes reflètent l'amplitude des interactions moléculaires. Des relations ont aussi été recherchées avec d'autres propriétés pour lesquelles les forces intermoléculaires jouent un certain rôle. Par exemple, on a observé que l'efficacité de certains anesthésiques généraux peut être reliée aux valeurs de a : L'efficacité est d'autant plus grande que a est petit (figure 1.17).

Démonstration 1.1 Équation d'état de van der Waals

On tient compte des interactions de répulsion en supposant que c'est à cause d'elles que les molécules se comportent comme des sphères de petite taille et impénétrables. En raison de leur volume non nul, les molécules ne se déplacent pas dans un volume V , mais leur déplacement est limité à un volume plus petit $V - nb$, nb étant approximativement égal au volume total occupé par les molécules elles-mêmes. Ce raisonnement suggère qu'il faut remplacer la loi des gaz parfaits $p = nRT/V$ par

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

quand les répulsions ne sont pas négligeables. Pour deux molécules considérées comme des sphères dures de rayon r et de volume $V_{\text{molécule}} = \frac{4}{3}\pi r^3$, la distance minimale d'approche est de $2r$, si bien que le volume exclu est égal à $\frac{4}{3}\pi(2r)^3$, soit $8V_{\text{molécule}}$. Par molécule, le volume exclu est égal à la moitié de ce volume, soit $4V_{\text{molécule}}$, et $b = 4V_{\text{molécule}}N_A$.

Tableau 1.6* Coefficients de van der Waals

	a (atm · dm ⁶ · mol ⁻²)	b (10 ⁻² dm ³ · mol ⁻¹)
Ar	1,337	3,20
CO ₂	3,610	4,29
N ₂	0,0341	2,38
Xe	4,137	5,16

* On trouvera un tableau plus complet de valeurs dans la section *Données* du chapitre *Annexes* en fin d'ouvrage.

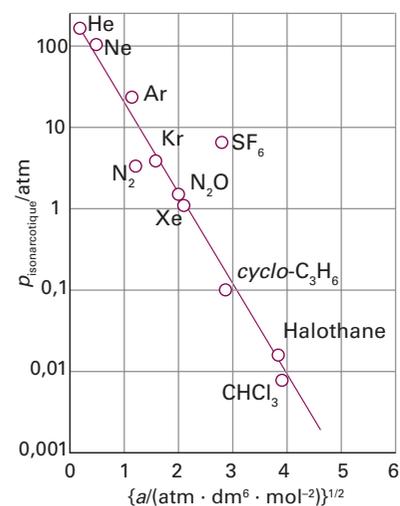


Fig. 1.17 Relation entre l'efficacité d'un gaz en tant qu'anesthésique et son coefficient a de van der Waals. (Adapté de R.J. Wulf et R.M. Featherstone, *Anesthesiology*, 18, 97 (1957).) La pression isonarcotique est la pression nécessaire pour obtenir un même taux d'anesthésie.

La pression dépend à la fois de la fréquence des chocs sur les parois et de la force d'impact, toutes deux réduites par les forces d'attraction dont l'importance est proportionnelle à la concentration molaire, n/V , de molécules dans l'échantillon. La fréquence des chocs et la force d'impact étant toutes les deux réduites par les forces d'attraction, la pression est diminuée proportionnellement au carré de cette concentration. Si la réduction de pression est écrite sous la forme $-a(n/V)^2$, a étant une constante positive caractéristique de chaque gaz, l'effet combiné des forces attractives et répulsives donne l'équation de van der Waals, telle qu'elle est exprimée dans l'équation 1.21.

Dans cette *Démonstration*, nous avons bâti l'équation de van der Waals sur des considérations grossières quant au volume des molécules et aux effets des forces d'interaction. On peut adopter un raisonnement différent, mais cette méthode a l'avantage de montrer comment déduire la forme d'une équation à partir d'idées générales. Cette façon de procéder a aussi l'avantage de laisser imprécise la signification des coefficients a et b : il vaut mieux les considérer comme des paramètres empiriques plutôt que comme des grandeurs moléculaires parfaitement définies.

Exemple 1.4 Utilisation de l'équation de van der Waals pour estimer un volume molaire

Estimer le volume molaire de CO_2 à 500 K et 100 atm en le considérant comme un gaz de van der Waals.

Méthode On transforme l'équation 1.21b de façon à exprimer le volume molaire. Pour cela, on multiplie d'abord les deux côtés par $(V_m - b)V_m^2$, soit :

$$(V_m - b)V_m^2 p = RTV_m^2 - (V_m - b)a$$

Ensuite, après division par p , et en regroupant les termes par puissances de V_m , on obtient :

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

Bien que l'on puisse extraire les expressions littérales des solutions de cette équation du troisième degré, celles-ci sont très compliquées, et à moins qu'il soit essentiel de donner des solutions analytiques, il est habituellement plus indiqué de résoudre ce type d'équation à l'aide d'un logiciel de mathématique. On peut aussi utiliser des calculs graphiques pour obtenir la racine acceptable.

Réponse D'après le tableau 1.6, on trouve $a = 3,610 \text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ et $b = 4,29 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans les conditions indiquées, $RT/p = 0,410 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Les coefficients de l'équation de V_m sont donc les suivants :

$$b + RT/p = 0,453 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$a/p = 3,61 \times 10^{-2} (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2$$

$$ab/p = 1,55 \times 10^{-3} (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^3$$

En posant $x = V_m / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$, l'équation à résoudre est la suivante :

$$x^3 - 0,453x^2 + (3,61 \times 10^{-2})x - (1,55 \times 10^{-3}) = 0$$

La solution acceptable est $x = 0,366$ (figure 1.18), ce qui donne $V_m = 0,366 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour un gaz parfait dans les mêmes conditions, le volume molaire serait de $0,410 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

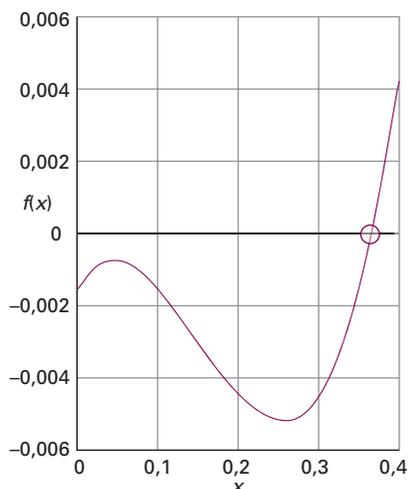


Fig. 1.18 Solution graphique de l'équation du troisième degré de V_m dans l'Exemple 1.4.

Autocontrôle 1.5 Calculer le volume molaire de l'argon à 100 °C et sous 100 atm en supposant qu'il se comporte en gaz de van der Waals. [0,298 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

Tableau 1.7 Sélection d'équations d'état

Équation	Forme réduite*	Constantes critiques		
		p_c	V_c	T_c
Gaz parfait $p = \frac{RT}{V_m}$				
van der Waals $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$p = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$	$p = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3b^3} \right)^{1/2}$
Dieterici $p = \frac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$	$p = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$3b$	$\frac{a}{4bR}$
Viriel $p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right\}$				

* Les variables réduites sont définies en section 1.4c.

b) Propriétés de l'équation de van der Waals

Nous allons maintenant voir dans quelle mesure l'équation de van der Waals permet de prévoir le comportement des gaz réels. Il serait irréaliste de croire qu'une expression unique simple puisse être la véritable équation d'état de toutes les substances ; pour effectuer un travail précis sur les gaz il faut avoir recours à l'équation du viriel, utiliser les valeurs des coefficients données dans les tables pour diverses températures et analyser les systèmes numériquement. L'équation de van der Waals présente néanmoins l'avantage d'être analytique (c'est-à-dire exprimée par des symboles) et de permettre de tirer quelques conclusions générales sur les gaz réels. En cas d'échec, on utilisera une autre équation d'état parmi celles qui ont été proposées (quelques exemples sont donnés dans le tableau 1.7), on en inventera une nouvelle ou on reviendra à l'équation du viriel.

Cela dit, on peut avoir une première idée de la fiabilité de l'équation de van der Waals en comparant les isothermes calculées avec les isothermes expérimentales de la figure 1.15. Certaines isothermes calculées sont représentées sur les figures 1.19 et 1.20. À part les oscillations observées en-dessous de la température critique, elles ressemblent bien aux isothermes expérimentales. Les oscillations, appelées **boucles de van der Waals**, n'ont pas de sens physique, car elles suggèrent que, dans certaines conditions, une augmentation de pression entraînerait une augmentation de volume. On les remplace donc par des segments horizontaux tracés de façon à définir des surfaces égales au-dessus et au-dessous de l'horizontale, suivant la méthode de **construction de Maxwell (3)**. On trouve les coefficients de van der Waals, comme ceux du tableau 1.6, en ajustant statistiquement les courbes calculées aux courbes expérimentales.

On peut résumer comme suit les principales propriétés de l'équation de van der Waals :

- 1) Des isothermes de gaz parfait sont obtenues à haute température et pour de grands volumes molaires.

Quand la température est élevée, RT peut être tellement grand que le premier terme de l'équation 1.21b l'emporte largement sur le second. De plus, si le volume molaire est grand ($V_m \gg b$), on peut négliger b devant V_m . Dans ces conditions, l'équation se réduit à $p = RT/V_m$, l'équation des gaz parfaits.

- 2) Des liquides et des gaz coexistent quand les forces de cohésion et de dispersion se compensent.

Les boucles de van der Waals se produisent quand les deux termes de l'équation 1.21b sont du même ordre de grandeur. Le premier terme vient de l'énergie cinétique des molécules et de leurs interactions de répulsion ; le second représente l'influence des interactions d'attraction.

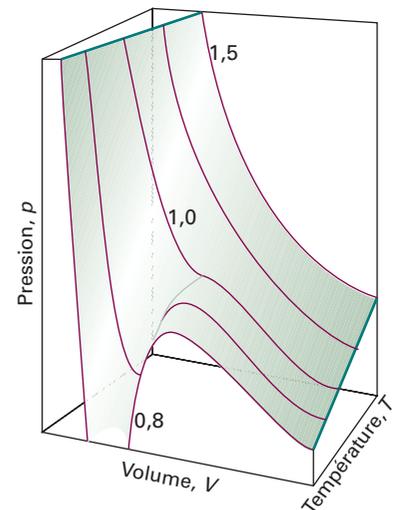
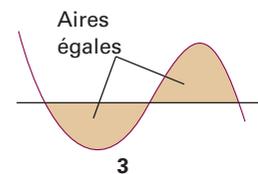


Fig. 1.19 Surface représentant les états permis par l'équation de van der Waals. On comparera cette surface à celle de la figure 1.8.



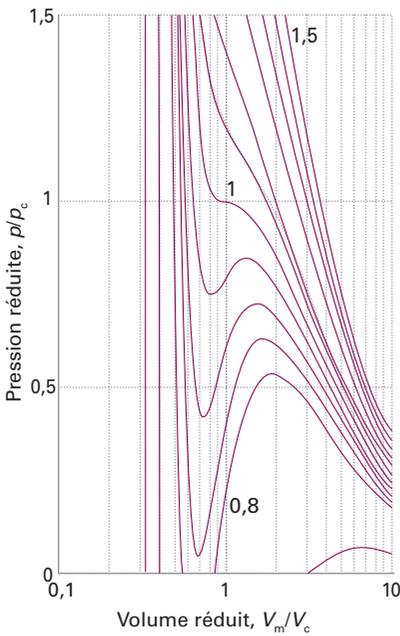
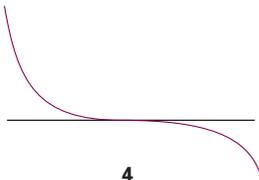


Fig. 1.20 Isothermes de van der Waals pour plusieurs valeurs de T/T_c . On comparera ces courbes à celles de la figure 1.15. Les boucles de van der Waals sont généralement remplacées par des segments de droite horizontaux. L'isotherme critique correspond à $T/T_c = 1$.

Travail interactif Calculer le volume molaire de Cl_2 à l'aide de l'équation d'état de van der Waals à 250 K et sous 150 kPa, puis, en pourcentage, l'écart par rapport la valeur prévue par l'équation des gaz parfaits.



4

3) Les constantes critiques sont reliées aux coefficients de van der Waals.

Quand $T < T_c$, les isothermes calculées oscillent, et chacune passe par un minimum puis par un maximum. Ces extrémums convergent lorsque $T \rightarrow T_c$ et coïncident lorsque $T = T_c$; au point critique, la courbe présente une inflexion comme dans 4. On rencontre ce type d'inflexion lorsque les dérivées première et seconde sont nulles. On peut donc calculer les constantes critiques en écrivant ces dérivées et en les posant égales à zéro au point critique, soit :

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

Les solutions de ces deux équations (obtenues en utilisant l'équation 1.21b pour calculer p_c à partir de V_c et de T_c) sont les suivantes :

$$V_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \tag{1.22}$$

Ces relations permettent de déterminer a et de b , par une autre voie, à partir des constantes critiques. On peut tester leur validité sachant qu'on en déduit que le **facteur de compression critique**, Z_c , est égal à :

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \tag{1.23}$$

pour tous les gaz qui sont décrits par l'équation de van der Waals près du point critique. Dans le tableau 1.5, on voit que Z_c est à peu près constant (0,3 environ), bien que légèrement inférieur à la valeur prévue, $Z_c = \frac{3}{8} = 0,375$. La différence peut cependant être considérée comme relativement faible.

c) Principe des états correspondants

Il existe en science une méthode générale importante pour comparer les propriétés d'objets ; elle consiste à choisir une grandeur fondamentale du même type et à établir sur cette base une échelle relative. Nous avons vu que les constantes critiques sont des grandeurs caractéristiques des gaz, de sorte qu'il peut être possible de construire une échelle en les prenant comme références. On introduit donc les **variables réduites** d'un gaz en divisant la variable réelle par la constante critique correspondante, soit :

$$V_r = \frac{V_m}{V_c} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \tag{1.24}$$

Définition des variables réduites

Si l'on connaît la pression réduite d'un gaz, on peut facilement calculer sa pression réelle en appliquant la relation $p = p_r p_c$; de même pour le volume et pour la température. Van der Waals, qui a été le premier à appliquer cette méthode, espérait que les gaz occupant le même volume réduit, V_r , à la même température réduite, T_r , exerceraient la même pression réduite, p_r . L'espoir fut largement satisfait, comme le montre la figure 1.21, où sont représentées les variations du facteur de compression en fonction de la pression réduite pour différents gaz et pour différentes températures réduites. La succès de la méthode est évident si l'on compare ce graphique à celui de la figure 1.14, où des données comparables sont reportées sans faire appel à des variables réduites. De l'observation expérimentale indiquant que des gaz réels occupant le même volume réduit à la même température réduite exercent la même pression réduite découle le **principe des états correspondants**. Il ne s'agit que d'une approximation, les meilleurs résultats étant obtenus pour des gaz composés de molécules sphériques ; en revanche, le principe n'est pas respecté, parfois très nettement, quand les molécules sont non sphériques ou polaires.

L'équation de van der Waals permet de mieux comprendre les fondements de ce principe. On exprime d'abord l'équation 1.21b en faisant intervenir les variables réduites, ce qui donne :

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

Puis, à l'aide de l'équation 1.22, on écrit les constantes critiques en fonction de a et de b , soit :

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b(3bV_r - b)} - \frac{a}{9b^2V_r^2}$$

expression qui peut se réarranger sous la forme suivante :

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (1.25)$$

Cette équation a la même forme que celle de départ, mais les coefficients a et b , variables d'un gaz à l'autre, ont disparu. Il s'ensuit que l'on obtient les mêmes courbes, quel que soit le gaz, quand les isothermes sont tracées en fonction des variables réduites (comme on l'a fait dans la figure 1.20, mais sans attirer l'attention). On retrouve exactement le contenu du principe des états correspondants, si bien que l'équation de van der Waals lui est compatible.

Il ne faut pas donner une trop grande signification à ce succès, car d'autres équations d'état s'accordent aussi avec le même principe (tableau 1.7). En fait, on a seulement besoin de deux paramètres jouant le rôle de a et b car, dans ce cas, l'équation peut toujours être utilisée sous sa forme réduite. Le fait d'observer que des gaz réels obéissent au principe des états correspondants revient à peu près à dire qu'il est possible d'évaluer approximativement les effets des interactions d'attraction et de répulsion, chacun à l'aide d'un seul paramètre. Le principe des états correspondants est important, non pas tant pour son interprétation théorique, que pour la façon dont il permet aux propriétés de gaz très différents d'être combinées sur un seul diagramme (par exemple, la figure 1.21 au lieu de la figure 1.14).

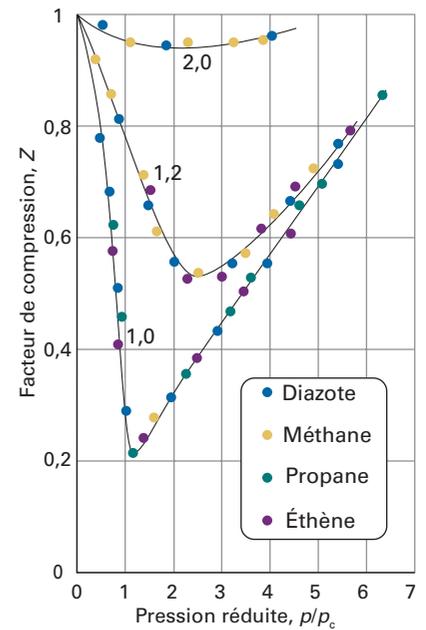


Fig. 1.21 Facteurs de compression de quatre gaz, dont deux de la figure 1.14, représentés en fonction des pressions réduites pour trois températures différentes. En utilisant des variables réduites, les données se placent sur une seule courbe pour chaque température réduite $T_r = T/T_c$ (indiquée par le nombre porté sur chaque courbe).

Travail interactif Y a-t-il un ensemble de conditions pour lesquelles le facteur de compression d'un gaz de van der Waals passe par un minimum ? Si oui, indiquer comment la localisation et la valeur de ce minimum dépendent des coefficients a et b .

Liste des équations clés

Dénomination	Équation	Remarques
Équation d'état	$p = f(n, V, T)$	
Loi des gaz parfaits	$pV = nRT$	Valable pour les gaz réels lorsque $p \rightarrow 0$
Relation entre échelles de température	$T/K = \theta/^\circ\text{C} + 273,15$	La valeur numérique 273,15 est exacte
Pression partielle	$p_j = x_j p$	Valable pour tous les gaz
Équation d'état du viriel	$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$	B et C dépendent de la température
Équation d'état de van der Waals	$p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$	a est un paramètre caractérisant les attractions et b un paramètre caractérisant les répulsions

→ Voir les relations entre équations sur l'arbre de filiation de la p. 911.

Questions de réflexion

1.1 Expliquer comment l'équation des gaz parfaits découle de la combinaison des lois de Boyle, de Charles et du principe d'Avogadro.

1.2 Donner la signification du terme « pression partielle » et la raison pour laquelle la loi de Dalton est une loi limite.

1.3 Expliquer comment le facteur de compression varie avec la pression et la température et décrire la manière dont il donne des informations quant aux interactions moléculaires dans les gaz réels.

1.4 Expliquer la signification du terme « constantes critiques ».

1.5 Décrire la façon dont l'équation de van der Waals est formulée et suggérer un raisonnement permettant d'obtenir une autre des équations du tableau 1.7.

1.6 Expliquer comment l'équation de van der Waals rend compte du comportement critique.

Exercices

1.1 a) Un échantillon de 131 g de gaz xénon dans un récipient de $1,0 \text{ dm}^3$ peut-il exercer une pression de 20 atm à 25°C s'il se comporte comme un gaz parfait ? Si oui, quelle pression exerce-t-il ? b) Quelle pression exerce-t-il s'il se comporte comme un gaz de van der Waals ?

1.1 b) a) Un échantillon de 25 g d'argon gazeux dans un récipient de $1,5 \text{ dm}^3$ peut-il exercer une pression de 2,0 bar à 30°C s'il se comporte comme un gaz parfait ? Si oui, quelle pression exerce-t-il ? b) Quelle pression exerce-t-il s'il se comporte comme un gaz de van der Waals ?

1.2 a) Un gaz parfait subit une compression isotherme qui réduit son volume de $2,20 \text{ dm}^3$. La pression et le volume finaux du gaz sont respectivement de 5,04 bar et $4,65 \text{ dm}^3$. Calculer la pression de départ du gaz en a) bar, b) atm.

1.2 b) Un gaz parfait subit une compression isotherme qui réduit son volume de $1,80 \text{ dm}^3$. La pression et le volume finaux du gaz sont respectivement de 1,97 bar et de $2,14 \text{ dm}^3$. Calculer la pression de départ du gaz en a) bar, b) Torr.

1.3 a) Un pneu de voiture a été gonflé à une pression de 1,63 atm en hiver par une température de -5°C . En supposant qu'il n'y ait pas de fuites, quelle pression trouvera-t-on un jour d'été à 35°C ? Dans la réalité, quels autres facteurs faudra-t-il prendre en compte ?

1.3 b) Un échantillon de dihydrogène gazeux est à la pression de 125 kPa à 23°C . À quelle pression peut-on s'attendre à 11°C ?

1.4 a) Un échantillon de 255 mg de néon occupe $3,00 \text{ dm}^3$ à 122 K. À l'aide de la loi des gaz parfaits, calculer la pression du gaz.

1.4 b) Un propriétaire consomme $4,00 \times 10^3 \text{ m}^3$ de gaz naturel par an pour chauffer sa maison. En supposant que le gaz naturel soit uniquement du méthane, CH_4 , et que celui-ci soit un gaz parfait dans les conditions du problème, à savoir 1,00 atm et 20°C , calculer la masse de gaz utilisée ?

1.5 a) Une cloche de plongée offre un volume d'air de $3,0 \text{ m}^3$ lorsqu'elle se trouve sur le pont d'un bateau. Quel est le volume d'air quand la cloche est descendue à 50 m de profondeur ? On prendra $1,025 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour la masse volumique moyenne de l'eau de mer et l'on supposera que la température est la même qu'en surface.

1.5 b) Quelle différence de pression faut-il exercer sur une paille de 15 cm de long pour parvenir à boire un liquide de $1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ de masse volumique ?

1.6 a) Un manomètre est constitué d'un tube en U contenant un certain liquide. Une des branches est reliée à l'appareil concerné ; l'autre est ouverte à l'air libre. La pression à l'intérieur de l'appareil est déterminée à partir de la différence des hauteurs du liquide. Supposons que le liquide soit de l'eau, la pression extérieure de 770 Torr et le niveau dans la branche ouverte 10,0 cm plus haut que celui dans la branche reliée à l'appareil. Quelle est la pression dans l'appareil ? (La masse volumique de l'eau à 25°C est de $0,99707 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.)

1.6 b) Un manomètre comme celui de l'Exercice 1.6a contient du mercure à la place de l'eau. Supposons que la pression soit de 760 Torr et que le niveau dans la branche ouverte soit 10 cm plus haut que dans la branche reliée à l'appareil. Quelle est la pression dans l'appareil ? (La masse volumique du mercure à 25°C est de $13,55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.)

1.7 a) Dans une expérience destinée à déterminer une valeur précise de la constante des gaz, R , un étudiant a chauffé à 500°C une bonbonne de $20,000 \text{ dm}^3$ remplie de $0,25132 \text{ g}$ d'hélium gazeux ; la pression était de 206,402 cm d'eau d'un manomètre à eau à 25°C . Calculer la valeur de R à partir de ces données. (La masse volumique de l'eau à 25°C est de $0,99707 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.) La construction du manomètre est décrite dans l'Exercice 1.6 a.

1.7 b) Les résultats suivants ont été obtenus pour le dioxygène gazeux à 273,15 K. À partir de ces données, calculer les valeurs les plus probables au sens statistique de la constante des gaz R et de la masse molaire de O_2 .

p/atm	0,750 000	0,500 000	0,250 000
$V_m/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	29,8649	44,8090	89,6384

1.8 a) À 500°C et 93,2 kPa, la masse volumique de la vapeur de soufre est de $3,710 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Quelle est la formule brute du soufre dans ces conditions ?

1.8 b) À 100°C et 1,60 kPa, la masse volumique de la vapeur de phosphore est de $0,6388 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Quelle est la formule brute du phosphore dans ces conditions ?

1.9 a) Calculer la masse de la vapeur d'eau présente dans une pièce de 400 m^3 contenant de l'air à 27°C un jour où l'humidité relative est de 60 %.

1.9 b) Calculer la masse de la vapeur d'eau présente dans une pièce de 250 m^3 contenant de l'air à 23°C un jour où l'humidité relative est de 53 %.

1.10 a) Sachant que la masse volumique de l'air sous 0,987 bar et à 27°C est de $1,146 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, calculer la fraction molaire et la pression partielle du diazote et du dioxygène en supposant que a) l'air contient seulement ces deux gaz, b) l'air contient aussi 1,0 % mole d'argon.

1.10 b) Un mélange gazeux est constitué de 320 mg de méthane, 175 mg d'argon et 225 mg de néon. La pression partielle du néon à 300 K est de 8,87 kPa. Calculer a) le volume et b) la pression totale du mélange.

1.11 a) La masse volumique d'un composé à l'état gazeux est de $1,23 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ à 330 K et 20 kPa. Calculer la masse molaire du composé.

1.11 b) Pour mesurer la masse molaire d'un gaz, on en a enfermé 250 cm^3 dans un flacon de verre. La pression mesurée à 298 K était de 152 Torr et, après correction de la poussée d'Archimède, on a trouvé que la masse du gaz était de 33,5 mg. Calculer la masse molaire du gaz.

1.12 a) Les masses volumiques de l'air à -85 °C , 0 °C et 100 °C sont respectivement de $1,877\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, $1,294\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ et $0,946\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. À partir de ces données, et en supposant que l'air obéit à la loi de Charles, déterminer en degrés Celsius une valeur approchée du zéro de la température thermodynamique.

1.12 b) Un échantillon d'un gaz donné occupe un volume de $20,00\text{ dm}^3$ à 0 °C sous $1,000\text{ atm}$. En portant les données expérimentales du volume sur un graphique en fonction de la température Celsius, θ , à pression constante, on obtient une droite de pente $0,0741\text{ dm}^3\cdot(\text{°C})^{-1}$. À partir de ce seul résultat (sans utiliser la loi des gaz parfaits), déterminer en degrés Celsius une valeur approchée du zéro de la température thermodynamique.

1.13 a) Calculer la pression exercée par $1,0\text{ mol}$ de C_2H_6 se comportant a) comme un gaz parfait, b) comme un gaz de van der Waals lorsqu'elle est enfermée dans les conditions suivantes : i) à $273,15\text{ K}$ dans $22,414\text{ dm}^3$, ii) à $1\,000\text{ K}$ dans 100 cm^3 . (On utilisera les données du tableau 1.6.)

1.13 b) Calculer la pression exercée par $1,0\text{ mol}$ de H_2S se comportant a) comme gaz parfait, b) comme gaz de van der Waals lorsqu'elle est enfermée dans les conditions suivantes : i) à $273,15\text{ K}$ dans $22,414\text{ dm}^3$, ii) à 500 K dans 150 cm^3 . (On utilisera les données du tableau 1.6.)

1.14 a) Exprimer les paramètres de van der Waals $a = 0,751\text{ atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$ et $b = 0,0226\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ en unités de base du SI.

1.14 b) Exprimer les paramètres de van der Waals, $a = 1,32\text{ atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$ et $b = 0,0436\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, en unités de base du SI.

1.15 a) Le volume molaire d'un gaz donné à 250 K et sous 15 atm est de 12% inférieur à celui calculé par la loi des gaz parfaits. Calculer a) le facteur de compression dans ces conditions et b) le volume molaire du gaz. Entre les forces d'attraction et de répulsion, quelles sont celles qui prédominent dans l'échantillon ?

1.15 b) Le volume molaire d'un gaz donné à 350 K et sous 12 atm est de 12% supérieur à celui calculé par la loi des gaz parfaits. Calculer a) le facteur de compression dans ces conditions et b) le volume molaire du gaz. Entre les forces d'attraction et de répulsion, quelles sont celles qui prédominent dans l'échantillon ?

1.16 a) Dans un procédé industriel, on chauffe du diazote à 500 K dans une enceinte à volume constant de $1,000\text{ m}^3$. Le gaz entre dans cette enceinte à 300 K et sous 100 atm . La masse du gaz est de $92,4\text{ kg}$. À l'aide de l'équation de van der Waals, déterminer la pression approximative du gaz à la température de fonctionnement de 500 K . On donne, pour le diazote, $a = 1,352\text{ dm}^6\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2}$ et $b = 0,0387\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.16 b) Les bouteilles de gaz comprimé sont généralement remplies jusqu'à une pression de 200 bar . Dans le cas du dioxygène, quel est le volume molaire sous cette pression et à 25 °C si l'on applique a) l'équation des gaz parfaits, b) l'équation de van der Waals ? On donne, pour le dioxygène, $a = 1,364\text{ dm}^6\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2}$ et $b = 3,19\times 10^{-2}\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.17 a) On suppose que $10,0\text{ mol}$ $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ sont enfermées dans un récipient de $4,860\text{ dm}^3$ à 27 °C . Calculer la pression exercée par l'éthane en appliquant a) l'équation des gaz parfaits, b) l'équation de van der Waals, puis à partir de ces calculs, le facteur de compression. On donne, pour l'éthane, $a = 5,507\text{ dm}^6\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2}$ et $b = 0,0651\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.17 b) À 300 K et sous 20 atm , le facteur de compression d'un gaz donné est de $0,86$. Calculer a) le volume occupé par $8,2\text{ mmol}$ de ce gaz dans ces conditions et b) une valeur approximative du deuxième coefficient du viriel B à 300 K .

1.18 a) Un récipient de $22,4\text{ dm}^3$ contient $2,0\text{ mol}$ H_2 et $1,0\text{ mol}$ N_2 à $273,15\text{ K}$. Calculer a) la fraction molaire de chaque constituant, b) sa pression partielle et c) la pression totale.

1.18 b) Un récipient de $22,4\text{ dm}^3$ contient $1,5\text{ mol}$ H_2 et $2,5\text{ mol}$ N_2 à $273,15\text{ K}$. Calculer a) la fraction molaire de chaque constituant, b) sa pression partielle et c) la pression totale.

1.19 a) Les constantes critiques du méthane sont : $p_c = 45,6\text{ atm}$, $V_c = 98,7\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ et $T_c = 190,6\text{ K}$. Calculer les paramètres de van der Waals du gaz et estimer le rayon des molécules.

1.19 b) Les constantes critiques de l'éthane sont : $p_c = 48,20\text{ atm}$, $V_c = 148\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ et $T_c = 305,4\text{ K}$. Calculer les paramètres de van der Waals du gaz et estimer le rayon des molécules.

1.20 a) En utilisant les paramètres de van der Waals du dichlore, calculer la valeur approximative a) de la température de Boyle du dichlore et b) du rayon d'une molécule Cl_2 considérée comme une sphère.

1.20 b) En utilisant les paramètres de van der Waals du sulfure d'hydrogène (tableau 1.6 de la section *Données*) calculer la valeur approximative a) de la température de Boyle du gaz et b) du rayon d'une molécule H_2S considérée comme une sphère.

1.21 a) Trouver la pression et la température pour lesquelles $1,0\text{ mol}$ de a) NH_3 , b) Xe , c) He sont dans des états qui correspondent à $1,0\text{ mol}$ H_2 sous $1,0\text{ atm}$ et à 25 °C .

1.21 b) Trouver la pression et la température pour lesquelles $1,0\text{ mol}$ de a) H_2S , b) CO_2 , c) Ar sont dans des états qui correspondent à $1,0\text{ mol}$ N_2 sous $1,0\text{ atm}$ et à 25 °C .

1.22 a) Un gaz donné obéit à l'équation de van der Waals avec $a = 0,50\text{ m}^6\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-2}$. On trouve un volume de $5,00\times 10^{-4}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ à 273 K et $3,0\text{ MPa}$. À partir de ces données, calculer la constante b de l'équation de van der Waals. Quel est le facteur de compression de ce gaz dans les conditions de température et de pression de l'expérience ?

1.22 b) Un gaz donné obéit à l'équation de van der Waals avec $a = 0,76\text{ m}^6\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-2}$. On trouve un volume de $4,00\times 10^{-4}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ à 288 K et $4,0\text{ MPa}$. À partir de ces données, calculer la constante b de l'équation de van der Waals. Quel est le facteur de compression de ce gaz dans les conditions de température et de pression de l'expérience ?

Problèmes*

Problèmes numériques

1.1 Des communications récentes avec les habitants de Neptune ont révélé qu'ils possèdent une échelle de température comparable à l'échelle Celsius mais basée sur le point de fusion (0 °N) et le point d'ébullition (100 °N) du corps pur qui leur est le plus courant, le dihydrogène. Des contacts approfondis ont révélé que les Neptuniens connaissent le comportement des gaz parfaits et trouvent que la valeur limite de pV à pression nulle est de $28\text{ dm}^3\cdot\text{atm}$ à 0 °N et de $40\text{ dm}^3\cdot\text{atm}$ à 100 °N . Quelle est la valeur du zéro absolu sur leur échelle de température ?

1.2 Établir la relation entre la pression et la masse volumique, ρ , d'un gaz parfait de masse molaire M . Vérifier graphiquement, à l'aide des données suivantes concernant l'oxyde de diméthyle à 25 °C , qu'on atteint

un comportement parfait aux basses pressions et calculer la masse molaire du gaz.

p/kPa	12,223	25,0	36,97	60,37	85,23	101,3
$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	0,225	0,456	0,664	1,062	1,468	1,734

1.3 On exprime quelquefois la loi de Charles sous la forme $V = V_0(1 + \alpha\theta)$, où θ désigne la température Celsius, α une constante et V_0 le volume de l'échantillon à 0 °C . Les valeurs suivantes de α ont été obtenues pour le diazote à 0 °C :

p/Torr	749,7	599,6	333,1	98,6
$10^3\alpha/(\text{°C})^{-1}$	3,6717	3,6697	3,6665	3,6643

* Les énoncés signalés par le symbole ‡ ont été suggérés par Charles Trapp, Carmen Giunta et Marshall Cady.

À partir de ces données, calculer la valeur du zéro absolu sur l'échelle Celsius.

1.4 La masse molaire d'un nouveau fluorocarbure de synthèse a été mesurée à l'aide d'une microbalance à gaz. Le dispositif expérimental consiste en une ampoule de verre à l'extrémité du fléau d'une balance, le tout étant placé dans une enceinte fermée. On cherche le point d'équilibre en augmentant la pression du gaz dans l'enceinte et donc la poussée d'Archimède sur l'ampoule. Dans l'une des expériences, le point d'équilibre a été atteint pour une pression du fluorocarbure inconnu de 327,10 Torr ; avec le même dispositif, et avec la même position du couteau, on a atteint l'équilibre en introduisant CHF_3 ($M = 70,014 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) à la pression de 423,22 Torr. La même série d'expériences effectuées avec le même dispositif, mais avec une position différente du couteau de la balance, a nécessité une pression de 293,22 Torr du fluorocarbure et de 427,22 Torr de CHF_3 . Quelle est la masse molaire du fluorocarbure ? Suggérer une formule brute.

1.5 Un thermomètre à gaz parfait à volume constant indique une pression de 6,69 kPa à la température du point triple de l'eau (273,16 K). a) Quel changement de pression reflète une différence de 1,00 K à cette température ? b) Quelle pression reflète une température de 100,00 °C ? c) Quel changement de pression reflète une variation de 1,00 K par rapport à cette dernière température ?

1.6 Un récipient de 22,4 dm³ contient initialement 2,0 mol de H₂ et 1,0 mol de N₂ à 273,15 K. La totalité de H₂ réagit avec la quantité juste nécessaire de N₂ pour former NH₃. Calculer les pressions partielles et la pression totale du mélange final.

1.7 Calculer le volume molaire du dichlore à 350 K et 2,30 atm en utilisant a) la loi des gaz parfaits et b) l'équation de van der Waals. À partir du résultat de la question a, calculer une valeur approximative du terme correctif pour l'attraction des molécules, puis, à l'aide d'approximations successives, donner une réponse plus précise à la question b.

1.8 À 273 K, des mesures pour l'argon ont donné $B = -21,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $C = 1200 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, B et C étant le deuxième et le troisième coefficients du viriel du développement de Z en puissances entières de $1/V_m$. En supposant que la loi des gaz parfaits est suffisante pour une estimation des deuxième et troisième termes du développement, calculer le facteur de compression de l'argon à 273 K sous 100 atm. Partant de ce résultat, calculer le volume molaire de l'argon dans ces conditions.

1.9 Calculer le volume occupé par 1,00 mol de N₂ à l'aide de l'équation de van der Waals réécrite sous la forme d'un développement du viriel a) à sa température critique, b) à sa température de Boyle et c) à sa température d'inversion de Joule-Thomson⁹. On supposera que la pression est de 10 atm dans les deux cas. À quelle température le gaz est-il le plus proche d'un gaz parfait ? On utilisera les données suivantes : $T_c = 126,3 \text{ K}$, $a = 1,352 \text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0,0387 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.10 On peut obtenir une valeur approchée du deuxième coefficient du viriel par l'équation empirique $B(T) = a + be^{-c/T^2}$, où $a = -0,1993 \text{ bar}^{-1}$, $b = 0,2002 \text{ bar}^{-1}$ et $c = 1131 \text{ K}^2$ pour $300 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$. a) Quelle est la température de Boyle du méthane ?

1.11 La masse volumique de la vapeur d'eau à 776,4 K et à la pression de 327,6 atm est de $133,2 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Sachant que, pour l'eau, $T_c = 647,4 \text{ K}$, $p_c = 218,3 \text{ atm}$, $a = 5,464 \text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0,03049 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer a) le volume molaire puis le facteur de compression. Ensuite, calculer le facteur de compression à l'aide b) des données, c) de l'équation de van der Waals réécrite sous la forme d'un développement du viriel.

1.12 Le volume critique et la pression critique d'un gaz donné sont respectivement égaux à $160 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et à 40 atm. En admettant que le gaz obéit à l'équation d'état de Berthelot, estimer la température critique, puis le rayon des molécules de gaz en supposant qu'elles sont sphériques.

1.13 Donner une estimation des coefficients a et b de l'équation d'état de Dieterici à partir des constantes critiques du xénon. Calculer la pression exercée par 1,0 mol de Xe contenue dans un volume de 1,0 dm³ à 25 °C.

Problèmes théoriques

1.14 Montrer que l'équation de van der Waals aboutit soit à des valeurs $Z < 1$ soit à des valeurs $Z > 1$, et identifier les conditions pour lesquelles on obtient chacun de ces résultats.

⁹ N.d.t. : Voir Tableau 2.10, p. 81.

1.15 Écrire l'équation de van der Waals sous la forme d'un développement du viriel suivant les puissances de $1/V_m$ et donner les expressions de B et de C en fonction des paramètres a et b . On utilisera le développement $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$. Pour l'argon, les mesures donnent $B = -21,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $C = 1200 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ pour les coefficients du viriel à 273 K. Quelles sont les valeurs de a et b dans l'équation d'état de van der Waals correspondante ?

1.16 Établir la relation qui existe entre les constantes critiques et les paramètres de l'équation de Dieterici. Montrer que $Z_c = 2e^{-2}$ et déduire la forme réduite de l'équation d'état de Dieterici. Comparer les valeurs prévues par les équations de van der Waals et de Dieterici du facteur de compression critique. Quelle est celle qui se rapproche le plus des valeurs expérimentales typiques ?

1.17 Un chercheur a proposé l'équation d'état suivante :

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$$

Montrer que l'équation conduit au comportement critique. Exprimer les constantes critiques du gaz en fonction de B et C et trouver une expression du facteur de compression critique.

1.18 Les équations 1.19a et 1.19b sont respectivement des développements en série ordonnée suivant les puissances entières de p et de $1/V_m$. Trouver les relations entre B et B' et entre C et C' .

1.19 Le deuxième coefficient du viriel B' peut être obtenu à partir de mesures de la masse volumique ρ d'un gaz pour une série de pressions. Montrer qu'on doit obtenir une droite de pente proportionnelle à B' quand on porte graphiquement p/ρ en fonction de p . En utilisant les données relatives à l'oxyde de diméthyle du Problème 1.2, trouver les valeurs de B' et B à 25 °C.

1.20 L'équation d'état d'un gaz donné s'écrit $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$, a et b étant des constantes. Calculer $(\partial V/\partial T)_p$.

1.21 On utilise occasionnellement les équations d'état suivantes pour des calculs approchés sur des gaz : $pV_m = RT(1 + b/V_m)$ (gaz A), $p(V_m - b) = RT$ (gaz B). Supposons qu'il existe des gaz qui obéissent à ces équations d'état. Lequel de ces deux gaz sera-t-il possible de liquéfier ? Auraient-ils une température critique ? Justifier votre réponse.

1.22 Établir une expression du facteur de compression d'un gaz obéissant à l'équation d'état $p(V - nb) = nRT$, où b et R sont des constantes. Quelle est la valeur du facteur de compression quand la pression et la température sont telles que $V_m = 10b$?

1.23 La découverte de l'élément argon par Lord Rayleigh et Sir William Ramsay découle de mesures de Rayleigh sur la masse volumique du diazote en vue d'une détermination précise de sa masse molaire. Rayleigh prépara quelques échantillons de diazote par réaction chimique de composés azotés ; dans ses propres conditions standard, une ampoule de verre remplie de cet « azote chimique » avait une masse de 2,2990 g. Il prépara ensuite d'autres échantillons à partir de l'air atmosphérique en piégeant le dioxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Dans les mêmes conditions, ce « diazote atmosphérique » avait une masse de 2,3102 g (Lord Rayleigh, *Royal Institution Proceedings* **14**, 524 (1895)). Connaissant maintenant les valeurs précises des masses molaires du diazote et de l'argon, calculer la fraction molaire de l'argon dans le dernier échantillon en supposant que le premier était du diazote pur et le second un mélange de diazote et d'argon.

1.24 Un corps simple aussi bien connu que l'argon reçoit encore l'attention des chercheurs. Stewart et Jacobsen ont publié une revue des propriétés thermodynamiques de l'argon (R.B. Stewart et R.T. Jacobsen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 639 (1989)) dans laquelle on trouve l'isotherme suivante à 300 K :

p/MPa	0,4000	0,5000	0,6000	0,8000	1,000
$V_m/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	6,2208	4,9736	4,1423	3,1031	2,4795
p/MPa	1,500	2,000	2,500	3,000	4,000
$V_m/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	1,6483	1,2328	0,98357	0,81746	0,60998

a) Calculer le deuxième coefficient du viriel, B , à cette température. b) À l'aide d'un logiciel de régression non linéaire, calculer aussi le troisième coefficient du viriel, C , à la même température.

Applications aux sciences de l'atmosphère

1.25 La pollution atmosphérique est un problème qui bénéficie d'une attention soutenue. Toute la pollution, cependant, ne provient pas de sources industrielles. Les éruptions volcaniques peuvent, par exemple, être à l'origine d'une pollution de l'air non négligeable. Le volcan Kilauea à Hawaii émet 200 à 300 tonnes de SO_2 par jour. Si l'on admet que ce gaz est émis à 800°C sous 1 atm, quel est le volume de gaz émis ?

1.26 L'ozone est un gaz atmosphérique présent à l'état de traces qui joue un rôle protecteur pour la Terre en filtrant les rayons ultraviolets dangereux. Les teneurs en ozone sont données en unités Dobson. Ces unités Dobson expriment en millièmes de centimètre l'épaisseur d'une colonne de gaz qui serait prélevé sous forme de gaz pur sous 1,00 atm et à 0°C . Quelle quantité de O_3 (en moles) trouve-t-on dans une colonne de $1,00\text{ dm}^2$ de section d'air atmosphérique dans lequel la concentration en ozone est de 250 unités Dobson (valeur caractéristique des latitudes moyennes) ? Dans le trou de la couche d'ozone de l'Antarctique, la concentration en ozone tombe à 100 unités Dobson. Combien de moles d'ozone trouve-t-on dans une telle colonne d'air au-dessus d'une surface de $1,00\text{ dm}^2$? Les plus fortes concentrations d'ozone atmosphérique se situent entre 10 et 50 km au-dessus de la surface de la Terre. En supposant que l'ozone soit réparti uniformément dans cette partie de l'atmosphère, calculer la concentration molaire moyenne correspondant a) à 250 unités Dobson, b) à 100 unités Dobson.

1.27 La formule barométrique relie la pression p d'un gaz de masse molaire M à une altitude h et sa pression p_0 au niveau de la mer. Retrouver cette relation en montrant que le changement infinitésimal de pression, dp , dû à un changement infinitésimal d'altitude dh est donné par $dp = -\rho g dh$, où ρ est la masse volumique. Se rappeler que ρ dépend de la pression. Calculer a) la différence de pression entre le haut et le bas d'un flacon de laboratoire

de 15 cm de haut, et b) la pression extérieure à une altitude de 11 km, altitude de croisière habituelle d'un avion, quand la pression au niveau du sol est de 1,0 atm.

1.28 On utilise encore les ballons sondes en chimie de l'atmosphère et pour suivre les phénomènes météorologiques. On peut étudier certaines caractéristiques techniques des ballons à l'aide de la loi des gaz parfaits. Considérons un ballon sphérique de 3,0 m de rayon. a) Quelle quantité de H_2 (en moles) faut-il pour le gonfler à 1,0 atm, à la température ambiante de 25°C au niveau de la mer ? b) Quelle masse un ballon peut-il soulever au niveau de la mer, là où la masse volumique de l'air est de $1,22\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$? c) Quelle serait la charge utile si l'on utilisait He à la place de H_2 ?

1.29† Le problème précédent sur les ballons est facilement résolu (voir le *Manuel des solutions*) si l'on utilise le principe d'Archimède, qui stipule que la force ascensionnelle est égale à la différence entre le poids de l'air déplacé et le poids du ballon. Démontrer le principe d'Archimède pour l'atmosphère à partir de la formule barométrique. *Conseil* : On considérera un ballon de forme simple, par exemple un cylindre circulaire droit ayant une section de surface S et une hauteur h .

1.30† Les chlorofluorocarbures tels que CCl_3F et CCl_2F_2 ont été cités pour leur rôle dans la destruction de la couche d'ozone de l'Antarctique. En 1994, ces gaz ont été trouvés respectivement à des teneurs de 261 et 509 parties par billion (10^{12}) en volume (World Resources Institute, *World Resources* 1996-97). Calculer les molarités de ces gaz dans les conditions caractéristiques a) de la troposphère à la latitude moyenne (10°C et 1,0 atm) et b) de la stratosphère de l'Antarctique (200 K et 0,050 atm).

1.31† L'atmosphère est approximativement composée en masse de 80 % de diazote et de 20 % de dioxygène. À quelle altitude au-dessus de la surface de la Terre l'atmosphère devient-elle composée en masse de 90 % de diazote et de 10 % de dioxygène ? Supposer que la température de l'atmosphère est constante et égale à 25°C . Quelle est la pression de l'atmosphère à cette altitude ?

BASES MATHÉMATIQUES 1

Différentiation et intégration¹⁰

Pour introduire la notion de taux d'accroissement limite d'une fonction par rapport à une variable — sa pente — le mieux est d'avoir recours au calcul infinitésimal. La pente d'une fonction, de même que la pente d'une colline, peut être calculée en divisant la différence de hauteur par la distance rapportée à l'horizontale (figure BM1.1). Toutefois, étant donné que la pente peut varier d'un point à un autre, il faut considérer la plus petite distance horizontale possible entre deux points. Nous faisons qu'elle devienne infiniment petite, c'est-à-dire infinitésimale — d'où le nom de calcul infinitésimal. Les valeurs d'une fonction f en deux points x et $x + \delta x$ sont respectivement égales à $f(x)$ et à $f(x + \delta x)$. Par conséquent, la pente de la sécante entre les deux points est la distance verticale, notée δf , divisée par la distance horizontale, notée δx :

$$\text{Pente} = \frac{\text{accroissement de } f}{\text{accroissement de } x} = \frac{\delta f}{\delta x} = \frac{f(x + \delta x) - f(x)}{\delta x} \quad (\text{BM1.1})$$

On calcule la pente au point d'abscisse x en faisant tendre vers zéro la différence de distance horizontale ; soit $\lim_{\delta x \rightarrow 0} \delta x \rightarrow 0$. Dans ce cas limite, on peut remplacer δ par d et écrire :

$$\text{Pente} = \frac{df}{dx} = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \left(\frac{f(x + \delta x) - f(x)}{\delta x} \right) \quad (\text{BM1.2})$$

Pour calculer la pente d'une fonction quelconque, il faut obtenir l'expression de droite. Cette opération est appelée **différentiation** (ou *dérivation*), et l'expression de df/dx est la **dérivée** de la fonction f par rapport à la variable x . Quelques dérivées importantes sont répertoriées en deuxième de couverture de cet ouvrage. La plupart des fonctions rencontrées en chimie peuvent être calculées en appliquant les règles suivantes (notons que dans ces expressions, les dérivées df/dx sont notées df) :

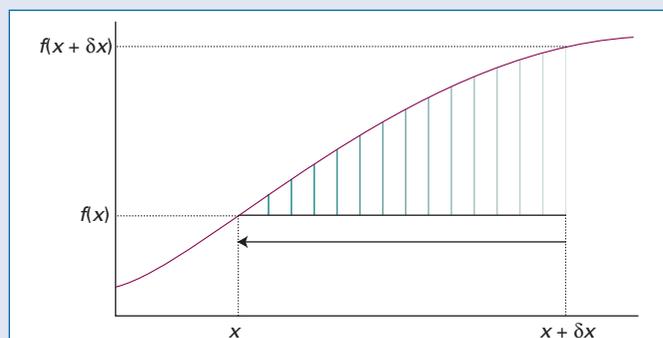


Fig. BM1.1 La pente de la fonction $f(x)$ en x , df/dx , est obtenue en effectuant une série d'approximations de la valeur vers laquelle tend le quotient de $[f(x + \delta x) - f(x)]$ par l'accroissement δx quand on fait tendre δx vers zéro, (comme figuré par les lignes verticales devenant de plus en plus proches de x).

¹⁰ N.d.t. : Dans cet ouvrage, une quantité dx , par exemple, est appelée « changement infinitésimal » de x et df est une « différentielle », en accord avec l'emploi de ces termes en mathématique (dx souvent aussi appelé « accroissement infinitésimal de x »). En revanche, de petites différence finies comme δx ou δf sont des « variations infinitésimales » (qui ne sont pas comme ci-dessus des limites au sens du calcul différentiel et intégral), par exemple comme ci-dessus et dans le cadre de calculs itératifs (comme ceux du chapitre 9). L'usage de ces termes est cohérent avec *Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique*, p. 8, 106.

Règle 1 (règle de la somme). Soient deux fonctions f et g ,

$$d(f + g) = df + dg \quad [\text{BM1.3}]$$

Règle 2 (règle du produit). Soient deux fonctions f et g ,

$$d(fg) = f dg + g df \quad [\text{BM1.4}]$$

Règle 3 (règle du quotient). Soient deux fonctions f et g ,

$$d\left(\frac{f}{g}\right) = \frac{1}{g} df - \frac{f}{g^2} dg \quad [\text{BM1.5}]$$

Règle 4 (dérivation des fonctionnelles (ou fonctions de fonctions ou encore fonctions composées)). Soit une fonction $f = f(g)$, où $g = g(t)$,

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dg} \frac{dg}{dt} \quad [\text{BM1.6}]$$

On calcule l'aire sous la courbe d'une fonction quelconque f en appliquant les techniques d'**intégration**. On décrit, par exemple, l'aire délimitée par la courbe de la fonction f de la figure BM1.2 comme étant la valeur de f en un point, multipliée par la largeur d'une petite région δx , soit $f(x)\delta x$, puis en faisant la somme de tous ces produits, soit :

$$\text{Aire entre } a \text{ et } b = \sum f(x)\delta x$$

Quand on fait tendre δx vers une valeur infiniment petite, dx , et que l'on fait la somme d'un nombre infini de régions, on écrit :

$$\text{Aire entre } a \text{ et } b = \int_a^b f(x)dx \quad [\text{BM1.7}]$$

Le symbole en S déformé, \int , à droite est appelé **intégrale** de la fonction f . Quand on écrit ce symbole sans indiquer de bornes, on l'appelle **intégrale indéfinie** de la fonction. Quand on indique les limites (comme dans l'équation BM1.7) il s'agit d'une **intégrale définie**. L'intégrale définie est égale à l'intégrale indéfinie calculée pour la valeur limite supérieure (b) moins l'intégrale indéfinie calculée pour la valeur limite inférieure (a). La valeur moyenne d'une fonction $f(x)$ dans l'intervalle de $x = a$ à $x = b$ est définie par l'équation

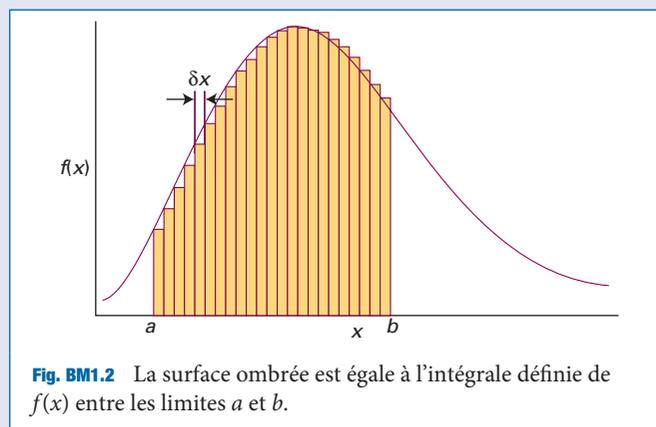


Fig. BM1.2 La surface ombrée est égale à l'intégrale définie de $f(x)$ entre les limites a et b .

Index

t désigne un tableau

- A**
- ab initio (méthode ~) 403
abaissement du point de congélation 172
aberration chromatique 502
absences systématiques 705
absorbance 491
absorption (de la lumière) (caractéristiques de l'~) de certains corps 934*t*
(spectroscopie d'~) 446
d'état excité 816
par les métaux 725
par les semi-conducteurs 724
par les solides 724
primaire 816
stimulée 503
accélération 281
due à la pesanteur 6
ACD cf. analyse calorimétrique différentielle 57, 676
achirale (molécule ~) 426
acide (catalyse ~) 877
faible 760
acide ascorbique 395
acide citrique (cycle de l'~) 212, 822
acide de Brønsted 902
acide de Lewis 902
acide isostérique 650
acide nucléique 670
acide stéarique 650
actif dans l'infrarouge 464
actinides 2, 347
actinoïdes 2
activation (énergie d'~) 799, 800
d'une réaction composite 811
activation (enthalpie d'~) 66*t*, 848
activation (entropie d'~) 848
activation énergétique (contrôle par l'~) 840
activation énergétique d'une réaction 840
active en infrarouge (molécule ~) 464
activité 190, 191
(coefficient d'~) 191
détermination de 236
symboles 191
des ions 195
du soluté 191, 192
du solvant 191
en Raman 478
et concentration molaire 193
et fraction molaire 192
et molalité 193
infrarouge 477
mesure 192
activité catalytique des surfaces 899
adotome 885
adiabat 64
adiabatique 22, 45
(calorimètre ~) 54
(désaimantation ~) nucléaire 579
(désaimantation ~) 578
(processus ~) (changement d'entropie d'un ~) 98
expansion 63, 84
frontière 22, 45
ADN 659, 670
(intercalation dans l'~) 640
ADN (structure de ~) 715
ADP 211
adsorbant 885
adsorbat 885
adsorption 885
(enthalpie isostérique d'~) 891
(vitesse d'~) 888, 895
chimique 889
dissociative 891
physique 888
aérobie (métabolisme ~) 212
aérosol 671
AES cf. spectroscopie Auger, SEA
affinement de structure 707
affinité électronique des atomes 348, 348*t*, 931*t*
agent de contraste 547
agent de surface 672
agitation thermique 8, 46
aimant supraconducteur 525
aimantation 728
aimantation (vecteur ~) 540
air (composition de ~) 28
Airy (rayon d'~) 507
L-alanine 426
alcalin (métal ~) 2
alcalino-terreux (métaux ~) 2
algèbre des grandeurs 23
algèbre vectorielle 368
allène (symétrie) 423
alliage 136
(microstructure d'un ~) 186
allongement limite (point d'~) 665, 719
allotrope 136
allotropique (variété ~) 136, 714
AMF voir microscopie à force atomique
 α -aminoacides 667
ammoniac (synthèse de l'~) 217, 219, 225
amorçage (étape d'~) 813
ampère (unité) 11
amplitude 282
amplitude de probabilité 262
anaérobie (métabolisme ~) 212
analyse calorimétrique différentielle 57, 62, 676
analyse de corrélation 849
analyse en temps réel 784
analyse thermique 136, 186
analyse tomographique 546
angle d'arc-en-ciel 645
angle de Bragg 702
angle de contact 648
angle dièdre (de deux groupes de liaisons) 668
angström 13*t*
anharmonicité (constante d'~) 466
anharmonique 465
anion 2
anneau de stockage synchrotron 479
annihilation d'états excités 816
anode 229
anticyclone 29
antiferromagnétique (phase ~) 730
antioxydant 394
anti-Stokes (rayonnement ~) 446
appariement des spins 373
approximation(s)
de Born-Oppenheimer 372, 482
de Hückel 396
de l'état quasi-stationnaire 805
de l'état stationnaire 805
de recouvrement nul 392, 393
de Stirling 567
des électrons presque libres 720
des liaisons fortes 720
orbitale 341
aragonique 58
arc-en-ciel 645
argument 286
ARN 670, 878
aromatique (stabilité ~) 401
Arrhenius (équation d'~) 799, 801
Arrhenius (paramètres d'~) 799, 836*t*, 839*t*, 941*t*, 942*t*
atmosphère 28, 473
atmosphère (composition de l'~) 28
atmosphère ionique 196, 199, 673, 763
atmosphère normale (unité) 5, 12, 13*t*, 20*t*
atome 1, 324
configuration 2, 342
de Rydberg 366
équation de Schrödinger 326
hamiltonien 326
hydrogénoïde 324, 325
modèle nucléaire 1
polyélectronique 324, 340
terme spectroscopique 357
atomes hydrogénoïdes 324
fonctions d'onde radiales 328, 328*t*, 329
transition permise 339
atomisation (enthalpie standard d'~) 66*t*
ATP 211, 212, 824
attaque colinéaire 854
Auger, P. V. 886
Auger (effet) 886
Auger (microscopie ~) à balayage 886
Auger (spectroscopie ~) 886
autoassemblage 671
autocatalyse (loi de vitesse ~) 795*t*
autoprotolyse de l'eau 798
avancement de réaction 210, 214, 786
Avogadro (principe d'~) 23
axe alternant 419
axe de symétrie 418
axe impropre de rotation d'ordre n 419
axe principal 418, 453
Axiltod-Teller (formule ~) 639
azéotrope 180
azimut 310
azote voir diazote
azote (fixation de l'~) 394
- B**
- balance à films superficiels 649
balance de Gouy 729
bande (largeur de ~) 721
bande (tête de ~) 498
bande de conduction 722
bande de Schumann-Runge 517
bande de valence 722
bande interdite 721
bande p 721
bande s 721
bandes parallèles 472
bandes perpendiculaires 472
bar 5, 13*t*, 20*t*
baromètre 21
barométrique (formule ~) 28, 41, 591
barrette de détecteurs 480
base (orbitales atomiques) 390, 398, 437
base complète 274
base de Schiff 502
basse vacante (orbitale la plus ~), BV 397
basses températures (méthodes) 578
bathochrome (déplacement ~) 366, 725
batterie au plomb 866
Bayard-Alpert (jaugé de ~) 21
Beer-Lambert (loi de ~) 490
Benesi-Hildebrand (équation de ~) 226
benzène
description LV 400
description OM 400, 401
niveaux énergétiques 401
Berthelot (équation d'état de ~) 35
BET (isotherme) 892, 893, 903
bicouche lipidique 676, 764
bicouche plane 676
bimoléculaire (réaction ~) 802
biosynthèse des protéines 212
bipolaron 667
bivariant 139
bloc d 347
bloc d (activité catalytique des métaux du ~) 899
bloc f 347
Blodgett, K. 649
Bohr (condition de fréquence de ~) 255
Bohr (magnéton de ~) 521
Bohr (modèle de ~) 366
Bohr (rayon de ~) 328
boîte quantique 296
Boltzmann, L. 8, 99
Boltzmann (constante de ~) 8
Boltzmann (distribution de ~) 8, 199, 220, 568, 585
pour un équilibre chimique 220, 224
Boltzmann (formule de ~) 99, 577, 587
bombe calorimétrique 54
Born, M 120, 262
Born (équation de ~) 120, 128
Born (interprétation de ~) 262, 279
Born-Haber (cycle de ~) 67, 713
Born-Mayer (équation de ~) 713
Born-Oppenheimer (approximation de ~) 372
boson 142, 316, 342
boucles de van der Waals 35
bouquet de photons 727
Boyle (température de ~) 31
Boyle-Mariotte (loi de ~) 23
Bragg, W. et L 701
Bragg (angle de ~) 702
Bragg (loi de ~) 702, 716
branche O 470
branche P 468, 497
branche Q 468, 470, 497, 498
branche R 468, 497, 498
branche S 470
branches (structure de ~) 468, 497
Bravais (réseau de ~) 696
bremsstrahlung 700
Bridge-Sponer (extrapolation de ~) 466
brouillard photochimique 29
Brunauer, S. 892
Brunauer-Emmett-Teller (isotherme de ~) 892, 903

- buckminsterfullerène 424, 431
 bulle 646
 butadiène (orbitales OM du ~) 399
 niveaux d'énergies des OM 399
 Butler-Volmer (équation de ~) 862, 869
 BV cf. orbitale moléculaire la plus basse vacante
- C**
- cage (effet de ~) 839
 calamitique (cristal liquide ~) 188
 calcite 58
 calorimètre 54
 adiabatique 54
 adiabatique à flamme 57
 isobare 57
 calorimétrie 54
 camphre 629
 candela 11
 capacité thermique 55
 capacité(s) calorifique(s) 55
 (contribution rotationnelle aux ~) 603
 (contribution vibrationnelle aux ~) 603
 (rapport entre ~) 84
 (relation entre ~) 61, 78, 84
 à pression constante 60
 à volume constant 55, 253
 d'un calorimètre 54
 de transition de phase 151
 et énergies moyennes 603, 604
 massique 55
 molaire (effet de température) 60, 60*t*, 916*t*
 molaire à pression constante 60
 molaire à volume constant 55
 molaire 60
 capillaire (technique du ~) 772
 capillarité 647
 caractère (symétrie) 427
 caractères (table de ~) 427, 943*t*
 carbonate de calcium (décomposition du ~) 216
 carbonyle (groupe ~) 500
 Carnot (cycle de ~) 100
 Carnot (rendement de ~) 101
 carotène 320, 407, 823
 caroténoïde 822
 carré du module d'un nombre complexe 286
 CARS cf. diffusion Raman anti-Stokes cohérente
 cascade biochimique 502
 caséine 672
 CASTP, voir conditions ambiantes standards
 catalyse acide 877
 catalyse basique 877
 catalyse dans l'industrie 900
 catalyse enzymatique 878
 catalyse hétérogène 884, 897
 lois de vitesse 898
 catalyseur(s) 876
 à sélection stérique 897
 acides 900*t*
 hétérogènes 876
 homogènes 876
 industriels 900*t*
 métalliques 900*t*
 oxydes et sulfures semi-conducteurs 900*t*
 oxydes isolants 900*t*
 propriétés 900*t*
 catastrophe ultraviolette 252
 cathode 229
 cation 2
- CATP, voir conditions ambiantes standards, CASTP
 cavité 646
 cavité résonante 509, 511
 CCD cf. détecteur à couplage de charge
 cellule d'électrolyse 228
 cellule de concentration 229
 cellule de Harned 233, 238
 cellule de Kerr 727
 cellule électrochimique 227
 cellule galvanique 228, 865
 (réaction de ~) 230
 (tension d'une ~) 231
 Celsius (degré ~) 22
 Celsius (échelle ~) 6
 centre de symétrie 419
 centre réactionnel photosynthétique 822
 centroïde 495
 céramique 731
 notation 229
 chaîne (polymérisation en ~) 811, 813
 (cinétique des ~) 812
 chaîne compacte 664
 chaîne électrochimique 229, 235
 chaleur (échanges de ~) 53
 chaleur 45
 latente 66
 massique 55
 spécifique 55
 champ autocoherent d'Hartree-Fock, CFC 349, 402
 champ de force 472
 champ de ligand 499
 champ de radiofréquence 541
 champ dipolaire local 530
 champ électrique 10, 250, 633
 intensité 654
 champ électromagnétique 9, 249
 champ magnétique 10, 250, 521
 intensité 521
 champ magnétique et induction magnétique 521, 728
 champ proche (microscopie optique à ~) 507
 changement d'entropie (d'une expansion isotherme) 104
 changement d'entropie molaire d'un élastomère 663
 changement et variation 47
 charge (nombre de ~) 7
 charge électrique volumique 199
 charge nucléaire écranée 344
 charge nucléaire effective 344
 de quelques atomes 345*t*, 930*t*
 charge(s) partielle(s) 388
 dans les polypeptides 625*t*
 Charles (loi de ~) 23
 chimie informatique 401
 chimie physique (définition) 1
 chimie supramoléculaire 226, 622
 chimioluminescence infrarouge 851
 chimiquement équivalents (noyaux ~) 533, 537
 chimisorption 889
 (aptitude à la ~) 899
 chirale (molécule ~) 426, 500
 chiralité 426
 clathrate 643
 chlorophylles a et b 822, 823
 chloroplaste 260, 822
 chlorure de césium (structure ~) 711
 choc élastique 746
 cholestérique (phase ~) 188, 189
 cholestérol 676
 chromatographie 142
 en phase fluide supercritique 142
 en phase liquide à haute performance 142
- chromophore 498*t*
 chromosphère 361
 c.f.c 710
 CI cf. conversion interne
 cinétique chimique 782
 (méthodes expérimentales de ~) 783
 cinétique de polymérisation 812
 cinétique formelle 782
 CIS cf. croisement intersystèmes
 cisaillement simple 717
 cis-rétinal 502, 822
 Clapeyron (équation de ~) 147
 classe (d'opérations de symétrie) 430
 Clausius (inégalité de ~) 102, 103, 113
 Clausius-Clapeyron (équation de ~) 148
 Clausius-Mossotti (équation de ~) 629
 CLHP cf. chromatographie en phase liquide à haute performance
 CLOA cf. combinaison linéaire des orbitales atomiques
 CMC cf. concentration critique de micellisation
 CNDO 403
 co-adsorption 897
 coagulation 674
 coalescence de pics 539
 codage de phase 546
 coefficient(s)
 d'absorption intégrée 491
 d'absorption molaire 490
 d'activité 191, 192
 (détermination de ~) 192, 236
 d'atténuation 297
 d'efficacité frigorifique 103
 d'Einstein (relation entre ~) 504
 d'Einstein pour l'absorption spontanée 504
 d'Einstein pour l'absorption stimulée 503
 d'Einstein pour l'émission spontanée 504
 d'Einstein pour l'émission stimulée 504
 d'extinction molaire 490
 de collage 895
 de compressibilité isotherme 77, 78*t*, 926*t*
 de conductivité thermique 756, 756*t*
 de diffusion 756, 769*t*
 de dilatation isobare 77, 78*t*, 926*t*
 de frottement 684, 685*t*, 937*t*
 de fugacité 129
 de fugacité et facteur de compression 129
 de Joule-Thomson 79, 81*t*, 83
 isotherme 81, 606
 de Poisson 718
 de sédimentation 684
 de sélectivité (d'une électrode spécifique) 240
 de transfert 863, 864*t*
 de transmission 845
 de van der Waals 33, 33*t*, 916*t*
 de viscosité 756
 du viriel 31
 du viriel osmotique 174
 moyen d'activité 195, 197*t*, 927*t*
 multinomial 566
 osmotique 207
 stoechiométrique 72, 215
 cohérence (longueur de ~) 510
 cohérence spatiale 510
 cohérence temporelle 510
 colatitude 310
 collision(s)
 élastique 26, 746
 fréquence 751, 832, 833
 fréquence volumique 832
- section efficace 751, 751*t*, 832, 834, 938*t*
 colloïde(s) 671
 (instabilité des ~) 672
 colligative (propriété ~) 169
 combinaison linéaire d'orbitales atomiques 273, 378, 383
 forme générale 395
 combinaisons (différences de ~) 469
 combinaisons linéaires adaptées à la symétrie 437
 combustibles
 (propriétés thermodynamiques) 70*t*
 combustion (enthalpie standard de ~) 66*t*, 68
 commutables (opérateurs ~) 278
 commutateur 278
 compact (empilement ~) 709
 compartiment anodique 227
 compartiment cathodique 227
 complexe activé 801, 843, 853
 (vitesse de décomposition du ~) 844
 complexe-antenne 822
 complexe conjugué 286
 complexe hôte-invité 423, 640
 complexe de métal du bloc d 498
 composé covalent 3
 composés ioniques 2
 composition de la vapeur 176
 compressibilité 718
 compressibilité isotherme (coefficient de ~) 77, 926*t*
 compression (facteur de ~) 30, 31, 129
 Compton (longueur d'onde de ~) 318
 concentration critique de micellisation 674
 concentration micellaire critique (CMC) 674
 concentration d'excès en surface 651
 concentration molaire 160
 concentration (profil de ~) 841
 conception de médicaments 640
 condensation 32
 d'une vapeur 652
 condition(s)
 ambiantes standards 25
 aux limites 289, 322
 aux limites cycliques 308, 310
 de fréquence de Bohr 255
 de résonance 524
 de spontanéité 113
 énergétique (d'une réaction) 833
 initiales 322
 standards de température et de pression 25
 stérique (d'une réaction) 835
 condition de fréquence de Bohr 255
 conductance (d'une solution) 759
 conducteur métallique 720
 conductibilité molaire et mobilité ionique 762
 limite 760
 conductibilité thermique 775
 conduction électrique 745
 conduction thermique 745
 conductivité 759
 et effet de force ionique 764
 molaire 759
 molaire à dilution infinie 760
 molaire d'un électrolyte 760
 molaire et coefficient de diffusion 769
 molaire limite 760
 conductivité électrique 720
 effets de température 722
 conductivité électronique 720
 conductivité thermique 756, 757, 775
 (coefficient de ~) 756, 756*t*
 cônes et bâtonnets 502

- configuration
 (des macromolécule) 659
 électronique 2, 342
 électronique des éléments 2
 instantanée d'un système 565
 prédominante (d'un système) 580
 statistique 565
 conformation (macromolécule) 659
 conformationnels (changements ~) 539
 congélation (abaissement du point de ~) 172
 congélation (température de ~) 138
 congruente (fusion ~) 187
 conode 178
 constante(s)
 (deuxième ~) du viriel 915*t*
 (seconde ~) de radiation 284
 catalytique (enzymes) 880
 critiques 32, 32*t*, 35*t*, 915*t*
 cryoscopique 171*t*, 172, 927*t*
 d'anharmonicité 466, 470*t*
 d'autoprotolyse de l'eau 798
 d'Avogadro 5, 8
 d'écran 344, 526, 528, 530
 d'écran et électronégativité 529
 d'équilibre thermodynamique 216
 d'hydrophobie 638
 de Boltzmann 8
 de couplage hyperfin 555, 557*t*, 935*t*
 de couplage scalaire 532, 534
 de couplage spin-orbite (atomique) 355
 de couplage spin-orbite moléculaire 554
 de déformation centrifuge 456
 de Faraday 231
 de force 282, 300, 462, 470*t*, 933*t*
 de formation d'un produit 786
 de Huggins 694
 de Lamé 738
 de Madelung 713, 713*t*
 de masse atomique 5
 de Michaelis 879
 de normalisation 263, 290, 302
 de Planck 252
 de Rydberg 331
 de l'atome d'hydrogène 324
 de spécificité 880
 de temps 792
 de transfert 863, 864*t*, 942*t*
 de vitesse de réaction *vide infra*
 des gaz 24, 24*t*
 diélectrique (constante ~) cf. permittivité relative
 diélectrique 128, 629
 du couplage spin-orbite moléculaire 554
 ébullioscopique 171, 171*t*, 927*t*
 électrique 7
 forme de Kassel 839
 rotationnelle 453, 470*t*
 thermodynamique d'équilibre, *K* 216
 constante(s) d'équilibre 214
 (détermination des ~) 236
 (interprétation moléculaire des ~) 220
 (relation avec la température d'une ~) 225
 (relations entre ~) 218, 219
 et constantes de vitesse 796, 797
 et énergie de Gibbs standard de réaction 217
 et fonction de partition 611
 et tension standard de cellule 233
 thermodynamique 216
 K_p 219
 K_c 219
 K_x 219
 K_p 219
 constante(s) de vitesse 787
 (forme de Kassel des ~) 838
 d'état-à-état 852
 d'ordre 1 791*t*
 d'une réaction contrôlée par la diffusion 842
 de transfert d'électrons 857, 860
 et coefficients de diffusion 841
 et fonction de partition 845
 constituant 139
 constituant indépendant 139
 construction de Maxwell 35
 contrainte 717
 hydrostatique 717
 uniaxiale 717
 contrôle cinétique 808
 contrôle thermodynamique 809
 convection 28, 771
 (flux de ~) 771
 conversion interne 508, 815
 (vitesse de ~) 817
 conversion intersystèmes 506, 815
 (vitesse de ~) 817
 convolution (théorème de ~) 742
 coordination (n_+ , n_-) 711
 coordinence 710
 coordonnée de réaction 801
 coordonnées polaires cylindriques 308
 coordonnées polaires sphériques 264, 310
 corps noir 251
 (rayonnement du ~) 251
 corps pur 19
 corrélation de spin 345
 correspondance (principe de ~) 292
 couche 1
 compacte 709
 de valence 2
 diffuse 862
 fermée 344
 monomoléculaire 649
 couches (spécification des ~) 332
 couleur 489, 934*t*
 des métaux 726
 Coulomb (énergie de ~) 128
 Coulomb (intégrale de ~) 390
 Coulomb (module de ~) 718
 Coulomb (opérateur de ~) 408
 Coulomb (potentiel de ~) 128
 écranté 199
 couplage
 de Russell-Saunders 359
jj 360
 scalaire (constante de ~) 532, 534
 spin-orbite 354, 355, 554
 couple donneur-accepteur 821
 couple oxydoréducteur (couple redox) 228
 courant de cycle 531
 courant électrique surfacique 862
 courbe λ 142
 courbure 270
 couronne (étoiles) 361
 covalente (liaison ~) 371
 CPS cf. chromatographie en phase
 fluide supercritique
 craquage 901
 crête barométrique 29
 creux barométrique 29
 Crick, F. 715
 cristal (croissance de ~) 885
 cristal liquide 188, 675
 (diagramme de phases d'un ~) 189
 calamitique 188
 discotique 188
 lyotrope 188
 cristallinité 666
 cristallinité (taux de ~) 666
 cristallographie 695
 aux rayons X 715
 cryptophane (symétrie) 423
 cryoscopie 172
 croisement intersystèmes 506, 815
 croissance d'un cristal 885
 CSTP cf. conditions ambiantes standards 25
 cubique (maille élémentaire) 696, 697
 cubique compact (c.c.) 710
 cubique F 697, 705, 710, 711
 cubique I 697, 705, 711
 cubique P 697, 705
 cucurbituriles (symétrie) 423
 Curie (loi de ~) 729
 Curie (température de ~) 730
 cycle d'Otto 134
 cycle de Born-Haber 67, 713
 cycle de Carnot 100
 cycle de l'acide citrique 212, 822
 cyclodextrine 226, 227, 558
 cytochrome 245
 cytosol 765
D
 d (orbitales ~) 338
 enveloppes 338
 dalton (loi de ~) 27, 176
 dalton (unité) 680
 Daniell (pile ~) 229
 Davison, C. 258
 De Broglie, L. 258, 708
 De Broglie (relation de ~) 708
 De Moivre (relation de ~) 741
 déblindage
 contribution des groupes voisins 528, 530
 contribution du solvant 528
 contribution locale 528, 529
 déblindés (noyaux ~) 527
 Debye, P. 196, 701
 Debye (équation de ~) 629
 Debye (extrapolation de ~) 108
 Debye (formule de ~) 254
 Debye (loi en T^3 de ~) 108
 Debye (longueur de ~) 199, 200, 673
 Debye (température de ~) 254
 Debye-Hückel (loi étendue de ~) 198
 Debye-Hückel (loi limite de ~) 196, 234
 Debye-Hückel (théorie de ~) 196
 Debye-Hückel-Onsager (théorie de ~) 764
 coefficients 764*t*, 939*t*
 décomposition d'un produit direct 435
 découplage du proton 548
 défaut de surface 885
 défaut ponctuel 112
 défaut quantique 353
 défauts cristallins 112
 déformation 717
 élastique 665, 717
 plastique 665, 717
 déformation angulaire (mode de ~) 472
 déformation centrifuge 455
 (constante de ~) 456
 et terme rotationnel 456
 dégénérées (orbitales ~) 338
 dégénérescence
 (degrés de ~) 295, 431, 455, 612
 d'états 568
 et rotation 455
 et symétrie 295
 et table de caractère 431
 orbitale 295, 431, 455
 dégradation (d'un polymère) 660
 degré Celsius 22
 degré d'avancement de réaction 210
 degré de dissociation 217
 degré de liberté 139
 degré de polymérisation 812, 813, 815
 degrés de liberté (nombre de ~) 139, 471
 delta de Kronecker 414
 δ (échelle ~) 526
 démagnétisation adiabatique 578
 demi-réaction 228
 demi-vie (d'un réactif) 792
 de fluorescence 815
 réaction d'ordre 1 792
 réaction d'ordre 2 793
 réaction d'ordre *n* 793
 DFT cf. théorie de la fonctionnelle de la densité
 démixtion 168, 182, 183
 dénaturation 660, 669
 densité
 (énergétique) d'états 581
 d'énergie 251
 d'énergie cinétique 753
 de charge 199
 de courant 862, 863, 869
 de courant
 anodique 869
 cathodique 869
 d'échange 863, 864*t*, 942*t*
 de probabilité 262, 263, 267, 302, 335
 de recouvrement 379
 de spin 556
 électronique 405, 703
 (énergétique) d'états 581
 optique 491
 spectrale d'énergie 251
 déplacement (mouvement de vibration) 300
 déplacement chimique 527
 influence de l'électronégativité 529
 déplacement généralisé 50
 déplacement moyen 304
 déplacement quadratique moyen 304
 dépolarisation 475
 (rapport de ~) 475
 dépression atmosphérique 29
 dérivation 42
 dérivée 42
 dérivées partielles 55, 91
 (équation aux ~) 91, 322, 323
 Derjaguin, B. 673
 désactivation collisionnelle 352, 816
 désactivation d'un état excité 818
 désactivation par collision 352, 816
 désaimantation adiabatique 578
 nucléaire 579
 descripteur moléculaire 640
 déséxcitation non radiative 503
 déséxcitation radiative 503
 désorption 885
 désorption à température programmée, DTP 896
 désorption éclair 888
 destructurant (effet ~) d'un sel 112, 208
 détecteur 481
 à couplage de charge, CC 482
 de micro-ondes 482
 pyroélectrique 482
 supraconducteur à interférences quantiques 729
 déterminant 392, 414
 de Slater 243, 244
 séculaire 392, 720
 tridiagonal 721
 deuxième énergie d'ionisation 347
 deuxième principe de la thermodynamique 94
 (énoncé de Carnot du ~) 101

- (énoncé de Kelvin du \sim) 94
diagonale par blocs (forme \sim) d'une représentation 429
diagonalisation de matrice 398
diagramme
de diffraction X sur poudre 705
de Grotrian 340
de Jablonski 506
de phases 137, 176
de phases de l'hélium 141, 142
de phases du dioxyde de carbone 141
de phases liquide-liquide 181
de phases solide-liquide 185
de Ramachandran 668
de Stern-Volmer 819
de Watt 51, 52
des pressions de vapeur 176
température-composition 179
diagramme de corrélation 360
dialyse 175, 672
diamagnétique 728
diamagnétique (contribution \sim) au déblindage 528, 529
diamètre de collision 751
diamant (structure du \sim) 714
diaphragme (technique du \sim) 772
diatherme 22, 45
diazote
description LV 274
description MO 386
fugacité 130*t*, 927*t*
spectre de photoélectrons 388
1,2-dichloroéthène 422
dichroïsme circulaire 501
diélectrique 626
Dieterici (équation d'état de \sim) 35
différence de potentiel 13
différence de potentiel de Galvani 861
différence de potentiel membranaire 239
différences de combinaisons 469
différentiation 42
des vecteurs 369
différentielle 91, 322
différentielle totale exacte 74, 92
(condition d'existence d'une \sim) 122
différentielle totale non exacte 75, 93
diffraction 258, 699
(figure de \sim) 700
dans un diagramme de poudre 705
(limite de \sim) 507
(ordre de \sim) 480
d'électrons de faible énergie 886
d'électrons lents, DEL 734, 886, 889
de neutrons 708
de rayons X 701, 705
électronique 258, 708
neutronique 708
X
diffractomètre 701
à poudre 701
quatre cercles 701
diffusion 745, 756, 766
(coefficient de \sim) 756, 757, 775, 769*t*, 940*t*
(contrôle par la \sim) d'une réaction 840, 842
(équation de la \sim) 770, 841
(première loi de Fick de la \sim) 755, 756, 768, 775
arc-en-ciel 645
atomique 703
de la lumière 681
des rayons laser 681
dynamique de la lumière 681
et mobilité ionique 768
et viscosité 769
inélastique des neutrons 758
Raman anti-Stokes cohérente, DRASC 476
théorie quantique 856
dihélium 383
dihydrogène
description LV 373
description OM 383
stockage 643, 867
dilatation isobare (coefficient de \sim) 77
dilatation isotherme (coefficient de \sim) 77
diode de Gunn 479
diode électroluminescente 734
diode laser 734
dioxyde de carbone
(laser au \sim) 513
diagramme de phases 141
entropie résiduelle 110
équation de van der Waals 34
isothermes 31
modes de vibration 471
structure 4
supercritique 142, 143
dioxygène (oxygène)
caractère paramagnétique 386
description MO 386, 492
états électroniques 493
intermédiaires réactifs, IRO 394
dipolaire (champ \sim) local 530
dipolaire (moment électrique \sim) 4, 623, 623*t*, 936*t*
induit 625
dipôle
(interaction charge- \sim) 631
(interaction dipôle- \sim) 557
électrique 4, 426, 622
induit-dipôle induit (interaction \sim) 636
ponctuel 631
ponctuel magnétique 530
dipôle-dipôle (interaction \sim) 634, 654
dipôle-dipôle induit (interaction \sim) 636
dipôles (interaction entre \sim) 633
direction directe 703
discotique (cristal liquide \sim) 188
dismutation 236, 814
dispersant (dispositif \sim) 446, 480
dispersion (interaction de \sim) 636
dispersion de l'énergie 95, 96
disque d'Airy (rayon du \sim) 507
dissociation 507
(degré de \sim) 217
(énergie de \sim) de liaison 372, 386, 387*t*
(équilibre de \sim) 612
(limite de \sim) 507
dissolution (enthalpie standard de \sim) 66*t*
distance interréticulaire 698
distance moyenne de diffusion 772
distance quadratique moyenne 662, 773
distillation 179
des liquides partiellement miscibles 183, 185
fractionnée 179
distorsion centrifuge 455
distribution
canonique 581
de Boltzmann 8, 220, 525, 568, 585
de Fermi-Dirac 721, 722
de Maxwell 9, 748, 749
de Planck 252, 253
des vitesses 748, 749
des vitesses de Maxwell 748, 749
radiale (fonction de \sim) de l'atome 335
radiale (fonction de \sim) dans un liquide 607
spectrale de l'énergie 251
DLVO (théorie \sim) 673
Dobson (unité \sim) 41, 519
Dogonadze, R.R. 858
donneur-accepteur (couples) 821, 821*t*
dopant 722
Doppler (effet \sim) 350, 351
Doppler (élargissement \sim) 351
dorsale atmosphérique 29
double couche électrique 673, 861
(épaisseur de \sim) 673
double liaison 3
doublement de fréquence 727
doublet 3
doublet d'électrons non liants 3
doublet libre 3
DSC cf. analyse calorimétrique différentielle, ACD
DTP cf. désorption à température programmée
dualité onde-particule 259
Dulong, P.-L. 253
Dulong et Petit (loi de \sim) 253
durée de vie 352
durée de vie collisionnelle 352
durée de vie observée d'un état excité singulet 818
dynamique d'état à état 851
dynamique moléculaire 608
dynamique réactionnelle 831
- E**
- Eadie-Hofstee (diagramme de \sim) 906
eau
conduction électrique 762
description LV 374
diagramme de phases 141
entropie de vaporisation 106*t*, 926*t*
fonction de distribution radiale 607
modes normaux de vibration 472
point triple 102, 138, 139
supercritique 143
viscosité 758
ébullition 138
(élévation du point d' \sim) 170, 171
(point d' \sim) normal 138
(température d' \sim) 81*t*, 138
écart quadratique moyen 277
échange chimique 539
échelle
Celsius 6, 22
de température des gaz parfaits 22
de température thermodynamique 22, 102
électrochimique 235, 236*t*
Kelvin 6, 22
écho de spin 545
éclatement de champ de ligand (énergie d' \sim) 499
éclatement de Davydov 725
éclatement de signaux de résonance 532
éclatement des niveaux d'énergie 355
écran (constante d' \sim) 930*t*
écran à cristaux liquides 189
écoulement laminaire 756
écoulement newtonien 756
efficacité catalytique 880
efficacité frigorifique (coefficient d' \sim) 103
effecteur 765
effectif 191, 344
effet
Auger, P.V. 886
cinétique de sel 850
de cage 839
de force ionique et conductivité 764
de relaxation 764
de serre 473
destructurant d'un sel 112, 208
Doppler 350
électrophorétique 764
Joule-Thomson 80
Kerr optique 727
laser 508, 510
Meissner 731
Overhauser nucléaire (spectroscopie à \sim) 551
Overhauser nucléaire, EON 548, 551
taux de renforcement 550
photoélectrique 256
relativiste 285
Stark 455, 621
structurant d'un sel 112, 208
tunnel 297
Zeeman 365
effusion 745
éffusion (vitesse d' \sim) 754
Ehrenfest (classification de \sim) 149
Ehrenfest (équations de \sim) 155
Einstein, A. 253
Einstein (coefficient d' \sim) pour l'absorption spontanée 504
Einstein (coefficient d' \sim) pour l'absorption stimulée 503
Einstein (coefficient d' \sim) pour l'émission stimulée 504
Einstein (formule d' \sim) (capacités calorifiques) 253, 603
Einstein (relation d' \sim) 768
Einstein (température d' \sim) 254
Einstein-Smoluchowski (équation d' \sim) 773
EJM cf. épitaxie par jet moléculaire
élargissement Doppler 351
élargissement collisionnel 352
élargissement de raie, RMN 539
élargissement dû à la durée de vie 352
élargissement par inhomogénéité de champ 544
élastomère 665
parfait 665
électroactive (espèce \sim) 863
électrode(s) 227
(processus aux \sim) 861
auxiliaire 871
de verre 239
différents types 227*t*
ionique sélective 239
ionique spécifique 239
patch 765
sensible aux gaz 239
standard à hydrogène 233
électrodialyse 672
électrolyse 865
électrolyte 227, 760
électron (facteur g de l' \sim) 521
électron (rapport gyromagnétique de l' \sim) 521
électron (travail d'extraction de l' \sim) 257
électron Auger 886
électron dans un champ magnétique 521
électron de valence 345
électron primaire 886
électron secondaire 886
électron σ 380
électrons de spins appariés 342
électronégativité 4, 389
de Mulliken 389, 933*t*
de Pauling 389, 389*t*, 933*t*
électronvolt 13, 13*t*
électrophorèse 680
électrophysiologie moléculaire 765

- élément de symétrie 417, 696
 élément matriciel 414
 élévation du point d'ébullition 170
 Eley-Rideal (mécanisme d'~) 898, 899
 ellipsoïde 453
 élongation antisymétrique 471
 élongation symétrique 471
 émission (spectroscopie d'~) 446
 émission induite par collision 816
 émission spontanée 504
 émission stimulée 504
 Emmett, P. 892
 empilement (paramètre d'~) 675
 empilement compact 709
 empilement de sphères dures 709
 empilement π (interactions d'~) 640
 émulsifiant (agent ~) 672
 émulsion 671, 672
 énantiomères (paire d'~) 426
 endergonique (réaction ~) 211
 endothermique (processus ~) 45
 énergie 6, 12t, 45
 (conversion biologique de l'~) 211
 (niveaux d'~) 7, 355
 (quantification de l'~) 7, 252
 (transfert d'~) triplet-triplet 816
 cinétique 6, 9, 26, 305
 moyenne d'un oscillateur 305
 cinétique volumique 753
 d'activation 799, 800, 801, 894
 d'une réaction composite 811
 d'éclatement du champ de ligands 499
 d'interaction multipolaire 633
 d'ionisation 331
 détermination spectroscopique 331
 d'un électron dans un champ magnétique 521
 d'un oscillateur harmonique 301
 d'un spin électronique dans un champ magnétique 522
 d'un système 45
 de Coulomb 7
 de couplage spin-spin 532
 de délocalisation 399, 401
 de deuxième ionisation 347
 de dissociation de liaison 386, 387t
 de formation des liaisons π 399, 401
 de Gibbs *vide infra* 114
 de Helmholtz 114
 (interprétation moléculaire de l'~) 116
 et fonction de partition 593
 de point zéro 291, 301
 de première ionisation 347
 de réorganisation 859, 861
 de résonance (transfert d'~) 821
 de rotation 452, 453
 des électrons dans un champ magnétique 521, 522
 des noyaux dans un champ magnétique 522, 523
 électrostatique 128
 interne *vide infra*
 libre 114, 117
 voir aussi énergie de Helmholtz
 moyenne
 de rotation 601, 602
 de translation 601
 de vibration 602
 potentielle *vide infra*
 rayonnante (domestication de l'~) 822
 (rayonnante) volumique 251
 réticulaire 712
 rotationnelle 452, 453
 totale 7, 9
 totale du système π 399, 401
 volumique de cohésion 657
 volumique spectrale 251, 504
 énergie de Gibbs 114
 d'activation 848, 859
 d'activation de transfert d'électrons 868
 d'excès 169
 d'un gaz parfait 127
 d'une réaction à l'électrode 869
 d'une solution idéale 167
 de formation 118
 de mélange 162, 167
 de réaction 210
 de solvatation des ions 120, 129
 de surface 650
 et fonction de partition 594
 molaire partielle 158
 propriétés 124
 standard de formation 118, 119t
 standard de réaction 119, 210, 213, 232
 variations avec la pression 126
 variations avec la température 125
 énergie interne 47
 (variations de ~) avec le volume 122
 contributions moléculaires 47
 d'un gaz en fonction du volume 77
 et fonction de partition canonique 582
 et fonction de partition moléculaire 575, 581, 592
 et interactions moléculaires 609
 pour un gaz parfait 576
 propriétés 121
 énergie potentielle 6, 30, 305
 (opérateur de ~) 269
 (profil d'~) 801
 (surface d'~) 372, 852
 de Coulomb 7, 128
 due à la pesanteur 7
 effective de l'électron de l'atome d'hydrogène 327
 électrostatique 7, 128, 629
 gravitationnelle 6
 intermoléculaire 642
 moléculaire 372
 moyenne d'attraction 657
 parabolique 300, 301, 462
 énergies
 d'état lié 328, 331
 d'une particule dans une boîte 290
 d'une particule sur un cercle 307
 d'une particule sur une sphère 321
 de première et deuxième ionisation 347t
 ensemble canonique 579, 580
 ensemble grand-canonique 579, 580
 ensemble microcanonique 579, 580
 entité moléculaire 5
 enthalpie 56
 d'activation 66t, 848
 d'excès 169
 d'hydratation 66t
 d'ionisation 66t, 347
 de chimisorption 889t, 943t
 de combustion 66t, 68
 de formation 66t, 71t, 918t, 919t
 de fusion 66t, 917t
 de gain d'électrons 66t
 de liaison 72, 386, 932t
 de mélange 66t, 163
 de physisorption 889, 889t, 942t
 de réaction 66t, 68, 225
 calcul à partir des énergies de formation 71
 mesure 225
 variations avec la température 59
 de solubilisation 66t
 de sublimation 66t
 de transition (de phase) 65, 66t, 926t
 de vaporisation 65, 66t, 917t, 926t
 et fonction de partition 593
 isostérique d'adsorption 891
 libre 114, 117
 voir aussi énergie de Gibbs
 libre de surface cf. énergie de Gibbs
 de surface
 libre standard de réaction 118
 massique 70t
 moyenne de dissociation de liaison 72
 voir aussi enthalpie moyenne de liaison
 moyenne(s) de liaison 72, 932t
 réticulaire 67, 68t, 712, 714t, 917t
 variations avec la température 59
 enthalpie standard 65
 (changement d'~) 65
 d'atomisation 66t
 d'hydratation 66t
 d'ionisation 66t, 347
 de changement de phase 65
 de combustion 66t, 68, 69t
 de dissolution 66t
 de formation, 66t, 69t, 71t
 de fusion 66t, 917t
 de gain d'électron 66t, 348
 de mélange 66t
 de réaction 66t, 68, 225
 de sublimation 66t
 de transition de phase 66, 66t
 de vaporisation 65, 66, 66t, 917t, 926t
 volumique 70t
 entraînement à la vapeur d'eau 181
 entropie 96, 111
 (changement d'~) d'une expansion isotherme 97, 584
 (changement d'~) d'une transition de phase 105
 (changement d'~) du milieu extérieurement 98
 (changement d'~) pour un processus adiabatique 98
 (changement d'~) pour un transfert thermique 107
 (définition thermodynamique de l'~) 96
 (détermination de l'~) 108
 (unités de l'~) 97
 (variations avec la température de l'~) 107
 conformationnelle (polymère) 663
 d'activation 848
 d'excès 168
 d'expansion isotherme 97, 584
 d'oscillateurs harmoniques 578
 de mélange 163
 de réaction 111
 de transfert thermique 107
 de transition de phase 105, 106t, 926t
 de vaporisation 105, 106t, 926t
 et fonction de partition 577, 582, 592
 et formule de Boltzmann 577
 molaire partielle 112
 molaire standard 111
 absolue 112
 résiduelle 110, 609, 610
 standard
 de fusion 106t, 926t
 de réaction de cellule 237
 de réaction 111
 de transition de phase 106t, 926t
 de vaporisation 105, 106t, 926t
 des ions en solution 111
 statistique 99, 577
 d'un gaz parfait 583, 584
 enveloppe orbitale 334
 environnement (d'un système) 44
 enzyme 876, 878
 EON cf. effet Overhauser nucléaire 548
 épitaxie par jets moléculaires 724
 EPR cf. résonance paramagnétique électronique 524, 553
 équation(s)
 aux dérivées partielles 91, 322, 323
 aux valeurs propres 415
 d'Arrhenius 799, 801
 d'Ehrenfest 155
 d'Einstein-Smoluchowski 774
 d'état de Berthelot 35
 d'état *vide infra*
 d'Eyring 844, 846
 d'onde radiale 326
 de Benesi-Hildebrand 226
 de bilan des flux de matière 843
 de Born 120, 128
 de Born-Mayer 713
 de Butler-Volmer 862, 869
 de Clapeyron 147
 de Clausius-Clapeyron 148
 de Clausius-Mossotti 629
 de Debye 629
 de Dieterici 35
 de Gibbs-Duhem 160
 de Gibbs-Helmholtz 125, 126
 de Hartree-Fock 402
 de Karplus 534, 535
 de Kelvin 652
 de Kohn-Shan 404
 de Laplace 647
 de Margules 194
 de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada 687
 de McConnell 556
 de Michaelis-Menten 879, 882
 de Nernst 232
 de Poisson 199
 de Roothman 402
 de Sackur-Tetrode 583
 de Scatchard 208
 de Schrödinger *vide infra*
 de Smoluchowski 841
 de Stern-Volmer 819
 de Stokes-Einstein 769, 842
 de Thomson 147
 de van der Waals 33, 35t
 de van't Hoff (équilibre) 223, 891
 de van't Hoff (osmose) 173
 de Wierl 737
 des gaz parfaits 6, 24
 différentielle 322
 différentielle (intégration d'une ~) 322
 différentielle (ordre d'une ~) 322
 différentielle (solution générale d'une ~) 322
 différentielle (solution particulière d'une ~) 322
 différentielle du premier ordre 796
 différentielle linéaire 322
 différentielle ordinaire 322
 dihydrogène (ion moléculaire ~) 378
 fondamentale de la thermodynamique chimique 121, 124, 159
 générale de la diffusion 771
 séculaire 390, 415
 thermochimique 68
 transcendante 183
 équation de Schrödinger
 (fonction radiales de l'~) 326
 d'un atome hydrogénoïde 326
 d'une particule dans une sphère 321

- d'une particule sur un cercle 308
d'une particule sur une sphère 310, 311
des systèmes sphériques 261*t*
en trois dimensions 261
en une dimension 260
et relation de De Broglie 261
indépendante du temps 260
interprétation 263
pour une molécule en vibration 463
- équation d'état 19
d'un gaz 19
d'un gaz parfait 19
de Berthelot 35*t*
de Dieterici 35*t*
du viriel 31, 35*t*
du viriel et interactions intermoléculaires 33, 35
et fonction de partition 605
thermodynamique 122
- équations aux valeurs propres 268
équations de Hartree-Fock 402
équations de Roothaan 402
équations séculaires 390
équilibre chimique 51
(condition thermodynamique d'un ~) 137
effet de compression 222
effet de température 223
et distribution de Boltzmann 220, 224
- équilibre mécanique 20
équilibre thermique 22
équilibre de sédimentation 686
équipartition (théorème d'~) 9, 47, 253, 601
- ESCA cf. spectroscopie électronique pour l'analyse chimique
ESH cf. électrode standard à hydrogène
- espace interstellaire 447
espace circumstellaire 488
espèce chimique 19
espèce de symétrie 431, 476
espèce électroactive 860
ESR cf. résonance de spin électronique 524
- éthane (symétrie) 423
éthanol (représentations moléculaires) 405
- étape cinétiquement déterminante 807
étape cinétiquement limitante 807
- état(s)
condensé 4
d'oxydation 2
de référence d'un élément 71
de Rydberg 353
de transition 801, 844, 853
de transition (théorie de l'~) 843
excité (désactivation d'un ~) 818
excité (*quenching* d'un ~) 818
excité métastable 509
fluide 4
gazeux 4, 19
liés de l'atome H 328, 331
niveaux d'énergies 328, 331
physique d'un système 19
précurseur (chimisorption de ~) 894
quasi stationnaire 805
singulet 353
standard 65, 190, 190*t*
standard biologique 194, 220
stationnaire 805
triplet 353, 506
- états correspondants (principe des ~) 36
- éthène
description MO 396
symétrie 422
- étoiles (spectroscopie des ~) 361
- Euler (formule d'~) 91, 286
- eutectique 186
eutectique (palier ~) 186
excès (énergie de Gibbs d'~) 169
excès (enthalpie d'~) 169
excès (entropie d'~) 168
excès superficiel 651
excimère 514, 816
exciplexe 514
(laser à ~) 514
- exciton 724
exciton de Frenkel 724
exciton de Wanier 724
excitons (bande d'~) 724
- exclusion (principe d'~) 342
exclusion (règle d'~) 475
exergonique (réaction ~) 211
- exothermique (processus ~) 45
- expansion 49
adiabatique 63, 64, 84
et travail 49
face à une pression constante 51
isotherme (changement d'entropie) 104
isotherme réversible 52, 97
libre 51
- expérience de Davisson et Germer 258
- extensive (propriété ~) 47
- extinction de fluorescence 818
- extinction de phosphorescence 818
- extinctions systématiques (rayons X) 702, 705
- extrapolation de Bridge-Sponer 466
extrapolation de Debye 108
Eyring (équation d'~) 844, 846

F

facteur

- de compression 30, 31, 129
de compression critique 36
de diffusion atomique 703, 707
de Franck-Condon 496
de fréquence 799
de structure 682, 704
g d'un radical 554
g de l'électron 521
g nucléaire 523
pré-exponentiel 799, 835
stérique (modèle RRK) 838
stérique (théorie des collisions) 836
- factorielle 566
- faisceau moléculaire 644, 654, 851
faisceau supersonique 655
- Faraday (constante de ~) 199, 231
- FEMO (théorie ~) 411
- fermé (système ~) 44
- Fermi (interaction de contact de ~) 536
- Fermi (niveau de ~) 721
- fermion 142, 316, 342
- ferrocène 425
- ferromagnétisme 730
- feuille 668, 669
- Fick (première loi de ~) de la diffusion 755, 756, 767, 768, 775
- Fick (seconde loi de ~) 770
- FID cf. signal de précession libre
- figure de diffraction d'électrons lents 887
- figure de diffraction dans un diagramme de poudre 705
- filament de Nernst 479
- film de Langmuir-Blodgett 649
- film superficiel 649
- filtre sélectif (membranes) 765
- FIM cf. microscopie à ionisation de champ
- fixation de l'azote 394
- fluoculation 674
- fluide supercritique 32, 138, 142
- fluorescence 503, 505, 815
durée de vie 815, 818
effet du solvant 505
extinction 818
laser 851
vitesse 817
X 886
- fluorure d'hydrogène
description OM 389, 394, 408
- flux 753, 755
de convection 771
de faisceau incident (faisceaux moléculaires) 655
de matière 755
de quantité de mouvement 756
énergétique (d'énergie) 755
hydrodynamique 654
incident 753
incident de matière 885
incident sur une surface 885
moléculaire 654
moléculaires croisés 851
- Fock, V. 349
- fonction
complexe 286
d'état 47, 74
d'excès 168
de chemin 74
de distribution des vitesses 748, 749
de distribution radiale (liquides) 607
de distribution radiale d'une orbitale *s* 335
de distribution radiale et pression 609
de Gauss 302, 351
de Langevin 627
de Patterson 706, 707
erreur 284, 319
f de Mayer, *Z* 606
gaussienne 302, 351, 741
périodique 740
propre 268
radiale 326
- fonction de partition
canonique (distribution ~) 581
d'un rotateur asymétrique 617
d'un rotateur symétrique 617
d'un système de deux états 569, 571
de distribution radiale 335
de rotation 595, 596, 597, 617
de translation 572, 573, 595
de vibration 598, 599
du monoxyde d'azote 600
électronique 600
et constante d'équilibre 611
et constante de vitesse 845
et énergie de Gibbs 594
et énergie de Helmholtz 593
et énergie interne 592
et énergie moyenne de rotation 601
et énergie moyenne de translation 601
- et enthalpie 593
et équation d'état 605
et pression 593
- factorisation 573
impaire 305
molaire 594
molaire standard 611
moléculaire 568, 594
paire 305
- particule dans une boîte 572
pour une succession uniforme de niveaux 570
séparation des mouvements 594, 595
- surfacique 755
- fonction(s) d'onde 260, 279
(informations contenues dans une ~) 266
(séparation des contributions aux ~) 326
- acceptabilité 265
acceptable 279
angulaire 326
antisymétrique 343
conditions d'existence 266
d'essai 390
d'un oscillateur harmonique 302
d'une liaison de valence 373
d'une particule dans une boîte 290
d'une particule sur un cercle 307
d'une particule sur une surface rectangulaire 294
- informations contenues 266
interprétation 262
interprétation de Born 262
localisée 277
normalisation 263, 290
radiale 326, 327, 328, 329
terme centrifuge 327
terme électrostatique 327
- radiales de l'atome d'hydrogène 328, 329
radiales des atomes hydrogénoïdes 328, 329
- fonctionnelle de densité (théorie de la ~) 404
- fonctions d'onde orthogonales 272
fonctions d'onde orthonormales 273
- fonctions d'onde radiales des atomes hydrogénoïdes 328, 328*t*, 329
- fonctions d'onde (combinaison linéaire de ~) 273
- force 12*t*, 281, 300
force centrifuge 327
force électromotrice 231
force d'impact 34
force de freinage visqueux 761
force de rappel 282, 666
force généralisée 50
force ionique 196
et molalité 197*t*
force thermodynamique 766, 767
- forces de van der Waals 631
- forces intermoléculaires attractives 30, 33
- forces intermoléculaires répulsives 30, 33
- formation
(énergie de Gibbs standard de ~) 118, 119*t*, 918*t*, 919*t*, 920*t*
(standard enthalpie de ~) 66*t*, 71*t*
(vitesse de ~) 786
- forme polaire d'un nombre complexe 286
- formule
barométrique 28, 41, 591
d'Axiltod-Teller 639
d'Einstein 253, 254
d'Euler 91, 286
de Boltzmann 99, 577, 587
de Debye 254
de Lamb 529
de Lewis 3
de London 636
- Förster. T 821
- Förster (théorie de ~) 821, 829
- Fourier (série de ~) 740
- Fourier (synthèse de ~) 705
- Fourier (technique à transformée de ~) 446, 480
- Fourier (transformée de ~) 559, 741

en RMN 540
fraction molaire 27
fractions partielles (intégration par ~)
43, 795
fracture (d'un matériau) 665, 719
Franck-Condon (facteur de ~) 496
Franck-Condon (principe de ~) 495,
505, 858
Franklin, R. 715
freinage visqueux (force de ~) 761
fréquence 10, 250
(des ondes) 10
(doublement de ~) 727
angulaire 281
de collage (adsorption) 895
de collision 751
de Larmor 522
des chocs sur paroi 753
volumique de collision 832
FRET cf. transfert d'énergie entre molé-
cules fluorescentes
Freundlich (isotherme de ~) 894
Friedrich, W 700
FT-NMR cf. résonance magnétique nu-
cléaire à transformée de Fourier 540
fugacité 129
(coefficient(s) de ~) 129, 927*t*
(coefficient de ~) et variables rédui-
tes 130
(du diazote) 130*t*
fusion (enthalpie standard de ~) 66*t*
fusion (température de ~) 81*t*
fusion congruente 187
fusion non congruente 187, 188

G

g (indice) cf. *gerade* 482
g (facteur ~) 521
d'un radical 554
de l'électron 521
nucléaire 523
gain 727
gain d'électron (enthalpie standard
de ~) 66*t*
gauss (unité) 521
gaz 4, 19, 643
(constante des ~) 6, 8, 24, 24*t*
(fréquence collision dans un ~) 832
idéal cf. gaz parfait
idéal et gaz parfait 168
modèle cinétique 25, 745, 746
nobles 2
parfait(s) *vide infra*
rare 2
réel(s) *vide infra*
gaz parfait(s)
(changement d'entropie des ~) 97, 104
(échelle de température des ~) 22
(équation des ~) 6, 24
(équation d'état des ~) 24
(expansion isotherme des ~) 104
(loi des ~) 24
(vitesse quadratique moyenne dans
les ~) 747
coefficient de conductivité thermique
757
coefficient de diffusion 757
conductivité thermique 757
énergie de Gibbs 127
de mélange 162
énergie interne 576
enthalpie de mélange 163
entropie de mélange 163
entropie statistique 162, 583
grandeurs de transport 757*t*
viscosité 758

volume molaire 25
gaz réel(s) 29
énergie de Gibbs 129
fugacité 129
gel 671
génération d'un continuum 785
génération de second harmonique,
GHS 727, 894
gerade 382
Gerlach, W 314
Germer, L. 258
GFP 507
Gibbs, J.W. 139
Gibbs (énergie de ~) 114
Gibbs (isotherme de ~) 651
Gibbs-Duhem (équation de ~) 160
Gibbs-Helmholtz (équation de ~) 125
GIEC 474
Gillespie (théorie de ~) 3
glace 141
entropie résiduelle 110, 610
structure 141, 715
global 479
glucides 70
glycine 426
glucose (combustion du ~) 212
glucose (oxydation du ~) 212
glycolyse 212
anaérobie 90
goutte 647
Gouy (balance de ~) 729
Gouy-Chapman (modèle de ~) 862
gradient d'une fonction 370
gradient de concentration 768
gradient de lecture 547
gradient de phase 547
gradin 885
graisse 70
Graham (loi d'effusion de ~) 754
Grahame (modèle de ~) 862
grandeur molaire partielle 157
grandeur moléculaire 8
grandeur vectorielle 368
grandeur(s) physique(s) 10, 11
(algèbre des ~) 23
grandeurs d'état 19
graphite 714
gravimétrie 888
Grotrian (diagramme de ~) 340
Grothuss (mécanisme de ~) 762
groupe de symétrie 419
conditions d'existence 419
représentation matricielle 428
groupe (d'éléments chimiques) 2
groupe (propriété de) 420
groupe C_1 422
groupe C_i 422
groupe complet des rotations 425
groupe C_3 422
groupe C_{2v} (table de caractères) 430*t*
groupe C_{3v} (table de caractères) 430*t*,
944*t*
groupe icosaédrique 424, 947*t*
groupes cubiques 424, 946*t*
groupe(s) ponctuel(s) 418
(système de notation des ~) 420
cristallographique 420
groupe ponctuel (table de caractères
d'un ~) 427
groupe spatial 418
groupes (théorie des ~) 417, 420
groupes C_n , C_{nv} , C_{nh} 422
groupes cubiques 424, 947*t*
groupes D , D_{nh} , D_{nd} 422
groupes octaédriques 424
groupes ponctuels (notation des ~)
420*t*
groupes S_n 424

groupes voisins (contribution des ~) au
déblindage 528, 530
GTO cf. orbitale de type gaussien

H

halogène 2
Hamilton, W 268
hamiltonien(ne)
(opérateur ~) 261*t*, 267, 270
(matrice ~) 398, 400
de cœur 408
de moment magnétique 521
Hanes (représentation de ~) 906
Hansch (constante de ~) 638
harmonique
(mode ~) 282
(mouvement ~) 300
(oscillateur ~) 465, 282
harmoniques sphériques 311*t*
Harned (cellule de ~) 233, 238
Hartree, D.R. 349
Hartree-Fock (champ autocohérent
d'~) 349
Hartree-Fock (équation de ~) 402
Hartree-Fock (méthode du champ
cohérent de ~) 349
haute occupée, HO 397
h.c. 710
Heisenberg (théorème d'indétermina-
tion d'~) 276
hélice 668
hélium
configuration électronique 342
diagramme de Grotrian 354
diagramme de phases 141, 142
hélium-3 142
hélium-4 142
hélium-néon (laser ~) 513
hélice 668
hélice (double ~) d'ADN 715
hélice-pelote (transition ~) 615, 830
Helmholtz (énergie de ~) 114
Helmholtz (modèle de la couche de ~)
862
hémolyse 175
Henry, W. 165
Henry (loi de ~) 165
(constante de la loi de ~) 927*t*
Hermann-Mauguin (système de ~) 420
Hermite (polynôme d'~) 302
hermiticité 271
hermitique (opérateur ~) 270
hertz (unité) 250
Hess (loi de ~) 68, 69
hétéronucléaires (molécules diatomi-
ques ~)
description MO 388
hétéronucléaires (système de
spins ~) 538
homonucléaires (système de
spins ~) 538
hexagonal compact (empilement ~) 710
hexagonale (maille élémentaire ~) 697
Hinshelwood, C. 809
HF-SCF cf. champ autocohérent d'Har-
tree-Fock
HO cf. orbitale moléculaire la plus
haute occupée
HOMO cf. orbitale moléculaire la plus
haute occupée
homonucléaires (molécules diatomi-
ques ~)
description LV 372, 373, 374
description OM 373
diagramme des orbitales moléculai-
res 385

Hooke (loi de ~) 300, 666, 719
HPLC cf. chromatographie en phase
liquide à haute performance 142
Hückel, E. 196, 396
Hückel (approximations de ~) 396
Huggins (constante de ~) 694
Humphrey (série de ~) 365
Hund (règle de ~) 345
Hull, A. 701
Hush, N.S. 858
hybride (orbitale ~) 375
hybridation 375
(schémas d'~) 377*t*
des orbitales d 377
des orbitales p 375, 376
sp 377
sp² 376
sp³ 375
sp³d² 377
hydratation (enthalpie standard d'~) 66*t*
hydrate d'hydrogène 643
hydrogénation catalytique 901
hydrogénation des huiles 901
hydrogène cf. dihydrogène
hydrogène (atome d'~)
constante de Rydberg 324
états liés 328
fonctions d'onde radiales 328, 329
modèle de Bohr 366
raies spectrales 324
hydrogène (électrode à ~) 233
hydrogène (liaison ~) 637
hydrophile 638, 671
hydrophobe 638, 671
(constante d'~) 638
(interaction ~) 638, 639
hyperbole 23
hyperpolarisabilité 727
hypertonique (solution ~) 175
hypervalent 3
hypothèse d'Avogadro 23
hypotonique (solution ~) 175
hypochrome (déplacement ~) 366, 725

icosahédrique (groupe ~) 424, 947*t*
idéale (solution ~) 164
idéalement diluée (solution ~) 166
identité (opération ~) 418
image pondérée en T_1 547
image pondérée en T_2 547
imagerie des produits réactionnels 851
imagerie par résonance magnétique 546
impulsion à 90° 541
impulsion à 180° 544
impulsions (techniques à ~) 540
inactive en infrarouge (molécule ~) 464
incertitude (principe d'~) 276
incongruente (fusion ~) 188
indétermination (contraintes d'~) 278*t*
indétermination (relation d'~) 277, 279
indice de polydispersité 679
indice de polymolécularité 679
indice de réfraction 630, 727
indices de Miller 698
indiscernables (molécules ~) 583
induction magnétique 521, 728
induction magnétique et champ ma-
gnétique 521, 728
inégalité de Clausius 102, 113
infrarouge (proche ~) 11, 250
infrarouge lointain (région de l'~) 11,
250
inhibiteur enzymatique 882
inhibition enzymatique 882
compétitive 882

- inhibition incompétitive 883
inhibition mixte 883
non compétitive 883
inhomogénéité de champ 544
intégrale 42
de configuration 605
de Coulomb 390
de recouvrement 380, 384
de résonance 390
définie 42
indéfinie 42
nulle 433, 439
intégration 42, 322
(facteur d'~) 93
par parties 43
intégration d'une équation différentielle 322
intensité de courant électrique 11
intensité d'une radiation 10
intensité lumineuse 11*t*
intensité des signaux en RMN 525
intensive (propriété ~) 5, 47
interaction de contact de Fermi 536
interaction ion-ion (conductivité) 763
interaction de Keesom 634
interaction de van der Waals 631
interaction dipôle-dipôle, RPE 557
interaction dipôle induit-dipôle induit 636
interaction hydrophobe 638, 639
interaction hyperfine (en RPE) 557
interaction intermoléculaire 8, 30
interactions d'empilement π 640
interface électrode-solution 861
interférence 258, 381
constructive 376, 381
destructive 376, 381
interférogramme 541, 542, 481
interféromètre de Michelson 446, 480
intermédiaire réactifs de l'oxygène, IRO 394
interprétation de Born 262, 279
inversée (région ~) 861
inversion (opération d'~) 419
inversion (symétrie d'~) 382
inversion (température d'~) 81, 81*t*
inversion de population 509
inversion de température 29
inversion-récupération (technique de ~) 544
ion(s) 2
activité 195
énergie de Gibbs de formation 119
entropie standard 111
ion hydrogène
enthalpie de formation 71
énergie de Gibbs de formation 119
entropie standard 111
ion moléculaire dihydrogène 378
ion moléculaire trihydrogène 444
ionisation (énergies d'~) 331, 347, 930*t*
mesures spectroscopiques 331
périodicité 347
ionisation multiphotonique 851
résonante 851
ionisation (enthalpie standard d'~) 66, 347
ionisation par désorption laser assistée par la matrice, MALDI 680, 681
ions (activité des ~) 195
IRM cf. imagerie par résonance magnétique
fonctionnelle 547
isenthalpique (processus ~) 80
isobare 23, 25, 29
isochore 23, 25
isodensité (surface d'~) 405
isolant 720
isoplèthe 178
isotherme(s) 23, 25, 31, 53
BET 892, 893, 903
critique 31
d'adsorption 889
de Freundlich 894
de Gibbs 651
de Langmuir 890
avec dissociation 891
de Temkin 893
de van der Waals 35, 36
isobestique (point ~) 518
isotonique (solution ~) 175
isotope 1
isotopique (teneur ~) 915*t*
- J**
- J*, nombre quantique de moment cinétique total 358, 359
Jablonski (diagramme de ~) 506
jauge de pression Bayard-Alpert 21
Jeans, J. 251
jet moléculaire (épitaxie par ~), EMJ 724
jet supersonique 655
jets croisés 655
jonction liquide 229
jonction p-n 723
joule 6, 12, 47
Joule, J.P. 76
joule (unité) 6, 12, 47
Joule (expérience de ~) 76
Joule-Thomson (coefficient de ~) 79, 81*t*
Joule-Thomson (effet de ~) 80
Joule-Thomson isotherme (coefficient de ~) 81
- K**
- Karplus (équation de ~) 534, 535
Kassel, L.S. 838
Kassel (forme de ~) 838
Keesom (interaction de ~) 634
kelvin (unité) 5, 11, 22
Kelvin (échelle ~) 5, 22
Kelvin (équation de ~) 652
Kelvin (énoncé de) du 2^e principe de la thermodynamique 94
Kerr (effet ~) optique 727
Kerr (lentille de ~) 727
kilogramme 11*t*, 12
Kirchhoff (loi de ~) 73
klystron 479, 553
Knipping, P 700
Knudsen (méthode de ~) 754
Kohlrausch (loi de ~) 760
Koopmans (théorème de ~) 387
Kohn-Sham (équations de ~) 404
Krafft (température de ~) 674
Kronecker (delta de ~) 414
- L**
- L*, nombre quantique de moment cinétique orbital total 357
lacune dans un réseau 112
Lagrange (méthode des multiplicateurs de ~) 585
Laguerre (polynômes de ~) 328
lait 672
laiton 151
Lamb (formule de ~) 529
Lamé (constantes de ~) 738
lamello-columnaire (mésophase ~) 189
laminaire (écoulement ~) 756, 757
lampe à décharge au xénon 479
lampe à décharge dans un gaz 479
lampe au deutérium 479
lampe quartz-tungstène-halogène 479
Landau, L. 673
Langevin (fonction de ~) 627
Langmuir, I. 649
Langmuir (isotherme de ~) 890
avec dissociation 891
Langmuir-Blodgett (film de ~) 649
Langmuir-Hinshelwood (mécanisme de ~) 898
lanthanides 2, 347
lanthanoïdes 2
Laplace (équation de ~) 647, 648
laplacien 199, 261*t*, 310
Laporte (règle de sélection de ~) 494, 499
largeur à mi-hauteur 544
largeur des raies spectrales 350
largeur naturelle d'une raie 352
largeur spectrale naturelle 352
Larmor (fréquence de ~) 522, 540
laser 508
(effet ~) 508, 510
à argon ionisé 513
à azote 513
à colorant 514
à exciplexe 514
à gaz 513
à impulsions 510
à krypton ionisé 513
à modes synchronisés 511, 734
à modes verrouillés en phase 511
à quatre niveaux 509, 733
à régime déclenché 510
à trois niveaux 509
au dioxyde de carbone 513
au krypton ionisé 513
au néodyme 734
de haute intensité 513
de puissance 513
hélium-néon 513
ionique 513
Nd-YAG (grenat ~) 733
puissance utile 510
titane-saphir 734
vibronique 734
lasers (application et caractéristiques des ~) 508*t*
LCAO-MO cf. OM-CLOA
LCAO-MO (solides) 720
Le Chatelier, H. 222
Le Chatelier (principe de ~) 222, 223
LED cf. diode électroluminescente
LEED cf. diffraction d'électrons lents
legendrien 261*t*, 311
Lennard-Jones (12-6) (potentiel de ~) 642
Lennard-Jones (paramètres du potentiel de ~) 642*t*, 936*t*
lentille de Kerr 727
lévitation 731
Lewis, G.N. 371
Lewis (structure de ~) 3
liaison
chimique 2
covalente 2, 371
double 3
hydrogène 637
ionique 371
peptidique 660, 624, 668
phosphate 212, 670
polaire 4, 388
simple 3
triple 3
liaison π 374
liaison σ 373
- libre parcours moyen 752, 757
lien peptidique 624, 660
ligne péritectique 187
limite d'élasticité 665, 719
limite de diffraction 507
limite de dissociation 507
limite thermodynamique 581
Linde (réfrigérateur de ~) 82
Lindemann, F (Lord de Chermwell) 809
Lindemann-Hinshelwood (mécanisme de ~) 809
Lineweaver-Burk (représentation de ~) 880, 882
liposome 675
liquide (état ~) 4
liquide-vapeur (frontière entre phases ~) 148
liquides (mouvements moléculaire dans les ~) 758
liquides (structure des ~) 607
liquides (viscosité des ~) 758*t*
liquides non miscibles (distillation des ~) 180
liquides partiellement miscibles 168, 18
lithium (atome de ~) 342
litre 12, 13*t*
Levich, V.G. 858
LMCT 499
logarithme
décimal 200
népérien 147
loi combinée des gaz 25
loi(s) de(d', des, du)
Beer-Lambert 490
Boyle-Mariotte 23
Bragg 702
Charles 23
Curie 729
d'effusion de Graham 754
Dalton 27, 176
de Graham 754
Debye en T^4 108
Debye-Hückel étendue 198
des cosinus 368
distribution de Planck 252
Dulong et Petit 253
en T^3 108
gaz parfaits 24
Henry 165
Hess 68, 69
Hooke 300, 666, 719
Kirchhoff 73
Kohlrausch, F. 760
limite 23
limite de Debye et Hückel 196, 234
migration indépendante des ions 760
Raoult 164, 176
Rayleigh-Jeans 251
Stefan-Boltzmann 284
Stokes 684, 761, 762
vitesse d'ordre 0 789
vitesse d'ordre 1 788, 791
vitesse d'ordre 2 788
vitesse d'une réaction d'ordre 1 proche de l'équilibre 796
vitesse de réaction 787, 788
vitesse de catalyse hétérogène 898
vitesse fondée sur les concentrations 787
vitesse fondée sur les pressions 787
vitesse intégrée 790, 791
vitesse intégrée d'ordre 1 791
vitesse intégrée d'ordre 2 793, 794
Wien 284
lois de vitesse intégrées 795*t*
lois des gaz 23
combinées 25
London, F. 636

- London (formule de ~) 636
 London (interaction de ~) 636
 longueur d'onde 10, 11, 250
 longueur de chaîne cinétique 814
 longueur de cohérence 510
 longueur de contour 662
 longueur de Debye 199, 200, 673
 longueur(s) de liaison 372, 387*t*, 470*t*, 931*t*, 933*t*
 détermination 458
 longueur de persistance 664
 lumière polarisée 500, 501
 LUMO cf. orbitale moléculaire la plus basse vacante
 LV (théorie ~) cf. théorie de la liaison de valence
 Lyman (série de ~) 324
 lyophile 671
 lyophobic 671
 lyotrope (mésomorphe ~) 675
- M**
- macromolécule 659
 (configuration d'une ~) 659
 (conformation d'une ~) 659
 maculaire (pigment ~) 502
 Madelung (constante de ~) 713
 MALDI 680
 MALDI-TOF 680, 681
 magnétiquement équivalents (noyaux ~) 533, 537
 magnétisation cf. aimantation
 magnéton de Bohr 521
 magnéton nucléaire 523
 maille élémentaire 696
 (volume d'une ~) 738
 à deux faces centrées 696
 à faces centrées 696
 centrée 696
 cubique 696, 705
 hexagonale 697
 monoclinique 696
 non primitive 696
 orthorhombique 697
 primitive 696
 notation
 quadratique 697
 tétragonale 697
 triclinique 696, 697
 manomètre 21, 38
 manomètre capacitif 21
 marche 885
 marche aléatoire 773
 Marcus, R.A. 820, 838, 858
 Marcus (théorie de ~) 820, 858
 Margules (équations de ~) 194
 Mark-Kuhn-Houwink-Salurada (équation de ~) 687
 marqueur de spin 557, 558
 Mars van Krevelen (mécanisme de ~) 901
 masse 5, 11*t*
 masse (nombre de ~) 1
 masse atomique 5
 masse effective 463
 masse molaire 5, 678
 moyenne cubique 678
 moyenne en masse 678
 moyenne en nombre 678
 moyenne en Z 678
 moyenne viscosimétrique 678
 quadratique moyenne 678
 masse molaire (mesure de la ~) 174
 masse moléculaire 5, 9
 relative 5
 masse réduite 326, 463, 751, 833
- matériaux microporeux 902
 matière macroscopique 4
 matrice(s) 414, 680
 (addition de ~) 414
 (désorption laser assistée par la ~) 680
 (multiplication de ~) 414
 diagonale 414
 diagonale par blocs 429
 hamiltonienne 398, 400
 identité 414
 inverse 415
 transposée 414
 unité 414
 Maxwell (J.C.) 748
 Maxwell (construction de ~) 35
 Maxwell (distribution de ~) 9, 654, 748, 749
 Maxwell (relation de ~) 122
 MBE cf. épitaxie par jets moléculaires 724
 McConnell (équation de ~) 556
 mécanique classique 249, 280
 mécanique quantique 249, 260
 mécanisme
 aérobie 212
 anaérobie 212
 d'Eley-Rideal 898
 de Grotthuss 762
 de Langmuir-Hinshelwood 898
 de Lindemann-Hinshelwood 809
 de Mars van Krevelen 901
 de Michaelis-Menten 879
 de polarisation 536, 557
 du harpon 837
 ER cf. mécanisme d'Eley-Rideal
 LH cf. mécanisme de Langmuir-Hinshelwood
 réactionnel 782
 médiateur de transfert ionique (membrane) 763
 mélange (énergie de Gibbs de ~) 162
 mélange (enthalpie de ~) 66*t*, 163
 mélange (enthalpie standard de ~) 66*t*
 mélange (entropie de ~) 163
 mélange (opération de ~) 161
 mélange binaire 156, 176
 mélange de solutions idéales 167
 mélange eutectique 186
 mélange gazeux 28
 membrane 676
 membrane biologique (transport ionique au travers d'une ~) 764
 membrane semi-perméable 173
 mésomorphe lyotrope 675
 mésophase 188, 189
 méso-tartrique (acide ~) 422
 Messner (effet ~) 731
 MET cf. microscopie à effet tunnel
 marche aléatoire 773
 métal de transition 2, 346
 métalloïdes 2
 métarhodopsine II 502
 métastable (état excité ~) 509
 métastable (phase ~) 137
 méthane 633
 (description LV du ~) 374
 métaux 2
 (aptitude à la chimisorption des ~) 900*t*
 absorption de lumière 725
 alcalino-terreux 2
 alcalins 2
 de transition 2, 346
 de transition internes 2
 métabolisme aérobie 212
 météorologie 28
 météorologique (carte ~) 29
- méthode
 d'isolement 789
 de blocage par trempage thermique 785
 de dégénérescence d'ordre 789
 de Knudsen 754
 de relaxation chimique 797
 des vitesses initiales 789
 Monte-Carlo 608
 par blocage de flux 784
 par blocage de réaction 785
 par écoulement avec blocage chimique 785
 méthodes directes (analyses structurales) 707
 méthodes par écoulement 784
 méthodes semi-empiriques 403
 MFA cf. microscopie à force atomique
 micelle 674
 inverse 675
 Michaelis (constante de ~) 879
 Michaelis-Menten (équation de ~) 879, 882
 Michaelis-Menten (mécanisme de ~) 879
 Michelson (interféromètre de ~) 446, 480
 microbalance à cristal de quartz 888
 microcanonique 579
 microstructure des matériaux solides 186
 micro-état 99
 micro-ondes 11, 250
 microporeux (matériaux ~) 902
 microscopie
 à balayage de sonde 299
 à effet tunnel, MET 299
 à force atomique, MFA 643
 à ionisation de champ 896
 Auger à balayage 886
 confocale à champ lointain 507
 de fluorescence 507
 électronique 259
 électronique à balayage, MEB 260
 électronique en transmission, MET 260
 optique à champ proche 507
 Mie (potentiel de ~) 642
 migration des ions (vitesse de ~) 761
 milieu extérieur 44
 millimètre de mercure 20*t*
 Miller (indices de ~) 698
 mm Hg 20*t*
 MO (théorie ~) cf. théorie des orbitales moléculaires
 mobilité ionique 761, 761*t*, 939*t*
 mobilité ionique et coefficient de diffusion 768
 mobilité ionique et conductivité 762
 mobilité ionique et viscosité 761
 mobilité sur une surface 896
 MO-CLOA 378, 382
 mode complexe (processus en ~) 856
 mode direct 856
 mode harmonique 282
 mode normal de vibration 471, 472
 mode résonant d'un laser 509
 modèle cinétique des gaz 745
 et pression 746
 modèle clé-serrure 878
 modèle
 de Bohr de l'atome d'hydrogène 366
 de Gouy-Chapman 862
 de Grahame 862
 de Helmholtz 862
 de l'adaptation induite 878
 de la couche de Helmholtz 862
 de la fermeture éclair 615
 de Stern 862
- de Zimm-Bragg 616
 nucléaire de l'atome 1
 RRR (modèle ~) 838
 RRRM (modèle ~) 838
 vectoriel du moment cinétique 314, 315
 modélisation moléculaire 72
 modes normaux de vibration (activité en infrarouge) 477
 modes normaux de vibration (activité en Raman) 478
 conditions de symétrie 478
 modes de vibration (nombre de ~) 471
 modes synchronisés (laser à ~) 511
 modulation Stark 456
 module
 (d'un nombre complexe) 286
 d'élasticité 718
 de cisaillement 718
 de compression 718
 de Coulomb 718
 de Young 718
 du vecteur moment cinétique 281
 molaire (concentration ~) 160
 molalité 160
 molarité 160
 mole 5, 11
 moléculaireité 802
 et ordre réactionnel 802
 molécule(s) 2, 3, 787
 apolaire 4
 chirale 426, 500
 de van der Waals 645
 diatomiques
 description MO 492
 propriétés 933*t*
 diatomiques homonucléaires 382
 description MO 392, 393
 structure électronique 385
 terme spectroscopique 492
 diatomiques hétéronucléaires 388
 fonctions d'onde 388
 terme spectroscopique 493
 diatomiques
 niveaux d'énergie vibrationnelle 463
 spectres électroniques 491
 vibration 462
 discernables 583
 indépendantes 582
 indiscernables 583
 invitée 640, 643
 hôte 640
 moment d'inertie 451
 optiquement active 426
 polaire 4, 426, 623
 polarisabilité 459, 482, 625, 936*t*
 polyatomiques (spectres IR des ~) 472
 polyatomiques (spectres Raman de vibration des ~) 475
 spectres Raman de vibration 469
 moment cinétique 281, 306
 (théorème du ~) 282
 commutateur 314
 composante sur z 312
 d'une particule sur un cercle 307
 d'une particule sur une sphère 312
 définition 309
 modèle vectoriel 315
 module 281, 312
 opérateur 309, 314
 orbital 309, 327, 492
 orbital total 357
 quantification 307, 309
 total 355, 358, 493
 monoxyde d'azote (NO) 395
 description MO 395

- fonction de partition électronique de l'~ 600
paramagnétique 739
rôle biologique 395
termes spectroscopiques 493
moment d'inertie 281, 306, 449
moment d'une force 281, 282
moment dipolaire électrique 4, 623, 936t
induit 625
mesure 455
moyen 626, 627
moment dipolaire de transition 339, 439, 447, 482, 494, 495
considérations de symétrie 439
moment magnétique 521
de spin 521
hamiltonien 521
induit 730
permanent 729
moments d'inertie (formules) 450t
monochromateur 480
monoclinique (maille élémentaire ~) 696, 697
monocouche 649
autoassemblées, MAS 677
monodispersée (macromolécule ~) 278
monomère 659
monomoléculaire 678
monopôle 633
monoxyde de carbone (entropie résiduelle) 610
Monte-Carlo (méthode ~) 608
Morse (énergie potentielle de ~) 466
Morse (oscillateur de ~) 466
moteur thermique 94
(rendement d'un ~) 101
mouiller une surface 649
mouvement de précession 522
mouvement de rotation 281, 306
mouvement de translation 281, 288
mouvement harmonique 300
mouvement relatif de deux particules 362
mouvements angulaire et axial 363
MPI cf. ionisation multiphonique
Mulliken (électronégativité de ~) 389, 933t
multiphotonique (ionisation ~) 851
multiphotonique (ionisation ~) résonnante 851
multiphotonique (processus ~) 508t
multiplication de matrices 414
multiplicateurs de Lagrange 585, 586
multiplicité de spin 358
multiplicité maximum de spin 345
multipôle 633
muon 298
MWNT cf. nanotube multiparoi
- N**
- NADH 212
NADP 823, 824
nanocristal 296
nanofibre 723
nanoscience 296, 299
nanotechnologie 295, 320
nanotube 714, 723
de carbone 714, 723
de silicium 723
monoparoi 715
multiparoi 715
Nd-YAG (laser au néodyme à ~) 733
Néel (température de ~) 730
nématique (phase ~) 188
néodyme (laser au ~) 733, 734
néon (atome de ~) 346
Nernst (équation de ~) 232
Nernst (filament de ~) 479
Nernst (théorème de ~) 110
neutrons (diffusion inélastique des ~) 758
neutrons thermiques 708
Newton (seconde loi de ~) 281
newton (unité) 12t
newtonien (écoulement ~) 756
nicotine 183
nitroxyde (radicaux ~) 558
nitroxyle (radicaux ~) 558
niveau d'énergie 7
niveau d'un terme spectroscopique 355
niveau de Fermi 721
niveau énergétique 7
niveaux de rotation (énergie des ~) 7, 8, 452
niveaux de translation (énergie des ~) 7, 8
niveaux de vibration (énergie des ~) 7, 301, 463
niveaux de vibration (fonctions d'onde des ~) 302
niveaux électroniques 7, 8
NMR cf. RMN
nodal (plan ~) 337
NOE cf. effet Overhauser nucléaire 548
NOESY cf. spectroscopie à effet Overhauser nucléaire 551
noeud 267
nombre(s)
complexe 286
complexe (inverse d'un ~) 286
d'états de spin 358
d'onde 10, 250
d'onde de vibration 470t, 934t
d'oxydation 2
de charge 7
de coordination 710, 711
de degrés de liberté 139
de masse 1
de nucléons 1
de rotation (enzymes) 880
imaginaire (partie ~) d'un nombre complexe 286
stoechiométrique 72, 214
volumique 703, 832
nombre quantique 291
azimutal, l 311, 330
de moment cinétique orbital total, L 357
de moment cinétique total, J 357
de spin 315, 316t, 521
de spin nucléaire 522, 522t
de spin total, S 357
de symétrie, σ 597
 J (rotation) 452, 453
 K (rotation) 453, 454
magnétique de spin 315, 316t
magnétique total 316t
magnétique, m_l 311, 316t, 330
 M_l (rotation) 454
 M_j 357
 M_l 357
 M_s 357
orbital 311, 316t
principal, n 1, 330
secondaire, l 311, 330
nombres complexes (opérations sur les ~) 287
non-métaux 2
normalisation (constante de) 263
normalisation d'une fonction d'onde 263, 290
noyaux de condensation 653
noyaux de spin $\frac{1}{2}$ 524 paramètre d'empilement 675, 675t
paramètre d'impact 644
paramètre de stabilité (polypeptides) 615
noyaux fortement couplés 538
noyaux magnétiquement équivalents 533, 537
NSOM cf. microscopie optique à champ proche
nuage (formation de ~) 652
nuage interstellaire 448
nuage moléculaire 448
nucléation (étape de ~) (polypeptides) 615
nucléation spontanée 653
nucléides (teneurs naturelles des ~) 915t
nucléides (masses des ~) 915t
nucléique (acide ~) 670
nucléon(s) 1
(nombre de ~) 1
numéro atomique 1
nylon 66 812
- O**
- oblate 453
observable(s) 269, 279
(paire d'~) 279
valeur moyenne 304
observables complémentaires 278
octaédrique 4
(complexe ~) 499
octet 3
octopôle 633
œil 501
OM (théorie ~) cf. théorie des orbitales moléculaires
OM-CLOA 378
onde 9
onde harmonique 9
onde réfléchie 297
onde transmise 297
ondes (paquet d'~) 277, 847
ondes radio 11, 250
opérateur(s) 267, 279
d'échange 408
d'énergie cinétique 270
d'énergie potentielle 270
de Coulomb 408
de Fock 402, 408
de moment cinétique 309, 314
de position 269
de quantité de mouvement 269
hamiltonien 261t, 267, 270
hermitique 270
opérateurs commutables 278
opération de symétrie 417, 696
opsine 502
optique non linéaire (phénomènes d'~) 726
optiquement actif 426
orbitale(s)
(rayon moyen d'une ~) 334
à recouvrement non nul 433
antiliante 381
atomique 1, 330
atomiques (combinaison linéaires des ~) 273, 378, 383, 395
d (enveloppes) 338
de type gaussien, GTO 403
désignation 436
frontière 397
hybride 375
hydrogénoïde 324, 325
liante 380
moléculaire 378, 383
moléculaires (niveaux d'énergie) 385
moléculaires (numérotation) 384
moléculaires (principe de remplissage) 382
moléculaire la plus haute occupée 397
p (enveloppes) 337
p (fonction d'onde d'une ~) 337
s (rayon moyen d'une ~) 334
s 333
 π 384
 σ 383
ordre 1 d'une réaction 788
données cinétiques 791t, 940t
ordre 2 d'une réaction 793
données cinétiques 794t, 940t
ordre à courte distance 607
ordre à longue distance 607
ordre d'un groupe 431
ordre de diffraction 480
ordre de liaison 386
ordre de réaction 788
ordre global 788
ordre n (axe de symétrie d'~) 418
ordre n (rotation d'~) 418
ordre réactionnel 788, 802
et moléculaire 802
Orion (nébuleuse ~) 448
ordre-désordre (transition ~) 151
orthogonalité des fonctions d'onde 272
ortho-hydrogène 462, 597
orthonormalité des fonctions d'onde 273
orthorhombique (maille élémentaire ~) 697
oscillateur(s)
de Gunn 479
de Morse 466
harmonique (en mécanique classique) 282, 300
harmonique (énergie d'un ~) 301
harmoniques (entropie d'~) 578
harmonique (fonctions d'onde d'un ~) 302
oscillation quantique 645
osmose 173, 175
osmométrie 173, 175
osmotique (coefficient ~) 207
osmotique (pression ~) 173, 175
ouvert (système) 44
Ostwald (loi d'isolement d'~) 789
Otto (cycle d'~) 134
Overbeck, J.T.G. 673
oxydant 229
oxydation 228
(nombre d'~) 2
oxydation aérobie du glucose 212
oxydation catalytique 901
oxyde nitrique cf. monoxyde d'azote
oxygène voir dioxygène
ozone atmosphérique 41
- P**
- p (bande ~) 721
p (orbitales ~) 336
forme 337
P (branche ~) 468
P680 823
P700 824
paire d'observables 279
paire de Cooper 732
palier eutectique 186
paquet d'ondes 277
paquet de spins 545
para-hydrogène 462, 597
paramagnétique 386, 728
paramagnétique (contribution ~) au

- déblindage 528, 529
paramagnétisme indépendant de la température 731
paramètre d'empilement 675, 675t
paramètre d'impact 644
paramètre de stabilité (polypeptides) 615
paramètre β (inverse de la température) 576
paramètres d'Arrhenius 799, 799t, 801, 836t, 839t, 941t
parité (règle de sélection fondée sur la \sim) 494
parité des orbitales 382, 492
paroi (chocs sur une \sim) 753
particule colloïdale 671
particule dans une boîte 289
énergies 290, 292, 294, 295
fonction de partition 572
fonctions d'onde 289, 291, 294, 295
nombres quantiques 291
particule dans une sphère 321
particule sans structure interne 846
particule sur un cercle 306
particule sur une sphère 310
partie par million (ppm) (en RMN) 527
partiellement miscible 168
partiellement miscibles (liquides \sim) 181
distillation des \sim 183, 185
patch (électrode \sim) 765
patch clamp (technique du \sim) 765
pascal (unité) 5, 12t, 20
Pascal (triangle de \sim) 534
Paschen (série de \sim) 324
Patterson, A.L. 706
Patterson (fonction de \sim) 706, 707
Patterson (méthode de \sim) 707
Pauli, W. 342
Pauli (principe d'exclusion de \sim) 342
Pauli (principe de \sim) 342, 461, 597
Pauling (électronégativité de \sim) 389, 389t, 933t
PEH cf. plan externe de Helmholtz
pelote à articulations libres 661, 665, 689
pelote partiellement rigide 664, 689
pelote statistique 661, 689
pénétration 297, 344
pentafluorure de phosphore (symétrie) 423
peptides (transition hélice-pelote) 615
peptisant (agent \sim) 672
période 2
période d'évolution 546
période d'induction 805
péritectique (ligne \sim) 187
périodicité des propriétés chimiques 346
permittivité (d'un milieu) 7, 128, 629
permittivité du vide 7, 128
permittivité relative 7, 128, 629
peroxyde d'hydrogène
décomposition 877
symétrie 422
persistance (longueur de \sim) 664
pesanteur (accélération due à la \sim) 6
PES cf. spectroscopie de photoélectrons
Petit, A.-T. 253
phase 136
(frontière entre \sim) 138, 146
(limite de \sim) 138, 146
(problème de la \sim) 706
(transition de \sim) 105, 136
cholestérique 188
dispersée 671
métastable 137
nématique 188
smectique 188
superfluide 142
phase (ondes) 700
phases (diagramme de(du) \sim) 137
d'un cristal liquide 189
dioxyde de carbone 141
l'eau 141
l'hélium 141
liquide-liquide 181
liquide-solide 185
mélange sodium-potassium 187
phases (règle des \sim) 139
phosphatidylcholine 676
phosphate de tricrésyle 650
phosphine (décomposition de la \sim) 897
phospholipide 676
phosphore 714
phosphorescence 503, 505, 815
extinction 818
phosphorylation oxydative 212
photoblanchiment 518
photochimie 815
photochimiques (processus \sim) 815, 846t
photodiode 482
photodiode à avalanche 482
photoélectrique (effet \sim) 256
photoélectron 387
(spectroscopie de \sim), SPE 386
photoélectrons (spectroscopie d'émission de \sim) dans l'UV, SPE-UV 387, 388, 886
photoélectrons (spectroscopie d'émission de \sim) par rayons X, XPS 886
photoémission (spectroscopie de \sim), SPE 886
photo-isomérisation 502
photolyse éclair 784
photomultiplicateur, PM 482
photon 256
photophosphorylation 824
photosphère 361
photosynthèse 822
photosystèmes I et II 823, 824
photovoltaïque (dispositif \sim) 482
physisorption 888
pics croisés 550
pics de corrélation 550
pics diagonaux 550
pics hors diagonale 550
pigment maculaire 502
pile 229, 865
pile à combustible, généralités 867
pile à combustible H_2/O_2 867
pile combustible au méthanol 867, 868
pile de concentration 229
pile Daniell 229
pile de Harned cf. cellule de Harned
pince optique 578
plan
(réflexion dans un \sim) 418
complexe 286
de glissement 719
dièdre 419
externe de Helmholtz 862
horizontal 419
interne de Helmholtz 862
nodal 337
réticulaire 697
vertical 419
plan(e) carré(e) 4
Planck, M 252
Planck (constante de \sim) 252
Planck (distributeur de \sim) 252, 253
plasma 752
plastique 665, 718
plastique thermodurci 665
plastoquinone 824
plateau théorique 179
poids moléculaire 5
(voir aussi masse moléculaire)
poids statistique d'une configuration 566
point critique 32
point d'ébullition 171
normal 138
standard 138
point de congélation 172
normal 138
standard 138
point de fusion 138, 917t
normal 138
standard 138
point de selle 853
point triple 102, 138, 139
poise 756
Poisson (coefficient de \sim) 718
Poisson (équation de \sim) 199
polaire (liaison \sim) 4
polaire (molécule \sim) 4
polarisabilité
(variations de \sim) 469
(volume de \sim) 625, 936t
anisotrope 459, 626
d'orientation 628
de déformation 628
des molécules 459, 482, 625, 936t
électronique 628
effet de la fréquence 628
magnétique 728
molaire 629
polarisation de la lumière 475
circulaire 10, 500
dans un plan 10, 500
rectilignement 10, 500
polarisation (matière) 626
(mécanisme de \sim) (en RPE) 536, 557
molaire 629
polarisation des transitions permises 440
polarisé rectilignement 10, 11, 500
polarisée (lumière \sim) 10
polarisée circulairement 10, 500
polarisée dans un plan 10, 11, 500
polarisée rectilignement 10, 11, 500, 511
polaron 667
pôle d'ordre n 633
polyacétylène 667
polyatomiques (molécules \sim)
description LV 374
description OM 395
spectre 498
vibrations 470
polychromateur 480
polychromatique (source \sim) 479
polydispersée (macromolécule \sim) 678
polyélectrolyte 670
polyélectronique (atome \sim) 324, 340
polyène 320
conjugué 411
polymère 659
conducteur 667
polymérisation 811
(cinétique de \sim) 812
(degré de \sim) 812, 813, 815
(taux de \sim) 812
en chaîne 811, 813
par étapes 811, 812
polymoléculaire 678
polymoléculaire (indice de \sim) 679
polymorphe 136
polynôme(s) d'Hermite 302, 302t
polynucléotide 670
polypeptides 615, 660, 669
charges partielles 625t
fusion 155
transition hélice-pelote 615, 830
polytype 709
polaire (molécule \sim) 426, 623
pompage (lasers) 509
pompe (lasers) 509, 784
pompe ionique 764, 765
pont salin 227
pont disulfure 669
population (d'un état) 8, 565
(inversion de \sim) 509
porphine 320, 444
potassium-sodium (mélange \sim) diagramme de phases 187
porteur de chaîne 813
position (opérateur de \sim) 269
positonium 365
positronium 365
potassium-dibrome (réaction \sim) 837
potentiel (différence de \sim) 13
potentiel chimique (conducteur) 722
(différence de \sim)
potentiel chimique (thermodynamique) 137, 143, 158
(différence de \sim) 13
(gradient de \sim) 766
des liquides 164
et énergie de Gibbs 143
standard 162, 192
variations avec la pression 144
variations avec la température 143
potentiel d'asymétrie 239
potentiel d'échange-corrélation 404
potentiel d'ionisation 331
potentiel de Coulomb 128
écranté 199
potentiel (différence de \sim) de Galvani 861
potentiel de jonction liquide 229
potentiel de Lennard-Jones (12-6) 642
potentiel de Mie 642
potentiel de sphère dure 606, 642
potentiel électrocinétique 673
potentiel électrostatique 128
écranté 199
potentiel exp-6 642
potentiel normal 233
potentiel(s) standard(s) 233, 234t, 928t, 929t
potentiel zêta 673
précession (mouvement de \sim) 522, 540
prédissoociation vibrationnelle 508
pré-équilibre 807
pré-exponentiel (facteur \sim) 799, 835
préfixes SI 12t
premier ordre (spectres du \sim) 538
premier principe de la thermodynamique 48
première énergie d'ionisation 347
première loi de Fick 755, 756, 768
pression 5, 12t, 19, 20
(mesure de \sim) 21
(modèle cinétique de la \sim) 746
(unités de \sim) 20
cinétique 609
critique 32, 138, 915t
d'affaissement (d'une monocouche) 650
d'interface 649
d'un gaz et modèle cinétique 746
de surface 649
de vapeur (diagramme de \sim) 176
de vapeur (d'un liquide) 32, 138, 164
de vapeur (effet d'une pression appliquée) 145
de vapeur (saturante \sim) 32
de vapeur de sublimation 138
de vapeur partielle 145, 164
de vapeur pour une surface courbe

- 652
 et altitude 29
 et fonction de distribution radiale 609
 et fonction de partition 593
 et processus adiabatique 64
 hydrostatique 21
 interne 76, 122
 normale 20, 138
 osmotique 173
 partielle 26, 28, 157
 pression standard 5, 20, 221
 primaire (processus ~) 815
 primaire (rendement quantique ~) 816
 principe(s)
 d'aufbau 345
 d'Avogadro 23
 d'équipartition 9, 47, 253, 601
 d'exclusion de Pauli 342
 d'incertitude 276
 de combinaison de Ritz 325
 de correspondance 292
 de Franck-Condon 495, 505, 858
 et effet tunnel 859
 de Le Chatelier 222, 223
 de Pauli 342, 461, 597
 des états correspondants 36
 des probabilités toutes égales a priori 565
 du remplissage des orbitales moléculaires 382
 fondamental de la dynamique de translation 281
 variationnel 390
 zéro de la thermodynamique 22
 probabilité (densité de ~) 262, 267, 304
 probabilité de collage 895
 probabilité de diffusion 772
 probabilité de transmission 298
 probabilité linéique 262, 304, 661
 probabilité réactionnelle cumulée 856
 probabilité surfacique 262
 probabilité volumique 262, 267, 335
 probabilités toutes égales a priori (principe des ~) 565
 problème de la phase 706
 processus coopératif 670
 processus en mode complexe 856
 processus en mode direct 856
 processus d'installation (en adsorption) 889
 processus photophysiques 816*t*
 processus primaire 815
 processus réversible 51
 processus secondaire 815
 produit scalaire 369
 produit vectoriel 369
 profil d'énergie potentielle 801, 807, 844, 894
 profil d'énergie potentielle moléculaire 372
 progression vibrationnelle 495
prolate 453
 propagation (étape de ~) 616, 813
 promotion de valence 374
 propriété collative 169
 propriété de groupe 420
 propriété extensive 5, 47
 propriété intensive 5, 47
 propriété mécanique 717
 propriétés de transport 745, 939*t*
 dans les gaz 755, 775
 et théorie cinétique 757
 protéine-canal ionique 765
 protéine fluorescente verte, *GFP* 507
 protéines (biosynthèse des ~) 212
 protéines (repliement des ~) 668, 669
 protéines (structure des ~) 668
 pseudo-ordre 1 (réaction de ~) 789
- psi 20
 puissance 12*t*
 puissance utile d'un laser 510
 pulsation 281
 pyramidale à base triangulaire 3, 4
 pyramidale trigonale 3, 4
 pyroélectrique (détecteur ~) 482
- Q**
- Q (branche ~) 468, 470
 Q et q (relation entre ~) 582
Q-switching 510
 QSAR cf. relation quantitative structure-activité
 quadratique (contribution ~) à l'énergie 9
 quadratique (maille élémentaire ~) 697
 quadripôle 633
 quadrupôle 633
 quantification de l'énergie 7, 252, 266
 quantification du moment cinétique 309
 quantification spatiale 314
 modèle vectoriel 314, 315
 quantifiée 7
 quantique (boîte ~) 296
 quantique (rendement ~) 816
 quantité chimique 5
 quantité de matière 5, 11*t*, 19
 quantité de mouvement 280
 (flux de ~) 756
 (opérateur de ~) 269
quenching d'un état excité 818
quenching de réaction 785
 quinoline 422
 quotient de réaction 213, 215
 et tension de cellule 232
 quotient réactionnel 213
- R**
- R (branche ~) 468
 radiale (distribution ~) 335, 607
 radiale (fonction d'onde ~) 326
 radiale (vitesse ~) 366
 radiation 8
 cohérente 510
 de radiofréquence 525, 541
 électromagnétique 9, 501
 polarisée circulairement 500, 501
 radicaux nitroxyde 558
 radicaux nitroxyde 558
 radiotélescope 448
 raie (largeur de) 350
 naturelle 352
 raies D d'un atome de sodium 356
 Ramachandran (diagramme de ~) 668
 Raman (spectroscopie ~) 446, 482, 508
 (activité en ~) 478
 de résonance 475
 de rotation 459, 482
 de vibration 469
 des molécules polyatomiques 475
 Ramsperger, H.C. 838
 Raoult, F. 164
 Raoult (loi de ~) 164, 176
 rapport de dépolarisation 475
 rapport de Rayleigh 682
 rapport des rayons 711
 rapport gyromagnétique 521 → 11
 rapport magnétogyrique cf. rapport gyromagnétique
 Rayleigh, Lord 251
 Rayleigh (diffusion ~) 682
 Rayleigh (rapport de ~) 682
 Rayleigh (rayonnement ~) 446
 Rayleigh-Jeans (loi de ~) 251
 Rayon(s)
 de Bohr 328
 de cisaillement 673
 de giration 662, 682, 682*t*, 937*t*
 de plus grande probabilité 336
 de Stokes 684, 761, 762
 du disque d'Airy 507
 hydrodynamique 762
 ionique 712, 712*t*, 938*t*
 moyen d'une orbitale s hydrogénée 334
 rayonnement 8
 (sources de ~) 479
 anti-Stokes 446
 cohérent 510
 continu de freinage 700
 cosmologique micro-ondes de fond 447
 du corps noir 251
 électromagnétique 9, 249, 501
 et radiation 8, 324
 fossile 447
 K 700
 lumineux 934*t*
 Rayleigh 446
 Stokes 446
 synchrotron 479
 rayonnements lumineux 489*t*
 rayons (rapport des ~) 711
 rayons cosmiques 11, 250
 rayons γ 11, 250
 rayons X 11, 700
 (diffraction des ~) 701
 réaction
 (énergie de Gibbs de ~) 210, 231
 (énergie de Gibbs standard de ~) 118, 213, 232
 (enthalpie de ~) 66*t*, 225
 (enthalpie de ~) (détermination de ~) 225
 (enthalpie de ~) (variations avec la température) 73
 (enthalpie de ~) et enthalpies de formation 71
 (enthalpie standard de ~) 68, 225
 (entropie de ~) 111
 (standard de ~) 71
 bimoléculaire 802
 composite (énergie d'activation d'une ~) 811
 contrôlée par l'activation énergétique 840
 contrôlée par la diffusion 840
 d'ordre 0 789
 d'ordre 1 788, 791
 données cinétiques 791*t*, 940*t*
 d'ordre 2 793
 données cinétiques 794*t*, 940*t*
 d'oxydoréduction 228
 de cellule 230
 avancement 231
 de transfert d'électrons 857
 écriture symbolique 214
 élémentaire 802
 en chaîne 813
 hétérogène (vitesse de ~) 786
 radicalaire en chaîne 813
 redox 228
 spontanée 214
 unimoléculaire 802, 809
 réactions consécutives 803, 804
 réactions entre ions
 (modèle de l'état de transition) 849
 réchauffement climatique 474
 recombinaison mutuelle de radicaux 814
 reconnaissance moléculaire 640
 reconstruction des projections 546
 recouvrement (densité de ~) 379
 recouvrement (intégrale de ~) 380, 384, 433
 recouvrement d'orbitales (densité de ~) 379
 recouvrement orbitalaire et symétrie 436
 récurrence (relation de ~) des polynômes d'Hermite 302
 redox (couple) 228
 redox (réaction) 228
 réducteur 228
 réduction 228
 réduction d'une représentation 435
 réelle (partie ~) d'un nombre complexe 286
 référence (état de ~) 71
 référentiel tournant 541
 réfléchi (onde ~) 297
 réflexion (rayons X) 701
 réflexion dans un plan miroir 418, 493
 refocalisé (champ ~) 546
 reformage 901
 réfraction (indice de ~) 630
 réfrigération 103
 réfrigérateur de Linde 82
 régime déclenché (laser à ~) 510
 règle(s)
 d'exclusion 475
 de Corey-Pauling 668
 de Hund 345
 de l'octet 3
 de multiplicité maximale 45
 de Schulze-Hardy 674
 de sélection de Laporte 494, 499
 de sélection fondée sur la parité 494
 de Trouton 105
 des moments chimiques 178
 des phases 139
 du levier 178
 du nombre maximal d'états de spin 345
 du rapport des rayons 712
 générale de sélection 447
 spécifique de sélection 447
 règles de remplissage des orbitales 345
 règles de sélection 447, 482, 483
 de Laporte 494, 499
 des transitions électroniques 339, 360, 494
 en spectroscopie atomique 360
 et intégrales nulles 439
 fondées sur la parité 494
 générales 447
 spécifiques 447
 spectres de micro-ondes 457, 482
 spectres de rotation 456
 spectres infrarouges 464, 465, 483
 spectres Raman de rotation 459, 482
 spectres Raman de vibration 469, 484
 relation(s)
 d'Einstein 768
 d'indétermination d'Heisenberg 276, 279
 de Brønsted 849
 de commutation des moments cinétiques 314
 de De Broglie 258, 708
 de Hammett 849
 de Maxwell 122
 de Moivre 741
 de probabilité de Sayre 707
 linéaire(s) d'énergie libre 849
 quantitative structure-activité, RQSA 640, 641
 relativistes (effets ~) 285
 relaxation 797
 (effet de ~) 764

- (méthode de ~) 797
 (temps de ~) 543
 de spin 543
 REMPI cf. ionisation multiphonique résonante
 rencontre réactive 831
 rendement de Carnot 101
 rendement d'un moteur thermique 101, 102
 rendement quantique de fluorescence 818
 rendement quantique primaire 816
 rendement thermique 101
 réorganisation (énergie de ~) 859
 repère tournant 541
 repliement des protéines 668, 669
 représentation 428
 d'une opération de symétrie 428
 de Hanes 906
 de Lineweaver-Burk 880
 irréductible (RI) 429, 476
 matricielle d'un groupe 428
 réductible 429, 430
 réduite 429
 répulsion 642
 répulsions des paires d'électrons de la couche de valence 3
 réseau covalent 714
 réseau cristallin 695
 réseau(x) de Bravais 696, 697t
 réseau de diffraction 480
 réserves énergétiques des aliments 70
 résolution (microscopie) 259
 résolution (spectroscopie) 551
 résonance 3, 520
 (condition de ~) 524
 (intégrale de ~) 390
 (spectroscopie Raman de ~) 475
 de spin électronique 524, 553
 magnétique (spectroscopies de ~) 523
 magnétique nucléaire (intensité des signaux en ~) 525
 magnétique nucléaire (spectromètre ~) 525
 résonance magnétique nucléaire, RMN 524
 à deux dimensions 550
 à impulsions multiples 540
 à transformée de Fourier 540
 des solides 551, 552
 intensité des signaux 525
 spectromètre RMN
 résonance paramagnétique électronique, RPE 524, 553
 rhéologie 717
 rhéomètre rotatif 687
 rétinol 502, 815, 822
 rétinol tout *trans* 502
 rétinol 503
 réversible (changement ~) 51
 réversible (expansion ~) 51
 réversible (processus ~) 51
 rhodamine 6G 514
 rhodopsine 502
 rhomboédrique (maille élémentaire ~) 697
 RI cf. représentation irréductible
 ribozome 878
 Rice, O.K. 838
 Rice-Ramsperger-Kassel (modèle de ~) 838
 Ritz (principe de combinaison de ~) 325
 RMN cf. résonance magnétique nucléaire
 RMN-2D 550
 RMN-TF cf. résonance magnétique nucléaire à transformée de Fourier
 RMN des solides 551
 Röntgen, W. 700
 Roothaan (équations de ~) 402, 408
 rotateur 451
 rotateur asymétrique 451, 452
 rotateur linéaire 451, 452, 454
 niveaux d'énergie 453
 règles de sélection des transitions 455
 termes rotationnels 455
 rotateur rigide 451
 rotateur sphérique 451, 452
 niveaux d'énergie 453
 rotateur symétrique 451, 452, 453
 fonction de partition 617
 rotateurs rigides 451
 rotation
 (énergie de ~) 306
 (fonction de partition de ~) 595, 617
 (intensité des raies de ~) 458
 (mouvement de ~) 306
 (niveaux de ~) 7, 8
 (spectre Raman de ~) 459
 à l'angle magique 552, 553
 contribution à la fonction de partition moléculaire 595, 596, 597
 d'ordre n 418
 dans le plan (fonctions d'onde de la ~) 307
 dans le plan (quantification de la ~) 307, 308
 en trois dimensions (orbitales de la ~) 310
 impropre d'ordre n 419
 RPE cf. résonance paramagnétique électronique
 RPECV 3
 RQSA 3D 641
 RQSA cf. relation quantitative structure-activité
 RRK (modèle ~) 838
 RRKM (modèle ~) 838
 Rydberg, J. 324
 Rydberg (atome de ~) 366
 Rydberg (constante de ~) 331
 de l'atome d'hydrogène 324
 Rydberg (état de ~) 353
 ruthénocène 425
- S**
- s (bande ~) 721
 S (branche ~) 470
 s (orbitale ~) 333
 fonction de distribution radiale 335
 rayon de plus grande probabilité 336
 rayon moyen 334
 S (nombre quantique de spin total ~) 357
 SALC cf. combinaison linéaire adaptée à la symétrie
 SAM, cf. monocouches auto-assemblées
 SAM, cf. spectroscopie Auger à balayage
 SATP, cf. conditions ambiantes standards
 sans structure (particule ~) 846
 saut de pression 797
 saut de température 797
 Sayre (relation de probabilité de ~) 707
 SCF, cf. champ autocohérent
 Scatchard (équation de ~) 208
 Scherrer, P. 701
 Schoenflies (système de ~) 420
 Schrödinger (équation de ~) 260, 261t, 267, 310
 d'un atome hydrogénoïde 326
 d'une particule dans une sphère 321
 d'une particule sur un cercle 308
 d'une particule sur une sphère 310, 311
 dépendante du temps 261
 des systèmes sphériques 261t
 en trois dimensions 261t
 en une dimension 260, 261t
 et relation de De Broglie 261
 indépendante du temps 260
 interprétation 263
 pour une molécule en vibration 463
 solutions radiales 326
 sous forme d'opérateurs 267
 Schulze-Hardy (règle de ~) 674
 Schumann-Runge (bande ~) 517
 Seckur-Tetrode (équation de ~) 583
 second harmonique (génération de ~) 727, 894
 second ordre (spectres du ~) 538
 seconde loi de Fick 770
 section efficace d'état-à-état 852
 section efficace de collision 751, 751t, 832, 834
 section efficace de diffusion différentielle 644
 section efficace de réaction 836
 séculaire 390
 (déterminant ~) 392
 (équation ~) 390, 415
 sédimentation 684
 (constante de ~) 684
 (équilibre de ~) 686
 (vitesse de ~) 684
 sel gemme (structure du ~) 711
 sélecteur de vitesse 654
 SEM, cf. microscopie électronique à balayage
 semi-conducteur 720
 absorption de lumière 725
 composé 722
 de type n 723
 de type p 722, 723
 extrinsèque 722
 intrinsèque 722
 semi-conductivité de type n 723
 semi-métaux 2
 séparation des variables (technique de ~) 293, 310, 323
 séquençage 660
 série de Balmer 324
 série de Brackett 325
 série de Clebsch-Gordan 357
 série de Fourier 740
 série de Humphrey 365
 série de Lyman 324
 série de Paschen 324
 série de puissances entières 323
 servir de base à 432
 SFC cf. CPS
 SHG, cf. génération de second harmonique
 SI (système ~) 10, 11t
 siemens (unité) 759
 signal de précession libre 541, 542
 (transformée de Fourier d'un ~) 559
 signal intégré 528
 site actif (enzymes) 878
 site réactif 813
 Slater (déterminant de ~) 343, 344
 smectique (phase ~) 188
 Smoluchowski (équation de ~) 841
 sodium-potassium (mélange ~) diagramme de phases 187
 sol 671
 Soleil 752
 solide (état ~) 4
- solide à réseau covalent 714
 solide ionique 711
 solide-liquide (frontière entre phases) 147
 solide moléculaire 715
 solide-vapeur (frontière entre phases) 149
 solides métalliques 709
 solubilité idéale 172
 solution générale d'une équation différentielle 322
 solution idéale 164
 solution idéalement diluée 166, 192, 195
 solutions régulières 169, 183
 (activité des ~) 194
 solutions idéales (mélange de ~) 167
 solvant (contribution du ~) au déblindage 528, 529
 solvation gazeuse 145
 somme de représentations irréductibles 435
 sonde 785
 sonde radicalaire 558
 source monochromatique 479
 source polychromatique 479
 sous-couches (spécification des ~) 332
 sous-groupe ponctuel des rotations 620
 sp (orbitale hybride ~) 377
 sp² (orbitale hybride ~) 376
 sp³ (orbitale hybride ~) 375
 sp³d² (orbitale hybride ~) 375
 SPE cf. spectroscopie de photoélectrons spectre(s) 255
 A2 538
 AX₂ 533
 AX₃ 534
 COSY 550, 551
 dans le domaine des fréquences 541
 dans le domaine du temps 541
 de bandes 468
 de micro-ondes (règles de sélection) 457, 482
 de molécules diatomiques 491
 de rotation (règles de sélection ~) 456
 de rotation pure 456
 de vibration-rotation 468
 du premier ordre 538
 du second ordre 538
 électromagnétique 11, 250
 électronique des solides 724
 infrarouge (règles de sélection) 464, 465, 483
 Raman de rotation (règles de sélection) 459, 482
 Raman de vibration 469
 Raman de vibration (règles de sélection) 469, 484
 spectre NEOSY 551
 spectromètre 446
 à analyseur à temps de vol 680
 à onde continue 553
 RMN 525
 RPE 553
 spectrométrie de masse 680
 spectroscopie 255
 à effet Overhauser nucléaire 551
 atomique 255
 Auger, SEA 886
 d'absorption 446
 d'émission 446
 d'émission de photoélectrons par SPE-UV 387
 d'émission de photoélectrons par rayons X, SPE-RX 388
 de corrélation 550
 de désorption thermique, SDT 896
 de diffusion Raman anti-Stokes cohérente 476

- de photoélectrons, SPE 387, 886
de photoémission 886
de rotation 456
 règles de sélection 456
femtoseconde 846
moléculaire 255, 445
Raman 446
Raman de résonance 475
résolue en temps 784
spectroscopie électronique pour
 l'analyse chimique 886
sphalérite 712
sphère(s) dure(s) 642
 (empilement de ~) 709
 (potentiel de ~) 606, 642
sphéroïde allongé 453
sphéroïde aplati 453
sphéroïde lenticulaire 453
spin 315
 (marqueur de ~) 557, 558
spin (relaxation de ~) 543
spin abondant 548
spin dilué 548
spin nucléaire 522
 (constitution du noyau et ~) 522t
 (propriétés du ~) 523, 935t
spinorbitale 342, 373
 rotationnelle 461
spins nucléaires (propriétés des ~) 523t
spins parallèles 353
SPM cf. microscopie à balayage de sonde
spontané (processus ~) 94
spontanées (réactions chimiques ~) 214
spontanité (conditions de ~) 113
SQUID 729
Stark (effet) 455, 621
statistique nucléaire 460, 461
Stern, O. 314
Stern (modèle de ~) 862
Stern-Volmer (diagramme de ~) 819
Stern-Volmer (équation de ~) 819
STM cf. microscopie à effet tunnel
stoechiométrique (coefficient ~) 215
stoechiométrique (nombre ~) 214
Stokes (loi de ~) 684, 761, 762
Stokes (rayon de ~) 684, 762
Stokes (rayonnement ~) 446
Stokes-Einstein (équation de ~) 769, 842
structurant (effet ~) (d'un sel) 112, 208
structure blende de zinc 712
structure chlorure de césium 711
structure cristalline des métaux 710t
structure cubique compacte 710
structure de Lewis 3
structure électronique 324
structure fine d'un spectre atomique 356
structure fine des spectres RMN 532
structure fine vibrationnelle 388
structure hexagonale compacte 710
structure hyperfine (en RPE) 555
structure primaire 660
structure quaternaire 660
structure rotationnelle (des spectres de transition électronique) 497
structure secondaire 660
 des protéines 668
structure sel gemme 711
structure sphalérite 712
structure tertiaire 660
structure vibrationnelle 490
sublimation (enthalpie standard de ~) 66t
substance 19
substrat 878
substrat (en adsorption) 885
supercritique (fluide) 32, 138
superfluide (phase ~) 142
supraconducteur 731
 de type I 731
 de type II 731
 haute température 731
surchauffé (liquide) 653
surface (d'énergie de Gibbs de ~) 650
surface d'accessibilité au solvant 405
surface d'énergie électrostatique 405
surface d'énergie potentielle de réaction 372, 852
 attractives 854
 répulsives 854
surface *elpot* 405
surfaces (structure des ~) des solides 885
surfusion 653
sursaturée (vapeur ~) 652
surtension 862
 (limite de faible ~) 863
surtension de cellule 865
susceptibilité(s) magnétique(s) 530, 728, 729t, 938t
 molaire 728, 729t
symétrie
 cylindrique 373
 d'inversion 382
 essentielle 696
 et dégénérescence 295
 impaire 382
 paire 382
synchronisation des modes d'un laser 511
synthèse de Fourier 705
système (thermodynamique) 44
 à un composant indépendant 139
 AX 532
 cristallin 696, 697t
 de Hermann-Mauguin 420
 de Schoenflies 420
 fermé 44
 international (groupes de symétrie) 420
 international d'unités (SI) 10, 11t, 20t
 isolé 44
 ouvert 44
 SI cf. système international d'unités
systèmes couplés 532
SWNT cf. nanotube monoparoï
- T**
- T^3 (loi en ~) 108
T-jump 797
table de caractères 427, 430
 et dégénérescence 431
tableau périodique 2
tautomérie cétone-énol 877
taux
 d'avancement de réaction 210
 de conversion (polypeptide) 616
 de couverture 888
 de cristallinité 666
 de dissociation 217, 222
 de remplissage 710
 de renforcement par effet Overhauser nucléaire 550
Taylor (développement de ~) 462
TDS cf. spectroscopie de désorption thermique, SDT
technique du diaphragme 772
techniques d'ultravide 886
techniques expérimentales de cinétique 783
Teller, E 892
TEM cf. microscopie électronique en transmission
Temkin (isotherme de ~) 893, 894
température(s) 5, 19, 21
 (échelles de ~) 5, 22, 102
 à la surface de la Terre 474
 critique (supraconducteurs) 731
 critique (thermodynamique) 32, 138, 915t
 critique inférieure de miscibilité 183
 critique supérieure de miscibilité 183
 d'ébullition 81t, 138
 d'Einstein 254
 d'inversion 81, 81t, 926t
 de Boyle 31
 de congélation 138
 de Curie 730
 de Debye 254
 de dénaturation (protéines) 155
 de fusion 81t, 138
 de fusion (polymères), T_m 155, 666, 670
 de Krafft 674
 de Néel 730
 de transition (de phase) 105, 136, 106t, 926
 de transition vitreuse 667
 infinie 570, 571
 négative 591
 normale de transition de phase 105, 106t, 926
 rotationnelles 597t, 933t
 thermodynamique 5, 11t
 vibrationnelles 597t, 933t
température-composition (diagramme ~) 179
temps de demi-réaction 792
temps de relaxation 543
 longitudinale 543
 spin-réseau 543
 transverse 543
 transversale apparent 544
 transversale effectif 544
temps de vol 680
 (analyseur par ~) 680
tensioactif 650, 672
 (accumulation de ~) à l'interface 650
tension de cellule 231
 et quotient de réaction 232
tension de cellule et énergie de Gibbs de réaction 231
tension interfaciale 646
tension standard de cellule 232
 variations avec la température 237
tension superficielle 50t, 646, 649, 937t
terme centrifuge d'une fonction d'onde radiale 327
terme électrostatique d'une fonction d'onde radiale 327
terme rotationnel 453
 et déformation centrifuge 456
terme spectral (dans la combinaison de Ritz) 325
terme spectroscopique (atome) 357
terme spectroscopique (molécule) 492
terme vibrationnel 464, 472
terminaison de chaîne (étapes de ~) 814
terminaison par recombinaison mutuelle 814
terrasse 885
tesla (unité) 521
tête de série 640
tétraédrique 3
 (groupe ~) 424
tétraédrique (maille élémentaire) 697
tétraméthylsilane 527
théorème
 d'Al-Kashi 368
 d'équipartition 9, 47, 253, 601
d'indétermination d'Heisenberg 276
de convolution 742
de Koopmans 387
de la valeur moyenne 43
de Nernst 110
du moment cinétique 282
du viriel 306
théorie
 cinétique et propriétés de transport 757
 cinétique moléculaire 8
 de Debye-Hückel 196, 199
 de Debye-Hückel-Onsager 764
 coefficients 764t, 939t
 de Förster 821, 829
 de l'état de transition 843
 de la fonctionnelle de densité 404
 de la liaison de valence 371, 372
 de Marcus 820, 858
 des collisions 801, 832
 des groupes 417, 420
 des orbitales moléculaires 371, 378
 des vitesses absolues 843
 DLVO (théorie ~) 673
 du complexe activé 843
 du lien de valence cf. théorie de la liaison de valence
 FEMO 411
 LV cf. théorie de la liaison de valence
 MO cf. théorie de la liaison de valence
thermique(s)
 (agitation ~) 8, 46
 (analyse ~) 136, 186
 (capacité ~) 55
 (conduction ~) 745
 (conductivité ~) 756, 757, 775
 (équilibre ~) 22
 (longueur d'onde ~) 573
 (neutrons ~) 708
 (vitesses ~) 708
thermochimie 65
thermochimique (équation ~) 68
thermodynamique(s) 44
 (échelle de température ~) 5, 22, 102
 (équation ~) d'état 122
 (équilibre ~)(constante ~) 216
 (force ~) 766
 (limite ~) 581
 statistique 564
thermodynamiques (données)
 pour les composés inorganiques 919t
 pour les composés organiques 918t
 pour les éléments 919t
thermodynamique (la science)
 deuxième principe 94, 101
 premier principe 48
 principe zéro 22
 troisième principe 110
thermogramme 62
thermomètre 22
thermoplastique 665
thermotrope (cristal liquide) 188
TIP cf. paramagnétisme indépendant de la température
Thomson, W. (Lord Kelvin) 80
Thomson (équation de ~) 147
titane (ion ~) (spectre d'absorption) 499
TMS 527
TOF 680
torr 20
Torrucelli 21
TPD cf. désorption à température programmée
toupie asymétrique 452
toupie sphérique 452
toupie symétrique 452
trajectoire 281

- sur une surface d'énergie potentielle 853
- trajectoire réactionnelle 855
- trans-rétinal* 502
- transfert d'électron et effet tunnel 858
- transfert d'électron et énergie de Gibbs d'activation 861
- transfert d'énergie entre molécules fluorescentes 821
- transfert d'énergie par résonance 821
- transfert d'énergie triplet-triplet 816
- transfert de chaîne 814
- transfert de charge (transition de ~) 499
- transfert d'électrons (réaction de ~) 857
- aux électrodes 861
- dans les systèmes homogènes 857
- énergie de Gibbs d'activation 859
- transfert thermique (entropie de ~) 107
- transformation similaire 416
- transformée de Fourier 741
- (techniques à ~) 446, 480, 481
- d'un signal de précession libre 559
- inverse 741
- transition (enthalpie de ~) 65, 66*t*
- transition coopérative 615
- transition d-d 494, 498, 499
- transition $\pi^* \leftarrow n$ 500
- transition $\pi^* \leftarrow \pi$ 500
- transition de phase 105, 136, 150
- (enthalpie de ~) 66*t*, 105
- (entropies standards de ~) 106*t*, 926*t*
- (température de ~) 105, 136
- (température normales de ~) 106*t*, 926
- du premier ordre 150
- du second ordre 150
- transition de transfert de charge 499
- ligand-métal 499
- métal-ligand 499, 819
- transition électronique 339, 489
- convention de notation 360
- transition fondamentale 465
- transition conformationnelle des polypeptides 615
- transition hélice-pelote 615, 830
- transition interdite 339, 447
- transition (métaux de ~) 2, 346
- transition λ 151
- transition ordre-désordre 151
- transition (moment dipolaire de ~) 339, 439, 447, 482, 494
- considérations de symétrie 439
- transition permise 339, 447
- et polarisation des radiations 440
- transition rotationnelle 456
- transition spectroscopique 255
- transition verticale 495
- transition vibronique 494
- transition vitreuse 667
- translation 288
- contribution à la fonction de partition 595
- fonction de partition 595
- fonctions d'onde 288
- niveaux énergétiques 7, 8
- quantification de l'énergie 288
- transmission (coefficient de ~) 845
- transmission (probabilité de ~) 298
- transmittance 491
- transport actif 764
- transport passif 764
- travail 45
- (sortes de ~) 50
- additionnel 50, 113, 118
- autre que d'expansion 50, 118
- d'augmentation d'aire superficielle 50*t*
- d'expansion 49
- d'expansion isotherme 52
- d'expansion isotherme réversible 52
- d'extraction de l'électron 257
- de production de gaz 49, 53
- de sortie de l'électron 257
- électrique 49, 50*t*
- maximum 115
- maximum autre que d'expansion 117
- trempé cryogénique 785
- triclinique (maille élémentaire) 696, 697
- tridiagonal (déterminant ~) 721
- trifluorure de bore 422
- troisième principe de la thermodynamique 110
- tropopause 28
- troposphère 28
- Trouton (règle de ~) 105
- tumbings 473
- tunnel (effet ~) 297, 306, 858
- turbulence 28
- tuyère supersonique 655

U

- u (indice) cf. *ungerade* 382
- ubiquitine (thermogramme de ~) 62
- ultracentrifugation 684
- ultracentrifugeuse 684
- ultravide 886
- ultraviolet (domaine de l'~) 11
- ultraviolet lointain 11, 250
- ultraviolette (catastrophe ~) 252
- ungerade* (symétrie) 382
- uniaxiale (contrainte ~) 717
- uniforme (macromolécule ~) 678
- unimoléculaire (réaction ~) 802
- unité(s) 10, 11*t*
- constitutive 659, 660
- dérivée(s) 12, 12*t*, 760
- formulaire 3
- hors SI 13*t*
- monomère 659, 660
- SI de base 10, 11*t*
- UPS cf. spectroscopie d'émission de photoélectrons par UV
- urée 70

V

- valeur absolue (d'un nombre complexe) 286
- valeur d'une grandeur 23
- valeur moyenne 43
- (théorème de la ~) 43
- valeur moyenne d'un opérateur 274
- valeur moyenne d'une observable 304
- valeur numérique 10, 20
- valeur propre 268, 415
- van der Waals, J.D. 33
- van der Waals (boucles de ~) 35
- van der Waals (coefficients de ~) 33
- van der Waals (équation de ~) 33
- et coefficient de fugacité 130
- et pression interne 123
- van der Waals (force de ~) 631
- van der Waals (interaction de ~) 631
- van der Waals (isothermes de ~) 35, 36
- van der Waals (molécule de ~) 645
- van't Hoff (équation de ~)(équilibre) 223, 891
- van't Hoff (équation de ~)(osmose) 173
- vapeur (composition de la ~) 176
- vaporisation (enthalpie standard de ~) 66, 66*t*, 917*t*, 926*t*
- vaporisation (entropie standard de ~) 105, 926*t*
- variable d'état 19
- variable réduites 36
- variance 139
- variation et changement 47
- variationnel (principe ~) 390
- vecteur(s) 368
- (addition de ~) 368
- (différentiation de ~) 369
- (multiplication de ~) 369
- (soustraction de ~) 368
- vecteur position 280
- vecteur propre 415
- vecteur quantité de mouvement 281
- vecteur résultant 368
- vecteur unitaire 368
- vecteur vitesse 280
- vecteurs (addition et soustraction des) 368
- vent 28, 29
- verre rubis 671
- Verve, E. 673
- vésicule 676
- unilamellaire 676
- vibration 300, 462
- contribution à la fonction de partition moléculaire 598, 599
- et symétrie moléculaire 476
- moléculaire 462
- niveaux énergétique 7, 8
- symétrie d'un mode normal 476
- viriel 31, 609
- viriel (deuxième coefficient du) 606
- viriel osmotique 174
- viscosimètre d'Ostwald 686, 687
- viscosité 686, 745, 756, 758, 776,
- (coefficient de ~) 756, 756*t*, 939*t*
- des gaz 756*t*
- des liquides 758*t*
- dynamique 756
- et coefficient de diffusion 769
- intrinsèque(s) 686, 687*t*, 937*t*
- viscosités de gaz 756*t*
- visible (région du ~) 11
- vision 501
- vitamine C 395
- vitesse
- (constante de ~) 787
- (loi de ~) 787
- (vecteur ~) 280
- angulaire 281
- d'absorption 817, 888, 890, 895
- d'absorption stimulée 504
- d'absorption totale 504
- d'apparition d'un produit 786
- d'effusion 754
- d'émission stimulée 504
- de consommation d'un réactif 786
- de conversion interne 817
- de désorption 890, 895
- de disparition d'un réactif 786
- de fluorescence 817
- de formation 786
- de la lumière 9
- de migration des ions 761, 768
- de migration radiale 684
- de réaction 786
- de réaction (influence de la température sur ~) 799
- de réaction hétérogène 786
- de sédimentation 684
- de transition 503
- la plus probable 750
- moléculaire 8, 9, 26
- moléculaire et pression d'un gaz parfait 746
- moléculaire quadratique moyenne 26
- moyenne 750
- quadratique moyenne 26, 746
- dans un gaz parfait 26, 746
- radiale 366
- relative moyenne 751
- thermique 708
- totale d'absorption 504
- totale d'émission 504
- volumique de réaction 786
- vitesse moléculaires (distribution des ~) 748, 749
- volcan (courbe en ~) 899
- volume 5
- de polarisabilité 625
- exclu 33
- molaire 30
- molaire critique 32
- molaire des gaz parfaits 25
- molaire partiel 157
- von Laue, M. 700
- VSEPR cf. RPECV

W

- Wannier (exciton de ~) 724
- Watson, J. 715
- watt 12*t*
- Watt, J. 51
- Watt (diagramme de ~) 51, 52
- Wilkins, M. 715
- Wien (loi de ~) 284
- Wierl (équation ~) 737

X

- XPS cf. spectroscopie d'émission de photoélectrons par rayons X
- X (rayons ~) 11, 250, 700
- (diffraction des ~) 701
- X (fluorescence ~) 886
- xanthophylle 502
- xénon (lampe à décharge au ~) 479

Y

- Young (module de ~) 718

Z

- Zeeman (effet ~) 365
- normal 365
- zéolithes 902
- zêta (potentiel ~) 673
- Zewail, A.H. 847
- Zimm-Bragg (modèle ~) 616
- zinc (blende de ~) 712
- zone dépressionnaire 29

Données générales et constantes fondamentales

Grandeur	Symbole	Valeur	Puissance de dix	Unités
Vitesse de la lumière dans le vide	c	2,997 925 58*	10^8	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Charge statique élémentaire	e	1,602 176	10^{-19}	C
Constante de Faraday	$F = N_A e$	9,648 53	10^4	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	1,380 65	10^{-23}	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante des gaz	$R = N_A k$	8,314 47		$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
		8,314 47	10^{-2}	$\text{dm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
		8,205 74	10^{-2}	$\text{dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
		6,236 37	10	$\text{dm}^3 \cdot \text{Torr} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de Planck	h $\hbar = h/2\pi$	6,626 08	10^{-34}	$\text{J} \cdot \text{s}$
		1,054 57	10^{-34}	$\text{J} \cdot \text{s}$
Constante d'Avogadro	N_A	6,022 14	10^{23}	mol^{-1}
Constante de masse atomique	m_u	1,660 54	10^{-27}	kg
Masse				
électron	m_e	9,109 38	10^{-31}	kg
proton	m_p	1,672 62	10^{-27}	kg
neutron	m_n	1,674 93	10^{-27}	kg
Permittivité du vide	$\epsilon_0 = 1/c^2 \mu_0$	8,854 19	10^{-12}	$\text{J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$
Magnéton				
Bohr	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	9,274 01	10^{-24}	$\text{J} \cdot \text{T}^{-1}$
nucléaire	$\mu_N = e\hbar/2m_p$	5,050 78	10^{-27}	$\text{J} \cdot \text{T}^{-1}$
valeur g	g_e	2,002 32		
Rayon de Bohr	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	5,291 77	10^{-11}	m
Constante de structure fine	$\alpha = \mu_0 e^2 c / 2h$ α^{-1}	7,297 35	10^{-3}	
		1,370 36	10^{-2}	
Seconde constante de rayonnement	$c^2 = hc/k$	1,438 78	10^{-2}	$\text{m} \cdot \text{K}$
Constante de Stefan-Boltzmann	$\sigma = 2\pi^5 k^4 / 15 h^3 c^2$	5,670 51	10^{-8}	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$
Constante de Rydberg	$R = m_e e^4 / 8 h^3 c \epsilon_0^2$	1,097 37	10^5	cm^{-1}
Accélération normale due à la pesanteur	g	9,806 65*		$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
Constante (newtonienne) de la gravitation	G	6,673	10^{-11}	$\text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$

* Valeur exacte.

L'alphabet grec

A, α	alpha	H, η	êta	N, ν	nu	Y, υ	upsilon
B, β	bêta	Θ, θ	thêta	Ξ, ξ	xi (ou ksi)	Φ, ϕ	phi
Γ, γ	gamma	I, ι	iota	Π, π	pi	X, χ	chi
Δ, δ	delta	K, κ	kappa	P, ρ	rhô	Ψ, ψ	psi
E, ϵ	epsilon	Λ, λ	lambda	Σ, σ	sigma	Ω, ω	oméga
Z, ζ	zêta	M, μ	mu	T, τ	tau		

Atkins | De Paula

Chimie Physique

Une nouvelle édition rénovée et accomplie de l'ouvrage de référence de la chimie physique

Cette 4^e édition du traité de *Chimie physique (Atkins' physical chemistry)* de Peter Atkins et de Julio de Paula, incorpore les remaniements et les nouveautés de la 9^e édition en langue anglaise.

Chimie physique de Atkins est un ouvrage fondamental qui, depuis sa première édition en 1978, a exercé une influence prépondérante sur le développement et l'enseignement de la chimie physique dans le monde. Par une présentation originale fondée, d'une part, sur l'explication raisonnée des phénomènes physiques de la matière, et, d'autre part, sur les liens qui mettent la chimie physique en amont des autres disciplines plus spécialisées de la chimie, de la biochimie, des sciences de l'environnement, etc, l'œuvre de Peter Atkins et de Julio de Paula s'est avérée essentielle au cours de ces dernières années comme ouvrage d'accompagnement des cours de chimie et comme traité général donnant à tous les scientifiques une vue complète et précise de la chimie physique, science ardue mais primordiale.

La nouvelle organisation de la 4^e édition

Dans cette nouvelle édition, on peut signaler en particulier une réduction du nombre de chapitres traitant de la thermodynamique classique et l'existence d'un nouveau chapitre intitulé « Catalyse ». Un progrès important réside dans l'incorporation de textes intercalaires, très clairs,

- Des exercices interactifs à réaliser avec le site <http://global.oup.com/uk/orc/chemistry/pchem9e/>
- Liste de points clés en tête de section
- De nombreux exemples d'application
- Séries d'exercices et de problèmes avec leurs solutions
- Rappels de physique, chimie et mathématiques

intitulés « Bases mathématiques » qui s'avèreront particulièrement utiles aux étudiants pour bien comprendre le développement des équations. Les auteurs sont conscients qu'une bonne connaissance des outils mathématiques permet d'éviter bien des difficultés. On retrouve dans ces « Bases mathématiques » remarquables l'esprit de concision et de synthèse qui caractérise les auteurs.

Le niveau mathématique requis pour les étudiants est normalement celui des premières années universitaires.

Les atouts de cette édition

Dans la 4^e édition, les points clés des différents développements sont présentés en tête de section. Les précieuses séries d'exercices et de problèmes, et leurs solutions qui se trouvent à la fin de l'ouvrage, constituent un apport essentiel pour les étudiants. Les rappels de physique sont présentés dans le chapitre « Fondamentaux » au début de l'ouvrage avec un rappel des notions fondamentales de la chimie.

Comme toujours, les auteurs ont le souci d'adopter un vocabulaire rigoureux, fondé sur les recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC).

Traduction de la 9^e édition anglaise

Jean Toullec, directeur de recherche honoraire au CNRS, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, est président de la commission spécialisée de terminologie et de néologie de la chimie et des matériaux (CSTN chimie et matériaux) qui s'inscrit dans le dispositif d'enrichissement de la langue française. Il est l'un des coauteurs de *Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique*, la traduction française officielle du *Green Book* de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC).

Monique Mottet, ingénieur chimiste, est la traductrice de plusieurs ouvrages de chimie parus aux éditions De Boeck Supérieur. Elle est l'un des coauteurs de *Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique*, la traduction française officielle du *Green Book* de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC).

ISBN : 978-2-8041-6651-9



9 782804 166519

ATKINSCHIPHY



de boeck

www.deboeck.com