

Les cours de Paul Arnaud

Chimie générale

Les cours de Paul Arnaud

Chimie générale

9^e édition

Béatrice George

Maître de conférences à l'université de Lorraine

Fabrice Mutelet

Maître de conférences à l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy

Isabelle Ziegler-Devin

Maître de conférences à l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy

Avec la collaboration de

Françoise Rouquérol

Professeure émérite de l'université d'Aix-Marseille

Gilberte Chambaud

Professeure émérite de l'université de Marne-la-Vallée

Roland Lissillour

Professeur honoraire de l'université Rennes 1

Abdou Boucekkine

Professeur émérite de l'université Rennes 1

Renaud Bouchet

Professeur à l'INPG de Grenoble

Florence Boulc'h

Maître de conférences à l'université d'Aix-Marseille

Virginie Hornebecq

Maître de conférences à l'université d'Aix-Marseille

DUNOD

Illustration de couverture : © 2009 mtr/Shutterstock

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage. Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>	<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
	

© Dunod, 1988, 1991, 1993, 1998, 2001, 2007, 2013, 2016, 2023

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-084403-6

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Avant-propos de Paul Arnaud

Le livre, mode d'emploi

Il y a plusieurs façons d'utiliser l'outil qu'est un livre d'enseignement.

Peut-être allez-vous le lire méthodiquement, pour apprendre une partie, ou la totalité, de ce qu'il contient. Mais peut-être aussi y chercherez-vous seulement une aide occasionnelle sur des points particuliers, par exemple en complément d'un enseignement oral. Enfin, il vous arrivera certainement d'y rechercher un renseignement ponctuel sur un point précis.

1 Conseils à ceux qui voudront apprendre

Qu'il s'agisse de l'ensemble du livre ou de quelques chapitres, la principale erreur à éviter est de commencer la lecture par la première ligne qui se présente et de la poursuivre méthodiquement jusqu'à la dernière, en ne prêtant attention qu'à ce que l'on est en train de lire (comme on regarderait défiler un paysage par la fenêtre d'un train).

Ce livre ouvre un grand nombre de sujets. Il présente beaucoup de faits, de notions, de lois... Vous ne pourrez acquérir cet ensemble de connaissances, les faire vôtres et les fixer dans votre mémoire, que si vous faites l'effort indispensable de les organiser, de les structurer, de les relier les unes aux autres. Il ne faut pas vous contenter d'accumuler des connaissances fragmentaires dans des tiroirs indépendants.

Le texte que vous trouverez un peu plus loin (Introduction à la chimie) indique l'objectif final qui est visé, la progression qui sera utilisée pour y parvenir, et les étapes qui la jalonnent. Vous pourrez donc savoir dès le départ où vous aboutirez et par quel chemin il vous est proposé d'y aller. Les textes qui introduisent les chapitres vous aideront aussi à vous orienter.

J'espère que vous sentirez effectivement, au long des chapitres, la présence d'un fil conducteur et l'existence de tout un tissu de relations entre les sujets traités. Mais il dépend beaucoup de vous, et de votre façon de travailler avec ce livre, que vous arriviez à construire pour votre propre compte des connaissances solides, parce que bien organisées, et à leur donner du sens. Personne ne peut le faire à votre place.

Comment faire ?

Quand on projette de visiter un pays inconnu, on se procure un guide et on commence par repérer les régions et leurs caractères particuliers, l'emplacement des villes importantes, les grandes lignes de communication, à l'intérieur du pays et avec les pays voisins. Ensuite seulement, on entreprend une lecture plus méthodique, pour se documenter en détail.

Commencez par faire de même. Après avoir lu la présentation générale du contenu, examinez attentivement la table des matières, puis prenez le temps de feuilleter le livre. Repérez les parties qui le composent, leur importance relative ; lisez quelques passages. À ce stade, ne cherchez pas nécessairement à comprendre mais seulement à vous orienter, à vous familiariser avec le décor, à établir déjà un début de relation personnelle avec l'outil que vous avez en mains, et son contenu. Attachez-vous à voir l'organisation et les structures, plutôt que des faits particuliers.

Le même type d'approche globale sera à renouveler ensuite, pour chaque chapitre abordé. Jetez d'abord un coup d'œil général. Efforcez-vous de le situer par rapport à l'ensemble ; le texte introductif vous y aidera, ne manquez pas de le lire. Repérez aussi les principaux sous-titres, les mots nouveaux écrits en caractères gras¹.

Enfin, vérifiez, en vous reportant aux indications fournies au début de chaque chapitre, que vous possédez bien les connaissances préalables nécessaires. Sinon, vous risquez d'avoir l'impression, démoralisante, de ne pas comprendre. Si besoin en est, faites les retours en arrière qui s'imposeraient.

Voilà pour la préparation au travail. Comment, ensuite, travailler dans un livre ?

Efforcez-vous de rester en permanence en éveil et actif(ve), et de ne pas recevoir passivement les informations. La démarche essentielle est double : chercher les relations qui peuvent exister entre les informations qu'on apprend et celles qu'on connaît déjà (comme on ajoute des mailles à ce qui a déjà été tricoté).

Utilisez effectivement les renvois² qui sont insérés dans le texte. Ce n'est pas une perte de temps de s'y reporter, même si on pense savoir ce dont il s'agit.

Prenez des notes, car ce n'est pas seulement au cours qu'on doit en prendre. Faites vous-même, des résumés. Le meilleur aide-mémoire est celui que vous fabriquez vous-même, pour vous-même.

Annotez votre livre : soulignez, encadrez, portez en marge des remarques ou des renvois. Un livre est un outil de travail personnel ; n'ayez pas peur de le marquer de votre empreinte personnelle.

Très utile aussi est la fabrication de fiches, pour regrouper sur un même sujet des informations disséminées, avec des renvois entre les fiches concernant des sujets corrélés. Cette pratique est particulièrement recommandable si vous avez plusieurs sources d'information (cours oral, autres livres).

Si vous ne comprenez pas, ne dites pas trop vite « je verrai plus tard ». Lisez d'abord un ou deux paragraphes de plus ; ils contiennent peut-être l'explication qui vous manquait. Si ce n'est pas le cas, recommencez attentivement et patiemment votre lecture, plusieurs fois si nécessaire, à partir du dernier paragraphe que vous pensez avoir bien compris. La compréhension dépend parfois d'un seul mot, auquel on n'a pas d'abord prêté attention. S'il y a des renvois à d'autres parties du texte, ne manquez pas de vous y reporter. Enfin, si la difficulté persiste, faites une marque dans la marge pour y revenir plus tard, après avoir éventuellement cherché ou demandé des explications complémentaires. Ne faites jamais une impasse définitive.

1. Les mots écrits en caractère gras seront repris dans l'index et renverront au chapitre où ils ont été définis.

2. Les renvois sont signalés entre crochets. [1.2.1] signifie par exemple : voir la section 2.1 du chapitre 1.

Questions dans le texte

Elles visent à vous rendre, ou vous garder, actif(ve), et font partie intégrante du texte. Y répondre, ou au moins essayer d'y répondre, n'est donc pas facultatif. Ne les sautez pas ; il arrivera qu'elles contiennent, ou vous fassent découvrir, une information nécessaire pour la suite.

Mots clés

Leur liste, à la fin de chaque chapitre, est celle des principales notions ou définitions qui ont été présentées. Il vous sera utile de vous demander, à propos de chacun d'eux, si vous voyez très clairement ce dont il s'agit et si vous seriez capable de formuler (par écrit) une phrase simple, claire, précise (et exacte !) sur le sujet. Ces mots clés devront être présents dans le résumé que vous ferez pour votre usage personnel.

Savoirs et savoir-faire

Les objectifs que vous devrez réellement atteindre dépendent de la situation dans laquelle vous vous trouvez (par exemple : passer tel examen, ou tel concours). Vous devrez vous informer à ce propos auprès de vos enseignants, ou en prenant connaissance des épreuves de sessions antérieures. Les objectifs indiqués ici définissent de façon assez générale les capacités minimales que l'on devrait atteindre à ce niveau d'étude de la chimie. Ils vous permettront de savoir à quoi, et sous quelle forme, peuvent servir les connaissances acquises.

Exercices en fin de chapitre

Ils vous donneront la possibilité de vérifier, d'appliquer ou d'approfondir vos connaissances à propos des principales notions du chapitre, et plus particulièrement celles qui sont nécessaires pour la suite de la progression. Ne négligez pas cette occasion de vous auto-évaluer et de mieux assurer ce que vous aurez appris.

Qu'il s'agisse des questions ou des exercices, ne vous reportez pas trop vite aux réponses fournies. Cherchez, réfléchissez, et ne donnez pas votre langue au chat trop rapidement. Cette activité de réflexion est une des formes de travail les plus efficaces. Même si vous ne trouvez pas, il est important d'avoir (réellement) cherché.

Enfin, prenez l'habitude d'évaluer la vraisemblance des résultats numériques auxquels vous parvenez ; leur ordre de grandeur est-il raisonnable ?

2 Conseils à ceux qui chercheront un renseignement

Le premier problème est de trouver le renseignement cherché. La table des matières peut vous y aider, s'il s'agit d'un sujet suffisamment vaste pour y être mentionné explicitement. L'index alphabétique permet une recherche beaucoup plus fine ; en principe, tous les points abordés, même brièvement, y figurent.

Avant-propos de Paul Arnaud

Le second problème est de comprendre l'information donnée par un paragraphe détaché de son contexte. En cas de difficulté (par exemple, présence de mots dont vous ne connaissez pas le sens), faites une lecture rapide à partir de ce début du chapitre et, éventuellement, remontez encore davantage en utilisant la liste des connaissances préalables requises, figurant au début de tous les chapitres. Vous pourrez également chercher à nouveau dans l'index alphabétique ces mots qui vous poseraient un problème.

J'espère que ce livre, et ces quelques conseils, vous permettront de travailler utilement, de rentabiliser vos efforts et d'acquérir des bases solides en chimie. Vos enseignants sont évidemment les mieux placés pour vous apporter l'aide personnelle qui pourrait vous être nécessaire. Les discussions avec des camarades peuvent aussi être très utiles et enrichissantes.

*À Thierry, Raphaël et Yannick
À mes petits-enfants*



Paul Arnaud

Avant-propos de la 9^e édition

Cette neuvième édition du livre *Chimie physique* de la série des cours de Paul Arnaud s'inscrit dans la continuité de la huitième édition. Nos efforts se sont portés tout particulièrement sur certains chapitres qui ont été entièrement revus et qui abordent des thématiques généralement mal accueillies ou appréhendées par les étudiants comme la thermodynamique chimique, la cinétique, les équilibres en solution aqueuse... L'ouvrage s'adresse aux étudiants des premières années d'études supérieures (L1/L2, PASS/LAS, classes préparatoires, BUT...).

Cet ouvrage permet avant tout d'approfondir des notions qui auraient pu être abordées superficiellement. Une bonne compréhension du cours peut être vérifiée au travers de la réalisation des exercices proposés. Enfin, nous avons conservé le mode d'entraînement par QCM introduit dans la 8^e édition car il répond aux exigences de certains concours.

Nous souhaitons que cette nouvelle édition réponde aux attentes tant des étudiants que des enseignants. N'hésitez pas à nous adresser vos remarques ou suggestions permettant d'améliorer cet ouvrage.

Béatrice George

beatrice.george@univ-lorraine.fr

Fabrice Mutelet

fabrice.mutelet@univ-lorraine.fr

Isabelle Ziegler-Devin

isabelle.ziegler@univ-lorraine.fr

Françoise Rouquérol

francoise.rouquerol@univ-amu.fr

Gilberte Chambaud

gilberte.chambaud@u-pem.fr

Roland Lissillour

roland.lissillour@wanadoo.fr

Abdou Boucekkine

abdou.boucekkine@univ-rennes1.fr

Renaud Bouchet

renaud.bouchet@lepmi.grenoble-inp.fr

Florence Boulc'h

florence.boulch@univ-amu.fr

Virginie Hornebecq

virginie.hornebecq@univ-amu.fr

Table des matières

Avant-propos de Paul Arnaud : Le livre, mode d'emploi	V
Avant-propos de la 9 ^e édition	IX
Introduction à la chimie	1
1 Atome et élément : premiers modèles de l'atome	9
1 Naissance de la théorie atomique moderne	10
2 Découverte des particules fondamentales	13
3 Masses atomiques	21
Testez-vous	25
Entraînez-vous	26
Réponses aux QCM	28
2 Structure du noyau atomique	29
1 Radioactivité naturelle	30
2 Radioactivité artificielle	33
3 Origine de la radioactivité	36
4 Énergie nucléaire	38
Testez-vous	44
Entraînez-vous	45
Réponses aux QCM	45
3 Organisation des électrons dans les atomes	46
1 Échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement. Spectroscopie	47
2 Atome d'hydrogène. Faits expérimentaux	50
3 Quantification et dualité onde-particule	51
4 Modèle de l'atome de Bohr	52
5 Modèle quantique	54
6 Équation de Schrödinger	57
7 Les quatre nombres quantiques	64

8	La fonction polyélectronique	65
9	Niveaux d'énergie	65
10	Configuration électronique	68
11	Niveaux d'énergie dans les atomes	73
	Testez-vous	74
	Entraînez-vous	76
	Réponses aux QCM	78
4	Classification périodique des éléments	79
1	Origines de la classification périodique des éléments	80
2	Classification périodique moderne	82
3	Classification périodique et configuration électronique	85
4	Classification périodique et formation des ions	88
5	Classification périodique et rayons atomiques	97
	Testez-vous	103
	Entraînez-vous	104
	Réponses à QCM	106
5	La liaison chimique : du modèle de Lewis au modèle quantique	108
1	Liaison entre deux atomes	109
2	Modèle de Lewis de la covalence	111
3	Orbitales atomiques hybridées	121
4	Modèle quantique des orbitales moléculaires	127
	Testez-vous	145
	Entraînez-vous	146
	Réponses à QCM	149
6	Géométrie des molécules	151
1	Géométrie moléculaire	152
2	Modèle VSEPR	154
3	Stéréoisomérisation	159
4	Visualiser les molécules	161
	Testez-vous	162
	Entraînez-vous	163
	Réponses aux QCM	165

7	Moment dipolaire – Magnétisme – Forces intermoléculaires	166
	1 Moment électrique moléculaire	167
	2 Magnétisme moléculaire	172
	3 Interactions de faible énergie	173
	Testez-vous	182
	Entraînez-vous	184
	Réponses aux QCM	185
8	États de la matière	187
	1 Introduction aux différents états de la matière	188
	2 Notion de quantité de matière	190
	3 État gazeux	193
	4 État liquide	204
	5 États solides	207
	Testez-vous	211
	Entraînez-vous	212
	Réponses aux QCM	214
9	Structure des cristaux	216
	1 Structure du cristal parfait	217
	2 Cristaux réels	240
	3 Détermination expérimentale des structures cristallines	241
	4 Relations entre la structure des cristaux et leurs propriétés physiques : exemple du diamant et du graphite	244
	Testez-vous	246
	Entraînez-vous	247
	Réponses aux QCM	248
10	Matière et énergie : introduction à la thermodynamique	249
	1 Notions de système et d'environnement	250
	2 Échange de matière et d'énergie entre un système et son environnement	250

3	États d'équilibre d'un système	251
4	Transformations d'un système	254
5	État stationnaire	256
6	Notion thermodynamique de phase	257
	Testez-vous	258
	Entraînez-vous	259
	Réponses aux QCM	259
11	Conservation de l'énergie – Premier principe de la thermodynamique	260
1	Conservation de l'énergie	261
2	Transfert d'énergie entre un système et son environnement	262
3	Expression, à l'aide de fonctions d'état, de la chaleur échangée par un système qui se transforme	270
	Testez-vous	272
	Entraînez-vous	273
	Réponses aux QCM	274
12	Prévision du sens des transformations spontanées	275
1	Transformations spontanées et non spontanées	276
2	Bilan des grandeurs extensives	280
3	Facteurs de l'énergie	280
4	Notion d'entropie	281
5	Enthalpie libre	283
	Testez-vous	287
	Entraînez-vous	288
	Réponses aux QCM	289
13	Caractérisation thermodynamique de la matière	290
1	Corps purs	290
2	Mélanges et solutions	296
	Testez-vous	304
	Entraînez-vous	306
	Réponses aux QCM	306

14	Changements d'état physique de la matière – Diagramme de phases	307
1	Changements d'état des corps purs	307
2	Équilibres diphasés	311
3	Diagramme de phases des espèces chimiques pures	318
4	Diagramme de phases des solutions diluées d'un soluté non volatil	324
5	Pression osmotique	327
	Testez-vous	329
	Entraînez-vous	331
	Réponses aux QCM	333
15	Approche quantitative des transformations chimiques : avancement de réaction	334
1	Approche qualitative	335
2	Approche quantitative	337
3	Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé	344
	Testez-vous	352
	Entraînez-vous	354
	Réponses aux QCM	355
16	Application des principes de la thermodynamique aux transformations chimiques	357
1	Application du premier principe de la thermodynamique	357
2	Évaluation indirecte d'énergies de transformation	372
3	Application du second principe de la thermodynamique	376
	Testez-vous	377
	Entraînez-vous	379
	Réponses aux QCM	380
17	Lois générales des équilibres chimiques	382
1	État d'équilibre chimique	382
2	Critère d'évolution spontanée d'un système chimique	384

3	Variation de l'enthalpie libre d'un système réagissant de façon isobare et monotherme, en fonction de l'avancement de réaction ξ	387
4	Loi des équilibres chimiques (loi d'action des masses) : constante (thermodynamique) d'équilibre	388
5	Déplacement des équilibres chimiques : principe de Le Chatelier	391
6	Règle des phases	399
	Testez-vous	401
	Entraînez-vous	403
	Réponses aux QCM	404
18	Réactions acidobasiques en solution aqueuse	406
1	Acides et bases	407
2	Détermination des concentrations molaires des constituants d'une solution acidobasique aqueuse	417
	Testez-vous	436
	Entraînez-vous	437
	Réponses aux QCM	439
19	Dissolution, équilibres de précipitation et de complexation en solution aqueuse	440
1	Dissolution des espèces chimiques dans l'eau	441
2	Limite de solubilité : équilibre de précipitation	448
3	Équilibres de complexation	456
	Testez-vous	466
	Entraînez-vous	468
	Réponses aux QCM	469
20	Réactions électrochimiques et réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse	471
1	Oxydants et réducteurs : rappels	472
2	Réaction électrochimique	481
3	Cellules électrochimiques	486
4	Applications	499

Testez-vous	510
Entraînez-vous	512
Réponses aux QCM	514
21 Introduction à la thermodynamique appliquée aux organismes vivants	515
1 Spécificité des organismes vivants	515
2 Rôle central de l'adénosine triphosphate dans les échanges d'énergie	521
3 Conclusion	523
Testez-vous	523
Entraînez-vous	524
Réponses aux QCM	525
22 Cinétique chimique : Réacteurs et mesure de la vitesse - Lois de vitesse	527
1 Introduction : objet et intérêt de la cinétique chimique	528
2 Les réacteurs de laboratoire	530
3 Mesure de la vitesse d'une réaction	534
4 Loi de vitesse courante d'une réaction	541
5 Cas particulier des désintégrations radioactives	550
Testez-vous	555
Entraînez-vous	557
Réponses aux QCM	558
23 Mécanismes réactionnels	559
1 Réactions simples et réactions complexes	560
2 Réactions élémentaires	560
3 Théorie des collisions	563
4 Les réactions complexes et leurs mécanismes réactionnels	567
5 Activation thermique	574
6 Activation photochimique	578
7 Catalyse	579
Testez-vous	586
Entraînez-vous	588
Réponses aux QCM	589

Table des matières

Conclusion	591
Réponses aux questions	593
Solutions des exercices	605
Annexes	631
Index	645

Introduction à la chimie

1 La chimie : transformation et réaction

La chimie s'attache à décrire, expliquer et prévoir les transformations de la matière qui peuvent s'observer lorsque des substances différentes sont en présence et qu'il se produit entre elles une réaction.

Si on plonge un clou en fer dans une solution d'acide chlorhydrique, il disparaît peu à peu, pendant que se dégagent de la solution des bulles d'un gaz qui est du dihydrogène. Il se forme par ailleurs, dans la solution, du chlorure de fer que l'on peut récupérer sous la forme de cristaux en évaporant l'eau. La nature de la matière a été modifiée : des substances ont disparu (le fer, l'acide chlorhydrique) et d'autres, qui n'existaient pas au début (le dihydrogène, le chlorure de fer), sont apparues. La transformation est de nature *chimique* ; il y a eu *réaction*.

Toutes les transformations observables dans ces conditions ne sont pas des réactions chimiques. Lorsqu'on dissout du sucre dans l'eau il y a « disparition » du solide mais la nature des substances en présence n'est pas modifiée. L'évaporation de l'eau permet de récupérer ce sucre ; il s'agit d'une transformation *physique* (passage de l'état solide à l'état dissous).

Toutefois tout ne réagit pas avec tout. Ainsi, le cuivre, qui est pourtant comme le fer un métal, ne réagit pas avec l'acide chlorhydrique. Le vinaigre et l'huile de la vinaigrette, apparemment, ne changent pas de nature au contact l'un de l'autre, alors que le même vinaigre produit visiblement une réaction, avec dégagement d'un gaz, au contact d'un morceau de calcaire.

D'autre part, certaines réactions possibles ne se produisent que dans des conditions (de température, de concentration, de catalyse...) bien déterminées. Ainsi le fer ne rouille pas dans l'air sec mais il rouille dans l'air humide (alors qu'*a priori* il ne s'agit pas d'une réaction avec l'eau, mais avec le dioxygène de l'air).

Un carburant et le dioxygène de l'air sont sans action apparente l'un sur l'autre, mais une combustion explosive se déclenche brutalement si une étincelle jaillit dans le mélange gazeux carburant-air (moteurs à allumage commandé) ou encore si ce mélange est fortement comprimé (moteurs diesel). Par ailleurs, la même réaction de combustion, chimiquement parlant, peut avoir lieu sans prendre l'allure d'une explosion, dans le « brûleur » d'une chaudière fonctionnant au fioul, ou encore, sans flamme, dans un appareil de chauffage « à catalyse ».

L'alcool ordinaire, chauffé, peut se transformer en éthylène et eau, mais seulement si on y a ajouté un peu d'acide sulfurique, retrouvé cependant intact à la fin de la réaction (on dit qu'il a joué le rôle de « catalyseur »).

2 Comprendre les réactions chimiques

Ces divers exemples montrent que la question de savoir si une réaction entre des substances données aura lieu ou non n'a pas toujours une réponse par « oui ou non » ; souvent la réponse est « cela dépend »...

Enfin, des réactions qui pourraient *a priori* donner plusieurs substances nouvelles n'en donnent qu'une. Ainsi, il existe plusieurs composés de l'oxygène et de l'hydrogène dont : l'eau (de formule H_2O) et le peroxyde d'hydrogène (appelé aussi « eau oxygénée », de formule H_2O_2), mais la réaction directe du dioxygène O_2 et du dihydrogène H_2 ne donne que l'eau (le peroxyde d'hydrogène doit être préparé autrement).

Il y a donc beaucoup de phénomènes à expliquer et à comprendre à propos des transformations de la matière dans les réactions chimiques :

- pourquoi, lorsque deux substances sont mises en contact, n'y a-t-il pas *toujours* une réaction ?
- pourquoi une réaction donne-t-elle un résultat *plutôt qu'un autre* ?
- pourquoi certaines réactions sont-elles *lentes* et d'autres *rapides* ?
- pourquoi certaines réactions sont-elles *spontanées*, alors que d'autres doivent être *amorçées* (« allumage » des combustions) ? etc.

En outre, la chimie, comme toute science, cherche aussi, au-delà de la description et de l'explication des faits, à prévoir :

- telle réaction est-elle *possible* dans telles conditions, et qu'en résultera-t-il ?
- quelles conditions permettraient-elles de la réaliser avec la plus grande vitesse, et le meilleur *rendement* ?
- quelles seraient les conditions capables *d'empêcher*, ou de ralentir, une réaction nuisible ? (prévention de la corrosion des métaux ou de l'altération de produits alimentaires, par exemple).

Pour résumer, la chimie a pour objectif de comprendre la réactivité, c'est-à-dire l'aptitude des corps à réagir et leur comportement au cours des réactions, afin de pouvoir agir et orienter les réactions. On peut alors se poser les questions suivantes :

- quand une réaction chimique est-elle possible ?
- que faut-il faire pour qu'une réaction chimique soit effective ?
- comment orienter une réaction chimique vers un produit donné ?

3 La place de la chimie

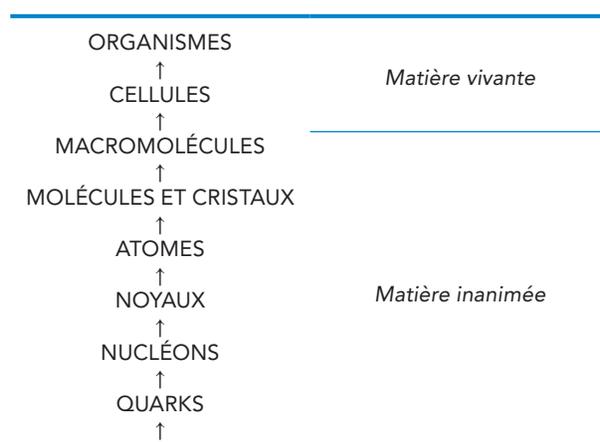
Le mot « chimie » désigne à la fois une science et une industrie. Par ces deux aspects elle est fortement impliquée dans les grands défis de la société et elle y intervient de multiples façons :

a) Comme science, elle contribue largement à notre connaissance et à notre compréhension des mécanismes et des lois de la nature. Laissant à la physique la structure des noyaux des atomes, la chimie s'intéresse à l'organisation des atomes entre eux et des molécules entre elles. Elle intervient sur l'évolution et sur les propriétés de ces édifices. Elle possède un fort pouvoir

explicatif du réel, s'étendant à de nombreux domaines (biologie, médecine, écologie, énergie, géologie, minéralogie...), y compris celui du vivant ; la croissance d'une plante ou le fonctionnement du cerveau, par exemple, relèvent essentiellement de processus chimiques.

Tableau I.1 Place de la chimie dans les niveaux d'organisation de la matière.

Outre son domaine propre, elle intervient de manière essentielle dans le fonctionnement des systèmes vivants.



b) Par ses réalisations concrètes académiques et industrielles, fruits de sa créativité et de celle des chimistes, la chimie est devenue une composante omniprésente de notre vie quotidienne et un élément majeur de l'activité économique dans les pays développés. Les tableaux I.2 et I.3 donnent une idée de l'importance que la chimie a prise dans nos sociétés modernes.

Tableau I.2 Principaux domaines d'application de la chimie.

À travers ses innombrables applications, la chimie nous habille, nous abrite dans nos maisons, nous protège, nous soigne, nous nettoie et nous embellit, nous nourrit, nous transporte, colore et égaye notre environnement, nous permet de communiquer...

Même si certaines de ses applications peuvent entraîner des nuisances, peut-on envisager de s'en passer ?

Santé, médecine	Médicaments – Anesthésiques – Contraceptifs – Cosmétiques – Outils de diagnostic
Matériaux	Métaux et alliages – Céramiques – Matières plastiques – Matériaux composites – Fibres textiles synthétiques – Élastomères (caoutchoucs) – Papiers et cartons – Nanomatériaux – Matériaux bio-inspirés
Agriculture	Produits phytosanitaires : insecticides, pesticides, fongicides – Engrais
Transports, énergie	Carburants, fioul, mazout, gaz, hydrogène, solaire, éolien, bioressources, piles et batteries
Divers	Savons et détergents (lessives, shampoings...) – Peintures et vernis – Colles et adhésifs – Colorants et pigments colorés – Explosifs – Parfums – Encre – Écrans à cristaux liquides – « Airbag » – Photographie – Ciments – Adsorbants, recyclage (cycle de vie), etc.

Tableau I.3 L'industrie chimique française en quelques chiffres (2019).

Principaux produits chimiques industriels	Oléfines, aromatiques, polyéthylène, chlorochimie, fertilisants, résines acryliques, thiochimie, peintures, encres, colles, détergents, parfums et cosmétiques, pharmacie
Chiffre d'affaires	75 milliards (6 ^e rang mondial, 2 ^e Europe)
Solde positif de la balance commerciale	5 milliards
Emplois	160 000 salariés
Une réalisation	Diminution de 63 % d'émission des gaz à effet de serre depuis 1990

c) Par son rôle dans la société, car la chimie doit faire face à tous les défis qu'affronte le monde actuel. Il serait vain de nier que le public a parfois une image assez négative de la chimie qu'il associe à toxicité, pollution et nuisances diverses. Les expressions « produit chimique » ou « molécule chimique » ont généralement une connotation péjorative. La vue fréquente sur des camions-citernes de l'indication « matière dangereuse » et aussi malheureusement les rares, mais spectaculaires, accidents survenant au voisinage de sites industriels ne peuvent il est vrai que renforcer cette opinion.

Il est pourtant vrai que la chimie n'a pas le monopole des substances toxiques. La nature en recèle d'innombrables (l'essence de fraise en contient une bonne centaine... sans parler des champignons vénéneux ou des venins, ou encore de l'amiante qui est cancérigène) et il est naïf d'opposer la nature et ce qui en vient, qui serait par principe « bon » et la chimie qui ne fournirait que des substances nuisibles et toxiques. Lorsque la chimie reproduit par synthèse une molécule naturelle (pénicilline, vanilline) celle-ci est strictement identique à l'originale et possède exactement les mêmes propriétés. En fait la toxicité est d'abord une question de dose (l'ingestion de 500 g de sel ordinaire est mortelle !). Plus généralement un grand nombre de médicaments sont bénéfiques lorsqu'ils sont administrés à la bonne dose et à bon escient mais ils peuvent devenir toxiques lorsqu'on s'en écarte. La chimie qui a permis de les synthétiser est-elle bonne ou mauvaise ? La chimie, en tant que science, n'est évidemment ni bonne, ni mauvaise. Ce qu'en font les hommes est une autre question et il ne serait pas honnête de l'en rendre responsable (rend-on les voitures responsables des accidents de la route et accuse-t-on la physique d'avoir conduit à l'invention de la bombe atomique ?).

Il n'est pas inéluctable que l'activité chimique industrielle soit polluante et la chimie elle-même peut fournir la solution du problème. Par son activité créatrice la chimie est au cœur des solutions nécessaires pour répondre aux grands défis de la société à l'horizon 2020 et au-delà :

- pour la santé et le confort ;
- pour la protection de l'environnement ;
- pour assurer la transition énergétique.

C'est la chimie qui est redevable, non seulement des progrès dans le domaine des médicaments et des diagnostics, mais aussi de la majeure partie de l'environnement confortable, pratique et hygiénique dans lequel nous vivons : matériaux composites qui améliorent les

performances des voitures, des avions et aussi des raquettes de tennis, de nos lunettes. Elle participe activement à la lutte contre la pollution sous la forme de procédés d'épuration ou de dépollution des eaux (l'exemple des pots d'échappement catalytique, pour réduire la pollution de l'atmosphère par les automobiles, est caractéristique). Le problème est économique et financier, voire politique, mais non scientifique.

4 Exercer (ou pratiquer) la chimie

Il existe aujourd'hui bien des façons d'être chimiste, qu'il s'agisse de participer à la recherche ou à la production. La chimie préparative avec la synthèse de nouveaux composés, constitue toujours un aspect important de la pratique de la chimie. La mise en œuvre de diverses méthodes physiques de séparation, d'identification ou de dosage utilisant un appareillage de très haute technicité qui fait largement appel à l'informatique, en est un autre aspect. La chimie analytique est une branche importante, très développée, de la chimie. Elle regroupe des techniques permettant d'identifier les constituants d'un mélange, éventuellement de les « doser » (en déterminer la proportion dans le mélange), de reconnaître la présence d'une substance particulière, ou au contraire de vérifier son absence. Des chimistes « analystes » sont au travail dans de nombreux laboratoires ou services chargés d'exercer des contrôles dans les domaines les plus variés : contrôles sanitaires (produits alimentaires, qualité de l'air et de l'eau, pollution, épuration), contrôles anti-dopages, laboratoire de police scientifique et de criminologie, expertises auprès des tribunaux, etc.

La mise au point des procédés industriels de fabrication, ainsi que le contrôle et le pilotage des unités industrielles de production offrent aux chimistes d'autres conditions de l'exercice de leur métier et cela dans de nombreux domaines.

La part de la chimie théorique, qui simule les phénomènes chimiques à partir de modèles et de calculs sur ordinateur, augmente elle aussi de jour en jour car c'est une aide précieuse et économique à la conception de nouveaux produits.

La très grande diversité des domaines dans lesquels la chimie joue un rôle entraîne l'existence d'un grand nombre de « chimies » plus ou moins spécialisées (tabl. I.4).

Toutes ces chimies spécialisées procèdent nécessairement de la chimie moléculaire (basée sur les synthèses d'édifices moléculaires plus ou moins complexes) ou de la chimie du solide (basée sur la construction d'édifices structurés sous forme de films ou de solides). Toutes sont fortement interdisciplinaires et font appel à des connaissances de base sur la structure, les propriétés, la réactivité de la matière, regroupées sous la dénomination « chimie générale ». Les lois fondamentales qui régissent les processus chimiques sont en effet toujours les mêmes qu'il s'agisse d'un réacteur industriel ou d'une cellule vivante, elles relèvent du domaine de la « chimie physique ».

Apprendre les bases de la chimie physique est donc un préalable indispensable à toute poursuite d'études, ou à toute activité, dans le domaine de la chimie.

Tableau I.4.

En raison de l'étendue du champ qu'elle couvre, et de la diversité de ses applications, la chimie s'est subdivisée progressivement en un très grand nombre de spécialités et sous-spécialités. Elles sont désignées soit par un nom composé (liste a), soit par un qualificatif ajouté au mot chimie (liste b) (ordre alphabétique).

a) Agrochimie, biochimie, carbochimie, cristallographie, électrochimie, géochimie, parachimie, pétrochimie, pharmacochimie, photochimie, nanochimie...

b) Chimie agricole, analytique, atmosphérique, biologique, des colorants, de coordination, industrielle, inorganique, interstellaire, macromoléculaire, des matériaux, minérale, nucléaire, organique, photographique, physique, du solide, des solutions, thérapeutique, tinctoriale...

5 La chimie physique

Personne n'a jamais vu de ses yeux les atomes et les molécules, ni pu observer directement, au sein de la matière, le déroulement d'une réaction chimique. Pourtant, les chimistes sont parvenus à décrire, avec une assez remarquable précision et une bonne certitude de ne pas faire de la « chimie-fiction », comment s'effectuent les réactions chimiques. Ils ont acquis des réponses très fines à la question de savoir quelle est l'origine des propriétés physiques ou chimiques de la matière, pourquoi les réactions ont lieu ou non dans des conditions données et ce qui détermine leur résultat. Les lois ainsi établies à partir de situations connues autorisent des prévisions valides pour des situations nouvelles.

La chimie physique, qui contient les fondements de cette connaissance, comporte deux grandes parties :

► L'organisation et les propriétés de la matière

Il s'agit de savoir « de quoi et comment » la matière est faite, de même que l'anatomie étudie comment est fait et organisé le corps humain. Partant des atomes et de leur structure (assemblages de particules simples), cette description se poursuit au niveau des molécules (assemblages d'atomes) et à celui des états de la matière (solide, liquide, gazeux), en particulier l'état solide et les matériaux (assemblage organisé d'atomes, d'ions ou de molécules).

► La réaction chimique, ses manifestations et ses lois

Il s'agit ici de savoir « comment cela fonctionne », de même que la physiologie étudie le fonctionnement des organismes vivants. Deux approches complémentaires sont possibles :

- une approche thermodynamique qui permet de *prévoir* si une réaction est possible et dans ce cas jusqu'où elle peut se poursuivre, à partir de *l'énergie* échangée par le système qui se transforme chimiquement ;
- une approche cinétique qui permet de suivre le *déroulement* de la réaction en fonction du *temps* afin d'en déduire les *mécanismes réactionnels se produisant* au niveau microscopique.

6 Deux approches, deux niveaux de description

Qu'il s'agisse de la structure de la matière ou de la réaction chimique, deux niveaux d'analyse et de description peuvent être adoptés :

- le niveau macroscopique, qui est celui de l'observable et du mesurable à notre échelle. Ces observations et ces mesures portent toujours sur des « collections » (ou ensembles) d'atomes, d'ions ou de molécules : une goutte d'eau contient 5 000 milliards de milliards d'atomes ! Les effets observés sont donc des effets moyens, ou statistiques. Les paramètres qui caractérisent à ce niveau les états de la matière (par exemple : pression, température) varient de manière continue ;
- le niveau microscopique, qui est celui des particules réelles (atomes, ions, molécules). « Microscopique » ne signifie pas ici que cette réalité est observable au microscope et il vaudrait mieux dire « nanoscopique ». Les informations à ce niveau ne peuvent en effet être obtenues que par des voies indirectes (comme par exemple la spectroscopie ou la cinétique), à partir de phénomènes observables convenablement interprétés. Le réel y est essentiellement discontinu. À ce niveau, la chimie est au cœur des nanosciences.

Il y a évidemment une correspondance entre ces deux niveaux de description, puisque les effets observables traduisent la résultante des comportements individuels des particules, qui constituent la seule réalité physique (tabl. I.5).

Tableau I.5 Grandes divisions de la chimie physique.

Dans chaque domaine, une approche macroscopique et une approche microscopique sont possibles ; elles sont complémentaires.

	Structure et propriétés de la matière			Réaction chimique	
	Atomes (élément)	Édifices (espèces chimiques)	Relations pondérales (masse)	Thermodynamique (échanges d'énergie)	Cinétique (temps)
		Liaison chimique		Modélisation	
Niveau microscopique	Structure des atomes	Structure des molécules et des cristaux	Masses atomiques	Thermodynamique statistique	Mécanismes réactionnels
Niveau macroscopique	Spectroscopie Énergie d'ionisation Électronégativité	Propriétés physiques et chimiques de la matière	Masses molaires Stœchiométrie des réactions	Thermodynamique phénoménologique	Cinétique formelle (lois de vitesse)

Mais une différence importante les oppose cependant : à l'échelle des particules, les propriétés et les phénomènes obéissent à des lois probabilistes, alors que les mêmes propriétés et les mêmes phénomènes obéissent au contraire à un strict déterminisme à l'échelle de nos

observations : les mêmes causes produisent toujours les mêmes effets, et les évolutions peuvent être prévues. Un champ de recherche considérable se développe actuellement, celui de la modélisation multi-échelle qui permet de passer de l'échelle nanoscopique à l'échelle macroscopique.

Dans chaque domaine, une approche macroscopique et une approche microscopique sont possibles ; elles sont complémentaires.

7 Plusieurs itinéraires possibles

La table des matières, dont je vous conseille de prendre connaissance attentivement, pourra vous donner des indications détaillées sur l'organisation du livre, ainsi que sur le contenu de chaque chapitre.

Vous pouvez évidemment lire les chapitres dans l'ordre où ils sont proposés pour entrer dans la logique qui a présidé à la rédaction de cet ouvrage. Par contre, si vous souhaitez étudier un sujet particulier, vous trouverez au début de chaque chapitre la liste des préalables nécessaires pour aborder le sujet, qui sont supposés connus du lecteur et qui ne feront pas l'objet de rappels explicites ; pour chacun de ces préalables est indiqué l'endroit du livre où le sujet a été traité.

Atome et élément : premiers modèles de l'atome

Introduction

Avec ce chapitre, nous entrons dans l'étude de la structure de la matière, et ce sujet nous retiendra jusqu'au chapitre 5.

Les idées scientifiques sur cette question, qui relèvent évidemment de l'approche microscopique, ont beaucoup évolué depuis les premières conjectures formulées au début du XIX^e siècle. On pourrait dès lors penser que seules les idées les plus récentes ont de l'intérêt, mais nous nous attachons cependant à marquer les principales étapes de cette évolution.

Elles illustrent très bien la façon dont progresse la science, en utilisant des modèles successifs de plus en plus élaborés. Les conceptions sur l'atome ont en effet pris la forme d'un certain nombre de modèles (Dalton, Rutherford, Bohr, modèle quantique...), chacun étant conçu pour expliquer les faits expérimentaux connus à une époque. Un modèle nouveau devient nécessaire lorsque des faits nouveaux ne peuvent être expliqués par le modèle précédemment accepté. Ainsi, le pouvoir explicatif des modèles successifs a été de plus en plus grand, au prix, il est vrai, d'une complexité également de plus en plus grande. Cette démarche vous apparaîtra certainement au fil des chapitres à venir.

D'autre part, un modèle ne se substitue jamais entièrement à un autre ; il l'englobe, le complète et l'affine. Ainsi les premiers modèles de l'atome ont apporté des idées fondamentales qui n'ont pas été par la suite remises en cause et qui constituent de ce fait des points importants de ce chapitre : atomes différant par leurs masses, d'où la définition d'une échelle de masses atomiques ; existence dans la matière de charges électriques positives et négatives ; concentration de la matière dans des noyaux positifs ; relation entre la valeur de leur charge et la nature chimique de l'élément.

Il n'est nullement interdit, ou déshonorant, d'utiliser un modèle par ailleurs dépassé, s'il suffit à expliquer les faits auxquels on s'intéresse. Le modèle de Rutherford rend parfaitement compte de l'isotopie ; le modèle de Bohr [3] et le modèle de la liaison chimique qui lui correspond, le modèle de Lewis, [5] sont parfaitement suffisants pour rendre compte de nombreux faits chimiques. L'important est de connaître et de ne pas perdre de vue la signification physique et les limites de validité du modèle qu'on utilise.

Enfin, cette vision historique devrait vous conduire à relativiser la valeur des différents modèles élaborés au cours du temps. La modélisation la plus avancée à laquelle on est aujourd'hui parvenu, le modèle quantique, [3] reste limitée dans ses applications par les capacités de calculs des ordinateurs. Il y a donc encore place pour des développements théoriques, algorithmiques et pour de nouveaux modèles.