

**TOUT EN
FICHES**

Sous la direction de

Alain Sevin

Directeur de recherche
émérite au CNRS

et

François Volatron

Enseignant à l'École Supérieure
de Physique et de Chimie Industrielles
de la ville de Paris (ESPCI ParisTech)

LE COURS DE

CHIMIE GÉNÉRALE

Licence, PASS , CAPES

**3^e
ÉDITION**

Françoise Brochard-Wyart

Professeur émérite à Sorbonne Université

Christine Dezarnaud Dandine

Maître de conférences à Sorbonne Université

Sophie Griveau


Maître de conférences à Chimie-ParisTech

Richard Portier

Professeur émérite à Chimie-ParisTech

DUNOD

Graphisme de couverture : Pierre-André Gualino
Illustration de couverture : AdobeStock_214778439

<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.</p> <p>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, 2016, 2021
11, rue Paul Bert 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-082465-6

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o 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.

Table des matières

<i>Avant-propos</i>	VIII
<i>Comment utiliser cet ouvrage ?</i>	X

Chapitre 1 La boîte à outils du chimiste

Fiche 1	La molécule	2
Fiche 2	La mole	4
Fiche 3	Les conventions de représentation	6
Fiche 4	Unités et équations aux dimensions	8
Fiche 5	Les fonctions utiles	10
Fiche 6	Les dérivées, primitives et intégrales	12
Fiche 7	Les dérivées partielles	14
Fiche 8	Les symétries moléculaires	16
Fiche 9	Moyennes et calcul d'erreur	18
Fiche 10	Statistique et méthode des moindres carrés ordinaire (MCO)	20
<i>Focus</i>	<i>D'Euclide à Fibonacci, histoire du nombre d'or φ</i>	22
<i>QCM</i>		23
<i>Exercices</i>		25

Chapitre 2 Atomistique

Fiche 11	Les atomes	30
Fiche 12	Les éléments	32
Fiche 13	Énergétique du noyau atomique	34
Fiche 14	La radioactivité	36
Fiche 15	Les isotopes	38
Fiche 16	L'équation de Schrödinger	40
Fiche 17	La particule dans une boîte	42
Fiche 18	Ressorts classique et quantique	44
Fiche 19	L'atome de Bohr	46
Fiche 20	L'atome hydrogénoïde	48
Fiche 21	Les nombres quantiques	50
Fiche 22	Les formes des orbitales atomiques (OA)	52
Fiche 23	Le spin électronique	54
Fiche 24	L'atome polyélectronique	56
Fiche 25	Les configurations électroniques	58
Fiche 26	Les orbitales de Slater	60
Fiche 27	La représentation des orbitales atomiques	62
Fiche 28	Énergies et tailles des OA	64
Fiche 29	Le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE)	66
Fiche 30	L'électronégativité	68
Fiche 31	Les valences usuelles des éléments	70
Fiche 32	Les grandes familles d'éléments	72
<i>Focus</i>	<i>L'uranium et l'énergie nucléaire</i>	74
<i>QCM</i>		75
<i>Exercices</i>		77

Chapitre 3 La liaison chimique

Fiche 33	Les structures de Lewis et la règle de l'octet	84
Fiche 34	Les structures de Lewis : applications	86

Fiche 35	Les liaisons covalentes, polaires et ioniques	88
Fiche 36	La mésomérie : principe	90
Fiche 37	La mésomérie : applications	92
Fiche 38	Les distances de liaisons	94
Fiche 39	L'énergie de liaison	96
Fiche 40	Les orbitales moléculaires	98
Fiche 41	Interactions de deux OA situées sur deux centres	100
Fiche 42	OM liante, antiliante et non liante	102
Fiche 43	Le recouvrement de deux OA	104
Fiche 44	Les systèmes simples	106
Fiche 45	Les molécules A–H	108
Fiche 46	Les molécules diatomiques homonucléaires	110
Fiche 47	Les molécules diatomiques homonucléaires (suite)	112
Fiche 48	La notion d'hybridation	114
Fiche 49	Les alcanes, les alcènes, les alcynes	116
Fiche 50	La conjugaison, l'aromaticité	118
Fiche 51	L'hétéroconjugaison et l'hétéroaromaticité	120
Fiche 52	Les liaisons hydrogène	122
Fiche 53	Les liaisons hydrogène en biologie	124
Fiche 54	Les liaisons de van der Waals	126
Fiche 55	La solvatation	128
Fiche 56	Les solvants protiques et aprotiques polaires	130
Fiche 57	Les solvants aprotiques et apolaires	132
Focus	<i>Les solvants dans l'industrie des peintures</i>	134
QCM		135
Exercices		137

Chapitre 4 La forme des molécules

Fiche 58	La méthode VSEPR	144
Fiche 59	La méthode VSEPR (suite)	146
Fiche 60	Les composés organométalliques	148
Fiche 61	Les stéréoisoméries, la chiralité	150
Fiche 62	Les configurations absolues	152
Fiche 63	La synthèse asymétrique	154
Fiche 64	Les molécules de base en biologie	156
Fiche 65	Les structures des protéines	158
Fiche 66	Les peptides : feuillets β , hélices α	160
Fiche 67	L'ADN et l'ARN	162
Fiche 68	Les hydrates de carbone	164
Focus	<i>L'origine du feuillet β et de l'hélice α</i>	166
QCM		167
Exercices		169

Chapitre 5 Thermodynamique

Fiche 69	Le système thermodynamique	176
Fiche 70	Les variables et fonctions d'état	178
Fiche 71	Les transformations	180
Fiche 72	Les gaz parfaits	182
Fiche 73	La chaleur	184
Fiche 74	Le travail et la pression	186
Fiche 75	Le premier principe, l'énergie interne	188
Fiche 76	Premier principe, et transformations particulières	190

Fiche 77	L'enthalpie	192
Fiche 78	L'enthalpie standard de formation	194
Fiche 79	La loi de Hess	196
Fiche 80	Les applications de la loi de Hess	198
Fiche 81	L'énergie de liaison	200
Fiche 82	Les applications de l'énergie de liaison	202
Fiche 83	La capacité calorifique	204
Fiche 84	La loi de Kirchoff	206
Fiche 85	Le second principe, l'entropie par la thermodynamique statistique	208
Fiche 86	L'entropie par la thermodynamique classique	210
Fiche 87	L'entropie, divers aspects	212
Fiche 88	Le troisième principe, l'entropie absolue	214
Fiche 89	Variation d'entropie standard pour une réaction chimique	216
Fiche 90	Fonctions d'énergie libre	218
Fiche 91	Énergie libre de Helmholtz, de Gibbs	220
Fiche 92	L'énergie libre standard de Gibbs de réaction	222
Fiche 93	Retour sur les principes, compléments mathématiques	224
Focus	<i>Transformation ordre-désordre</i>	226
QCM		227
Exercices		229

Chapitre 6 Les états de la matière

Fiche 94	Généralités sur les états de la matière	234
Fiche 95	Les équilibres entre phases et les diagrammes de phases	236
Fiche 96	L'état gazeux	238
Fiche 97	La théorie cinétique des gaz	240
Fiche 98	L'état liquide	242
Fiche 99	L'état solide	244
Fiche 100	Les diagrammes de phases de H ₂ O et CO ₂	246
Fiche 101	L'état solide cristallin	248
Fiche 102	Les différents types d'empilements	250
Fiche 103	Les réseaux de Bravais	252
Fiche 104	Les réseaux cubiques à faces centrées et hexagonal	254
Fiche 105	Les solides covalents	256
Fiche 106	Les solides ioniques	258
Focus	<i>Les quasicristaux</i>	260
QCM		261
Exercices		263

Chapitre 7 Les équilibres chimiques

Fiche 107	La spontanéité d'une réaction chimique	268
Fiche 108	Le potentiel chimique	270
Fiche 109	Le potentiel chimique en phase condensée	272
Fiche 110	L'activité d'un constituant	274
Fiche 111	L'enthalpie libre de réaction chimique à T et P constantes	276
Fiche 112	Prévoir l'évolution d'une réaction chimique	278
Fiche 113	Les équilibres chimiques	280
Fiche 114	L'expression de la constante d'équilibre	282
Fiche 115	La loi de Le Châtelier	284
Fiche 116	Les équilibres d'oxydo-réduction	286
Fiche 117	Le nombre d'oxydation	288
Fiche 118	Équilibrer une réaction redox	290

Fiche 119	La cellule électrochimique	292
Fiche 120	Le potentiel standard d'un couple redox	294
Fiche 121	L'équation de Nernst	296
Fiche 122	Prévoir des réactions d'oxydo-réduction	298
Fiche 123	L'amphotérisation et la dismutation	300
Fiche 124	Les diagrammes potentiel-pH	302
Fiche 125	Les dosages redox	304
Fiche 126	Les piles électrochimiques	306
Fiche 127	Les électrodes de référence	308
Fiche 128	Les acides et les bases	310
Fiche 129	Les réactions acide-base dans l'eau	312
Fiche 130	La force des acides et des bases dans l'eau	314
Fiche 131	La force des acides et des bases dans l'eau (suite)	316
Fiche 132	L'échelle de pH	318
Fiche 133	Prévoir les réactions entre acides et bases	320
Fiche 134	Prévoir le pH de solutions aqueuses d'acides	322
Fiche 135	Prévoir le pH de solutions aqueuses de bases	324
Fiche 136	La loi d'Ostwald	326
Fiche 137	pH de solutions d'ampholytes et des sels d'acide et de base faibles	328
Fiche 138	Le titrage des acides et des bases	330
Fiche 139	Le titrage des acides forts et des bases fortes	332
Fiche 140	Le titrage des acides faibles et des bases faibles	334
Fiche 141	Le titrage de deux acides faibles ou de polyacides faibles	336
Fiche 142	Les solutions tampons	338
Fiche 143	Préparer des solutions tampons	340
Fiche 144	Le dosage colorimétrique	342
Fiche 145	La solubilité et le produit de solubilité	344
Fiche 146	La précipitation dans l'eau pure	346
Fiche 147	Les équilibres de complexation	348
Fiche 148	La complexation : prédominance et effet de l'acidité	350
Fiche 149	L'effet d'ion commun et de la complexation sur la précipitation	352
Fiche 150	Les équilibres de solubilité des gaz	354
Focus	<i>Acides et bases durs et mous : théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)</i>	356
QCM		357
Exercices		359

Chapitre 8 La cinétique chimique

Fiche 151	Les bases de la cinétique chimique	362
Fiche 152	La relation d'Arrhenius	364
Fiche 153	L'énergie d'activation	366
Fiche 154	Étude de l'activation de réactions modèles	368
Fiche 155	Réactions successives et réactions réversibles	370
Fiche 156	Les réactions du premier ordre	372
Fiche 157	Cinétiques du premier ordre et du deuxième ordre	374
Fiche 158	Le principe de Bodenstein	376
Fiche 159	La catalyse	378
Fiche 160	La catalyse homogène	380
Fiche 161	La catalyse hétérogène	382
Fiche 162	Les polymérisations	384
Fiche 163	Les enzymes	386
Fiche 164	L'équation de Michaelis-Menten	388
Focus	<i>L'état de transition</i>	390
QCM		391
Exercices		393

Chapitre 9 Les méthodes d'analyse

Fiche 165	Les spectroscopies d'absorption atomique et d'émission de flamme	398
Fiche 166	La fluorescence X	400
Fiche 167	La spectroscopie d'absorption dans le visible et dans l'ultraviolet (UV)	402
Fiche 168	La spectroscopie infrarouge (IR)	404
Fiche 169	La diffusion Raman	406
Fiche 170	La spectroscopie de masse	408
Fiche 171	La résonance magnétique nucléaire (RMN)	410
Fiche 172	La chromatographie, généralités	412
Fiche 173	La chromatographie ionique (CI)	414
Fiche 174	L'électrophorèse	416
Fiche 175	La polarimétrie et le pouvoir rotatoire	418
Focus	<i>Du laboratoire à l'hôpital : IRM et PET scanner</i>	420
QCM		421
Exercices		423

Chapitre 10 La matière molle

Fiche 176	La matière molle, objets fragiles	428
Fiche 177	Les systèmes colloïdaux	430
Fiche 178	Les molécules amphiphiles	432
Fiche 179	La tension superficielle	434
Fiche 180	La capillarité, formule de Laplace	436
Fiche 181	La montée capillaire	438
Fiche 182	Le mouillage	440
Fiche 183	La physico-chimie du mouillage	442
Fiche 184	Les cristaux liquides	444
Fiche 185	Les nématiques	446
Fiche 186	Les propriétés physiques des polymères	448
Fiche 187	Les brosses de polymères	450
Focus	<i>Pierre-Gilles de Gennes, le bâtisseur de la matière molle</i>	452
QCM		453

Annexes

Fiche 188	Noms et masses atomiques relatives des éléments	456
Fiche 189	Périodes de quelques isotopes radioactifs	457
Fiche 190	Fonctions d'onde hydrogénoïdes normalisées	458
Fiche 191	Formes géométriques des orbitales atomiques	459
Fiche 192	Énergies des orbitales atomiques des éléments de H à Ne	460
Fiche 193	Configurations électroniques des éléments	461
Fiche 194	Rayon covalent des éléments de H à Ar	462
Fiche 195	Électronégativité	463
Fiche 196	Conversions et rapports au SI de quelques unités usuelles	463
Fiche 197	pK_a de quelques couples en solution aqueuse à 298 K	464
Fiche 198	Produits de solubilité de quelques solides en solution aqueuse à 298 K	465
Fiche 199	Potentiels standards de quelques couples redox en solution aqueuse à 298 K	466
Fiche 200	Classification des aminoacides	467

Corrigés des exercices	469
Index	529

Avant-propos

Les progrès incessants de la chimie et l'extension constante de ses thèmes d'études à des domaines nouveaux font que, si les concepts restent les mêmes, leurs domaines d'application sont rapidement renouvelés et les frontières avec les autres disciplines s'estompent. Ce sont les bases communes à tous les domaines de la chimie et de la biochimie qui sont exposées dans les fiches qui suivent. Leur regroupement répond à une tradition longuement maintenue dans l'enseignement des sciences de la matière :

- La boîte à outils du chimiste (rappels de mathématiques)
- L'atomistique
- La liaison chimique
- La forme des molécules
- La thermodynamique chimique
- Les états de la matière
- Les équilibres en solution
- La cinétique chimique
- Les méthodes d'analyse

Un dernier chapitre propose une introduction à la « matière molle », domaine d'étude dont les développements et les applications pratiques sont innombrables et en pleine expansion.

Les fiches, à de rares exceptions près justifiées par l'importance du thème traité, sont indépendantes. Toutefois, leur succession au sein d'un chapitre suit une progression didactique allant de l'exposé des notions de base aux applications variées.

Cette nouvelle édition, remaniée et mise à jour, tient compte des remarques et suggestions qui nous avaient été adressées lors de la parution de la première édition en 2012. Sous une présentation nouvelle, nous avons gardé le plan général et la suite logique des fiches. À la demande de nos étudiants, nous avons ajouté de nouveaux QCM et des exercices corrigés supplémentaires. De nouveaux Focus sont également proposés, en relation avec des applications récentes des matières traitées.

La présentation de l'ouvrage est adaptée aux méthodes actuelles de lecture et aux contraintes des étudiants : lecture rapide, nombreux schémas et illustrations, QCM corrigés pour s'auto-évaluer, exercices d'application corrigés, bonus web accessibles sur le site dunod.com.

Ces bonus web, véritables compléments de l'ouvrage regroupent :

- des sites web spécialisés ;
- des vidéos documentaires ;
- des schémas et Focus supplémentaires.

L'ouvrage s'adresse aux étudiants en Licences (L1, L2, L3) de Sciences de la Matière ou de Sciences de la Vie, à ceux abordant les études de santé (PASS, concours paramédicaux), aux élèves des classes préparatoires et des grandes écoles, ainsi qu'aux candidats aux concours de l'enseignement.

Les ressources numériques mentionnées en début de chapitre sont disponibles en complément en ligne sur le site dunod.com.

Remerciements

Nous tenons à remercier chaleureusement pour leurs critiques et conseils prodigués au cours de la rédaction de cet ouvrage :

- Xavier Assfeld professeur, université de Nancy ;
- Fethi Bedioui, DR1, CNRS, Chimie-ParisTech ;
- Fabrice Bournel, maître de conférences, université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris) ;
- Jacqueline Bouvier, institut Curie ;
- Sophie Cassaignon, maître de conférences, université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris) ;
- Paul Fleurat-Lessard, professeur, université de Dijon ;
- Stéphane Humbel, professeur, université de saint Jérôme, Marseille ;
- Mathieu Lazerges, maître de conférences, université Paris Descartes ;
- Claude Leforestier, professeur, université de Montpellier ;
- Pierre Nassoy, institut Curie ;
- César Poupaud, professeur à l'ESCOM ;
- Philippe Vermaut, Chimie-ParisTech.

Au Laboratoire de Chimie Théorique, nous remercions particulièrement le professeur Patrick Chaquin et Frank Fuster (maître de conférences à l'université Pierre et Marie Curie) d'avoir accepté que nous utilisions leur programme de dessin des molécules et des OM calculées pour la rédaction des ressources numériques. Nous remercions le professeur Bernard Silvi pour nous avoir donné accès à ses films et montages animés. Nous remercions également le professeur Hélène Gérard pour nous avoir procuré des reproductions de protéines et pour ses reproductions de surfaces périodiques. Enfin, Christine Dezarnaud Dandine, François Volatron et Alain Sevin tiennent à exprimer leur gratitude pour l'aide, l'attention et la patience dont le directeur du laboratoire de Chimie Théorique de l'université Pierre et Marie Curie, Olivier Parisel, a su faire preuve à leur égard au cours de ce travail.

Nous exprimons notre gratitude à notre collègue, le professeur Françoise Brochard-Wyart pour nous avoir donné accès à l'une de ses animations pour la réalisation des bonus web.

Enfin, l'ensemble de cet ouvrage n'aurait pas pu être réalisé sans l'attention constante et les conseils de nos éditrices Mmes Anne Bourguignon, Lætitia Hérin, Anaïs Ben Bounan et Astrid de Roquemaurel, qu'elles soient ici remerciées.

Comment utiliser

Chapitre 3 La liaison chimique

Le cours est structuré en 10 chapitres

Les objectifs du chapitre

Objectifs

Ce chapitre décrit les liaisons entre espèces chimiques. Nous exposons dans un premier temps l'approche classique (fiches 33 à 39) de la théorie de Lewis selon laquelle toute liaison entre deux atomes dans une molécule résulte du partage d'une paire électronique, théorie fondamentale dont est issue la notion de mésomérie qui permet de préciser de nombreuses propriétés chimiques des molécules insaturées. Nous traitons ensuite de l'approche quantique (fiches 40 à 51) en montrant comment les orbitales atomiques se combinent entre elles pour former des orbitales moléculaires. Les principes de construction des OM sont exposés sur des systèmes simples tels que H_2 ou HeH et sont ensuite appliqués à des molécules plus complexes comme le benzène. Enfin nous présentons les deux forces (les liaisons hydrogène et les forces de van der Waals) qui permettent d'établir des liaisons entre les molécules (fiches 51 à 57). Ces liaisons intermoléculaires, particulièrement déterminantes en biologie, permettent également d'expliquer les phénomènes de solvation.

Les bonus web sur www.dunod.com

Retrouvez les adresses web correspondant aux contenus suivants :

- Programmes de type Hückel pour le calcul des OM, disponible sur le site HuLiS (ISM2 de Marseille). Utile pour effectuer très simplement des calculs élémentaires sur les orbitales moléculaires des polyènes.
- Vidéo d'une quarantaine de minutes sur la liaison chimique proposée par le Laboratoire de Chimie théorique de l'université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris).
- Base de données du Laboratoire de Chimie théorique de l'université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris) pour le calcul des structures et des orbitales moléculaires.
- Film sur la structure électronique des molécules.
- Films montrant quelques exemples de réactions chimiques.

Retrouvez les figures en couleurs des orbitales moléculaires de la molécule N_2 et des orbitales moléculaires de type π du butadiène.

Des compléments en ligne sur le site www.chimie-generale.net

Une signalétique claire :



Points clés



À noter

Exemples

Exemples



Renvois aux fiches

De très nombreux schémas

fiche 102

Les différents types d'empilements

Considérons quelques exemples de réseaux formés par un seul type d'atome, assimilé à une sphère.

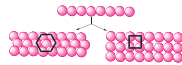
1. L'empilement compact

Cherchons à empiler des sphères jointes.

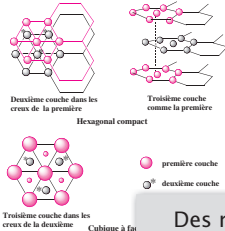
On construit un réseau par couches planes.

On distingue deux grands types de c .

- À une première ligne de sphères jointes (figure ci-dessous). La plus grande des intervalles libres de la précédente (motif hexagonal).
- La deuxième façon consiste à répéter le même motif sans le décaler (motif carré).



Les remplissages de l'espace les plus compacts sont décrits dans la figure ci-dessous.



À la première couche, A, on superpose une deuxième couche, B, en répétant le motif ABAB, etc., on obtient le motif ABAB, etc., on obtient le motif ABCABC, etc., qui définit le réseau cubique à faces.

200 fiches de cours en double-page

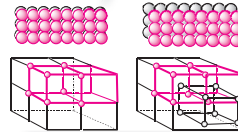
Des exemples d'application

Des remarques et conseils méthodologiques

2. Les empilements non compacts

Partant de la première couche (motif carré), il existe deux possibilités pour superposer une deuxième couche :

- soit on construit le système cubique primitif (simple), du type AAAA ;
- soit on place les couches successives, dans les intervalles de la précédente (type ABAB), conduisant au système cubique centré.



3. La notion de

Les exemples précédents

réseau à l'autre. On

Des renvois pour naviguer d'une fiche à l'autre

Le volume de la matière est égal au volume des sphères de rayon r contenues dans la maille élémentaire de rayon r : $(4\pi r^3)/3$. Ce paramètre sera calculé pour les réseaux étudiés dans les fiches suivantes.

Exemple

Soit a le côté de la maille cubique simple. Le volume associé est $V(\text{maille}) = a^3$. Pour deux sphères tangentes, nous avons $a = 2r$ donc : $V(\text{sphères}) = (4/3)\pi r^3 = \pi r^3/6$. Le réseau comporte 8 sphères appartenant chacune à 8 mailles soit $8 \times 1/8 = 1$ sphère par maille, d'où $C = \pi r^3/6a^3 = \pi/6 = 0,524$.




La description des différents types d'empilements précédents suppose que tous les éléments constituant la maille soient identiques et puissent être ramenés à des sphères jointes comme, par exemple, dans le cas des métaux. La compacité n'est plus la même quand la maille est constituée par des molécules ou des ions de tailles différentes.

cet ouvrage ?

FOCUS Les quasicristaux

Le prix Nobel de chimie 2011 a été attribué à D. niel Shechtman pour la découverte des quasicristaux. En 1982, après avoir refroidi très rapidement, un alliage d'aluminium et de manganèse depuis l'état liquide, il avait obtenu un solide dont l'observation par microscopie électronique montrait des diagrammes de diffraction de 5^{es} des orientations de l'icosaèdre, un des cinq polyèdres réguliers.



Des focus techniques ou historiques à la fin de chaque chapitre

Image en microscopie électronique de la microstructure et diagramme de diffraction pris sur un individu sombre et présentant une symétrie d'ordre 5

Les pics de diffraction sont parfaitement ponctuels, signature de l'ordre topologique à grande distance que l'on rencontre pour les cristaux. Or, il est bien connu que les cristaux sont constitués par des motifs d'atomes qui se répètent périodiquement dans l'espace, ce qui permet de définir un réseau, et que les seules symétries du réseau compatibles avec la périodicité sont d'ordre 2, 3, 4 et 6 (songez à la symétrie des carreaux utilisés pour recouvrir un sol). La symétrie d'ordre 5, interdite en cristallographie, est néanmoins fascinante : la matrice représentative d'un axe d'ordre 5, qui agissant sur un vecteur le transforme en un vecteur équivalent, est constituée d'entiers et d'un nombre irrationnel τ ($\tau = \cos \pi/5$), le fameux nombre d'or, celui des « divines proportions » (l'homme de Vitruve de Léonard de Vinci, également une proportion importante pour les bâtisseurs de cathédrales).

Fin 1984, l'article fondateur est publié (D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn). Il est déclencheur d'une formidable émulation scientifique. Une contribution fondamentale vient de mathématiciens et donne la clé de cette nouvelle organisation de la matière, la quasicrédité : une structure quasicrédité dans notre espace de dimension 3 peut être assimilée à une coupe irrationnelle d'une structure virtuelle périodique, mais dans un espace de dimension supérieure à 3. Pour les cristaux icosaédriques, l'hypercube est de dimension 6.

Cette découverte a fondamentalement changé la description de la nature du cristal. Un cristal qui présente un diagramme de diffraction formé de pics de Bragg est un individu topologiquement ordonné à grande distance, mais si son ordre peut être obtenu par la répétition périodique du motif d'atomes, il peut être aussi par la quasicrédité.

QCM

Pour chaque question, une seule réponse est exacte (les réponses sont au verso).

Des QCM en fin de chapitre pour s'auto-évaluer

- On passe d'un solide à un gaz par :
 - a. évaporation
 - b. ébullition
 - c. sublimation
- Dans l'équation des gaz de van der Waals $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$, on définit :
 - a. V_m = volume molaire / V_m (n mole)
 - b. V_m = nombre de moles
 - c. V_m = volume d'une molécule
- Selon Boltzmann, l'énergie cinétique de translation d'un gaz est :
 - a. $3k_B T$
 - b. $k_B T$
 - c. $3/2 k_B T$
- Les coefficients de dilatation volumique α_V et linéaire α_L sont reliés selon :
 - a. $\alpha_V = 3\alpha_L$
 - b. $\alpha_V = 2\alpha_L$
 - c. $\alpha_V = 3/2 \alpha_L$
- La masse volumique ρ d'un solide cristallin a une masse M est :
 - a. $\rho = MZ/VN_A$
 - b. $\rho = MZ/VN_A$
 - c. $\rho = MZ^2/VN_A$
- Il existe :
 - a. 14 réseaux de Bravais
 - b. 11 réseaux de Bravais
 - c. 16 réseaux de Bravais
- Le réseau cubique à faces centrées :
 - a. est plus compact que le réseau hexagonal
 - b. est de même compacité que le réseau hexagonal
 - c. est légèrement moins compact que le réseau hexagonal
- Le réseau cristallin du diamant :
 - a. est hexagonal
 - b. est cubique centré
 - c. est cubique à faces centrées

Les réponses commentées au verso

260

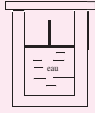
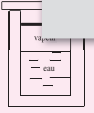
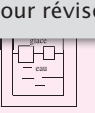
261

Exercices

Les corrigés sont regroupés en fin d'ouvrage (p. 506).

Des exercices en fin de chapitre pour réviser

- On se propose d'étudier la règle des phases. On étudie en équilibre au sein d'une enceinte thermostatée les variables indépendantes ?

Quelle est la variance ($v = c + 2 - \phi$, c = composants, ϕ = phases) dans chaque cas, et quelles sont les variables indépendantes ?

 - Pourquoi l'eau bout-elle à une température fixe dans les conditions usuelles de pression ?
 - Comment la température d'ébullition varie-t-elle quand on abaisse la pression dans un vase clos ?
 - Fait-il plus ou moins de temps pour cuire ?
- Calculer la pression exercée par une mole d'eau dans un récipient fermé de volume V à la température T . Quelle est cette pression exprimée en bar ? Calculer la même pression avec l'équation des gaz de van der Waals.

Les corrigés en fin d'ouvrage

On donne : $0^\circ\text{C} = 273,2\text{ K}$, $R = 8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,008314\text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ avec $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$. Dans l'équation de van der Waals, prendre $a = 0,2464$ et $b = 0,02666$ si V est en L et T en bar.

6.4 La théorie cinétique des gaz de Boltzmann établit que l'énergie interne d'un gaz parfait est donnée par :

$$U = 3/2 nRT$$

et que l'énergie cinétique par atome est $E_c = 3/2 k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann. Dans toute la suite, nous prendrons $R = 8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $N_A = 6,022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$.

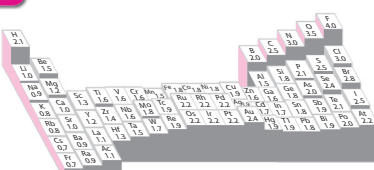
Considérons une mole d'hélium à volume constant.

- Dans ce gaz, les atomes ne sont pratiquement pas liés par les forces de van der Waals. Pourquoi ?

263

6. Les états de la matière

fiche 195 Électronégativité



Variations de l'électronégativité en fonction de la position dans la classification périodique (échelle de Pauling)

fiche 196 Conversions et rapports au SI de quelques unités usuelles

En annexes, des tableaux de constantes...

Unités utilisées avec le SI			
Grandeur physique	Unité	Sym	
temps	minute		
temps	heure		
temps	jour		
angle plan	degré		
volume	litre		
masse	tonne		
longueur	Angström	Å	10^{-10} m
pression	bar		10^5 Pa
énergie	électronvolt	eV	$1,60218 \times 10^{-19}\text{ J}$
masse	unité de masse atomique unifiée	u	$1,66054 \times 10^{-27}\text{ kg}$

Autres unités			
force	dynes	dyn	10^{-5} N
pression	atmosphère de référence	atm	101 325 Pa
	torr (mmHg)	Torr	133,322 Pa
énergie	erg	erg	10^{-7} J
	calorie	cal _{th}	4,184 J
	thermochimique	cal _{th}	

263

6. Les états de la matière

Chapitre 1

La boîte à outils du chimiste



Objectifs

Ce chapitre expose les notions générales et conventions (fiches 1 à 4), ainsi que les outils mathématiques (fiches 5 à 10) qui seront utilisés tout au long de l'ouvrage.

Nous abordons ainsi le concept de mole, qui est d'un emploi universel en chimie, et les conventions d'écriture et de langage adoptées par les chimistes. Nous traitons également le délicat problème des unités employées pour décrire les grandeurs physiques.

Les principales fonctions et opérations mathématiques indispensables sont présentées : exponentielles, logarithmes, dérivées et intégrales. Nous proposons ensuite une introduction aux opérations de symétrie qui peuvent être menées sur une molécule. Enfin, nous présentons un rappel de la notion de moyenne ainsi qu'une introduction à la statistique permettant de traiter aisément les valeurs expérimentales.

Les bonus web sur www.dunod.com

- Retrouvez un focus supplémentaire sur la naissance du calcul infinitésimal.

La chimie s'intéresse principalement à la structure de la matière et aux transformations qu'elle peut subir, que cette matière constitue un système vivant ou non. L'entité la plus importante pour un chimiste est la molécule : il s'agit d'un édifice constitué d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Le nombre d'atomes différents disponibles pour former des molécules est relativement limité, environ une centaine, et ils sont ordonnés dans la classification périodique élaborée par Mendeleïev. Malgré ce nombre limité d'atomes, on connaît actuellement plusieurs centaines de millions de molécules (naturelles ou synthétiques) constituées de deux à plusieurs centaines de milliers d'atomes.



Fiche 32

La formule chimique de la molécule indique la constitution de celle-ci : par exemple, la molécule d'eau (H_2O) est constituée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Plusieurs autres propriétés sont utilisées pour décrire une molécule.

1. La géométrie moléculaire

On représente souvent la molécule sous la forme de dessins en utilisant des conventions de représentation qui seront définies plus loin. Pour décrire la géométrie, il faut disposer des longueurs de liaisons entre les atomes, des angles entre les liaisons (angles de valence) et éventuellement des angles dièdres entre les plans définis par les angles de valence.



Fiche 3

Les longueurs de liaisons varient assez peu lorsque l'on passe d'une molécule à une autre, à condition qu'elles restent de même nature (liaisons simple, double ou triple). Par exemple, une liaison simple entre deux atomes de carbone mesure approximativement 154 pm et une liaison C–H est proche de 108 pm. La valeur des angles de valence et des angles dièdres peut être prédite approximativement à l'aide de la théorie VSEPR qui sera développée plus loin.



Fiches 58, 59

2. Les ions

Comme les atomes sont constitués de protons, de neutrons et d'électrons, les molécules sont elles aussi formées de ces particules élémentaires. Enlever un proton ou un neutron à une molécule est extrêmement difficile et ne se produit que dans le cas de réactions nucléaires. À l'inverse, il est assez courant de modifier le nombre d'électrons d'une molécule ou d'un atome : on obtient alors un **ion**, lequel est chargé puisque l'équilibre entre le nombre de protons et celui d'électrons est rompu.

- Si un électron est enlevé à la molécule, on obtient un **cation** chargé positivement.
- À l'inverse, si on ajoute un électron à une molécule, on obtient un **anion** chargé négativement.
- Dans certains cas, il est également possible d'ajouter ou de soustraire deux électrons à une molécule. On obtient ainsi des dications ou des dianions.

Le carbonate CO_3^{2-} est un exemple de dianion fréquemment rencontré dans la nature. Sauf dans des cas très particuliers, il est pratiquement impossible d'ajouter ou de retrancher plus de deux électrons à une molécule.



Fiches 13, 14

3. Les radicaux

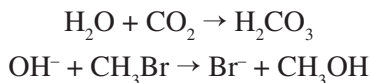
Généralement, les molécules stables possèdent un nombre pair d'électrons. Il est cependant possible de créer des espèces neutres possédant un nombre impair d'électrons ; celles-ci sont appelées « **radicaux** » et sont généralement instables. L'électron non apparié est représenté par la présence d'un point situé à côté du radical.

Par exemple, la rupture de la liaison O–H dans la molécule d'eau crée un radical OH[•] (radical hydroxyle) et un radical H[•] (atome d'hydrogène).



4. La réaction chimique

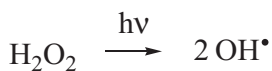
La propriété moléculaire la plus importante pour un chimiste est la facilité qu'a une molécule de se transformer lorsqu'elle est mise en présence d'autres molécules ou ions. On présente généralement cette transformation en indiquant les molécules de départ (les **réactifs**) à gauche et celles obtenues à l'issue de la transformation (les **produits**) à droite, les deux entités étant séparées par une flèche. Dans l'exemple donné ci-dessous, l'addition de l'eau (H₂O) sur le dioxyde de carbone (CO₂) conduit à la formation de l'acide carbonique (H₂CO₃). Un autre exemple est celui de la substitution du bromure (Br⁻) par l'ion hydroxyle (OH⁻) dans le bromométhane (CH₃Br).



Les règles concernant les réactions chimiques sont simples et découlent directement du principe de Lavoisier : « Rien ne se perd, rien ne se crée. » Il doit donc y avoir autant d'atomes de même nature dans les réactifs et dans les produits (par exemple, quatre atomes d'hydrogène dans la réaction précédente). Selon le même principe, il ne peut se créer de charge au cours de la réaction et, en conséquence, la charge globale des réactifs doit être égale à celle des produits. Lorsque cette double égalité (des atomes et des charges) est vérifiée, la réaction est dite **équilibrée**.

5. La réaction photochimique

Un cas particulier est celui des réactions chimiques qui se produisent à l'aide de la lumière : un photon (symbolisé par $h\nu$) apporté par le milieu extérieur est absorbé par la molécule, ce qui lui permet de se transformer. On parle alors de **réaction photochimique**. Un exemple est la dissociation de l'eau oxygénée H₂O₂ qui conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles.



Si la description moléculaire en chimie est fondamentale, elle présente toutefois un inconvénient majeur : elle se situe à l'échelle microscopique, qui est difficilement manipulable à l'échelle humaine. Une façon de contourner cette difficulté est de considérer un très grand nombre de molécules et d'analyser les propriétés de cet ensemble : une grandeur microscopique deviendra alors macroscopique et pourra être mesurée.

1. Le nombre d'Avogadro

C'est le nombre d'Avogadro N_A (du nom du physicien italien qui l'a défini au début du XIX^e siècle) qui a été choisi afin de transposer l'échelle moléculaire à une échelle mesurable. Sa valeur approximative est :

$$N_A = 6,022 \times 10^{23}$$

C'est un nombre considérable (six cent mille milliards de milliards) : par exemple, la hauteur d'une pile de N_A feuilles de papier de 0,1 mm d'épaisseur serait proche de 6 300 années lumière !

2. La définition de la mole

Une mole se définit comme un ensemble constitué de N_A éléments (atomes, molécules ou autres espèces microscopiques telles que les ions ou les radicaux). C'est en passant de la molécule à la mole, grâce au nombre d'Avogadro, que l'échelle microscopique devient macroscopique, donc mesurable. La mole est une grandeur fondamentale et la plupart des raisonnements qui sont faits en chimie le seront sur une mole d'entités microscopiques.

L'importance de la mole est telle qu'elle est devenue une unité au même titre que le mètre, le kilogramme, la seconde ou l'ampère, et dont le symbole est mol. En conséquence, le nombre d'Avogadro s'exprime à l'aide de cette unité :

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

3. Les grandeurs molaires

La mole intervient dans tous les raisonnements en chimie. Quelques grandeurs relatives aux moles sont particulièrement importantes :

■ La masse molaire atomique

C'est la masse de $6,022 \times 10^{23}$ atomes identiques soit 1 mole d'atomes. Par définition, la masse molaire de l'isotope 12 du carbone est rigoureusement égale à $12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (c'est la définition actuelle du nombre d'Avogadro : « le nombre d'atomes de carbone contenus dans 12 g de l'isotope 12 de l'atome de carbone »). On peut alors calculer simplement les masses molaires atomiques des autres éléments : celle de l'oxygène est très proche de $16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et celle de l'hydrogène de $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aujourd'hui, les masses molaires atomiques sont parfaitement définies ; quelques-unes sont données en annexe. Généralement, celles-ci sont proches de valeurs entières. Un écart substantiel à



Fiche 4



Fiche 15

une valeur entière (par exemple le chlore dont la masse atomique molaire est approximativement égale à $35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) indique généralement la présence notable d'isotopes dans l'élément (ici le ^{35}Cl et le ^{37}Cl).

La masse molaire moléculaire

Par définition, elle est égale à la masse de $6,022 \times 10^{23}$ molécules identiques. Elle se calcule simplement à partir des masses molaires atomiques (notées M_X) pour un atome X dont la masse atomique est notée m_X . Prenons l'exemple du méthanol CH_3OH qui contient un atome de carbone, un d'oxygène et quatre d'hydrogène. Sa masse molaire est :

$$\begin{aligned}M_{\text{CH}_3\text{OH}} &= N_A (m_{\text{CH}_3\text{OH}}) = N_A (m_{\text{C}} + m_{\text{O}} + 4 m_{\text{H}}) \\ &= N_A m_{\text{C}} + N_A m_{\text{O}} + 4 N_A m_{\text{H}} \\ &= M_{\text{C}} + M_{\text{O}} + 4 M_{\text{H}} \\ &= 12 + 16 + 4 \times 1 = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

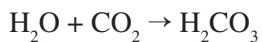
On peut ainsi calculer la masse molaire de n'importe quelle molécule à partir de sa formule et des masses molaires atomiques de ses constituants. Une démarche parfaitement analogue est utilisée pour calculer les masses molaires d'ions ou de radicaux.

Le volume molaire

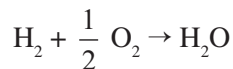
Le principe est le même que précédemment : il s'agit du volume occupé par N_A molécules d'une substance. En pratique, le volume molaire ne présente pas un grand intérêt pour les liquides ou pour les solides. En revanche, les gaz possèdent une propriété particulière : dans les mêmes conditions de température et de pression, tous les gaz parfaits possèdent le même volume molaire. À 0°C et sous une pression de $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$, ce volume est égal à $22,4 \text{ L}$.

4. La réaction chimique

Les transformations chimiques envisagées à l'échelle de la molécule se transposent très facilement à l'échelle molaire. Ainsi, la réaction :



est aussi bien valide pour les molécules que pour les moles. L'inverse n'est cependant pas toujours vrai. Par exemple, la formation d'eau à partir du dihydrogène H_2 et du dioxygène O_2 s'écrit :



À l'échelle moléculaire, cela ne signifie évidemment pas qu'une molécule de dihydrogène réagit avec une demi-molécule de dioxygène pour former une molécule d'eau. En fait, l'écriture de cette réaction représente un bilan réactionnel qui signifie qu'il faut deux fois plus de dihydrogène que de dioxygène pour former de l'eau.

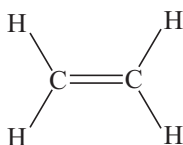
Que se passe-t-il au niveau moléculaire ? La réponse est en général compliquée car plusieurs réactions successives sont souvent impliquées pour arriver à cette réaction bilan ; déterminer le nombre et la nature de ces différentes étapes à l'échelle des molécules consiste à établir le **mécanisme de la réaction**.

Les conventions de représentation

En chimie, il est souvent nécessaire de représenter les molécules ou les solides dans l'espace. De nombreuses conventions de représentation particulières ont été (et sont toujours) utilisées dans des domaines particuliers comme la chimie des sucres, la biochimie ou la cristallographie. Celle qui est le plus couramment utilisée est la représentation de Cram.

1. La représentation de Cram

Les atomes sont indiqués par leur symbole chimique (C, H, Al, etc.) et les liaisons entre les atomes sont représentées par un trait reliant les atomes concernés. Ainsi, la molécule d'éthylène C_2H_4 qui est plane est représentée de la façon suivante :

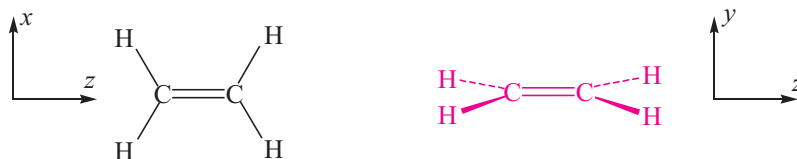


L'utilisation d'un simple trait pour figurer une liaison (ou de deux comme ici pour représenter la double liaison entre les atomes de carbone) signifie que celle-ci est contenue dans le plan de représentation, ici le plan de la feuille. La représentation ci-dessus traduit ainsi que la molécule est plane.

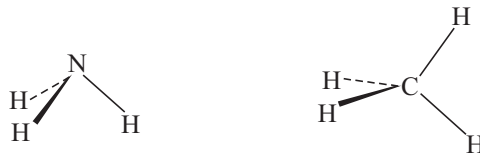
Dans le cas des molécules qui ne sont pas planes (molécules gauches), deux conventions sont utilisées :

- Une liaison qui relie un atome situé devant le plan de la feuille à un autre dans le plan sera représentée par un coin dont la partie la plus large relie l'atome devant le plan.
- Pour les atomes situés derrière le plan de la feuille, la liaison sera représentée par un pointillé.

Un exemple d'utilisation de ces conventions est la représentation de la molécule d'éthylène dans le plan horizontal perpendiculaire au plan de la feuille et non plus dans celui-ci comme précédemment : deux atomes d'hydrogène sont à présent devant le plan de la feuille et deux autres derrière.



À l'aide de ces conventions, il est assez aisé de représenter la molécule d'ammoniac NH_3 , dont la géométrie est celle d'une pyramide à base triangulaire, ou bien la molécule de méthane CH_4 où les atomes d'hydrogène occupent les sommets d'un tétraèdre, l'atome de carbone étant placé au centre.



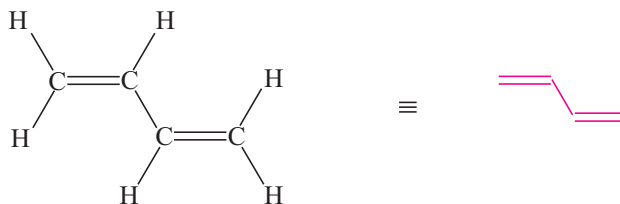
Dans la représentation de Cram, on s'attachera à donner un schéma représentant la perspective globale de la molécule. Ainsi, dans la molécule d'ammoniac, les trois atomes d'hydrogène sont dans un même plan ; on préférera la représentation donnée à gauche plutôt que celle figurant à droite.



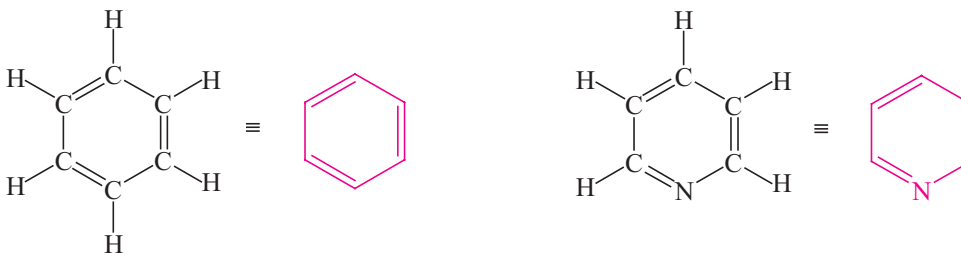
L'ensemble des principales géométries rencontrées en chimie seront décrites plus loin

2. Les simplifications en chimie organique

En chimie organique, les molécules sont principalement formées d'atomes d'hydrogène et de carbone. Par convention, il est possible d'omettre ces atomes. Prenons l'exemple du butadiène C_4H_6 qui est une molécule plane : les quatre atomes de carbone forment une chaîne en zigzag et les différents atomes d'hydrogène sont liés aux atomes de carbone. La première représentation est explicite (tous les atomes sont représentés) et la seconde utilise la convention d'omission des atomes de carbone et d'hydrogène :



De la même façon, le benzène C_6H_6 et la pyridine C_5H_5N , qui sont toutes deux des molécules cycliques planes, seront représentées à l'aide de cette simplification. Bien évidemment, dans le cas de la pyridine, l'atome d'azote doit explicitement figurer dans la représentation simplifiée.



1. L'expression d'une grandeur

En physique ou en chimie, on exprime une grandeur comme la combinaison d'un nombre et d'une unité. En notation scientifique, le nombre est compris entre 1 et 10 multiplié par la puissance de 10 qui convient. Il contient un certain nombre de chiffres dits « significatifs » ; le nombre de chiffres significatifs dépend directement de la précision de la mesure de la grandeur exprimée.

L'unité se réfère à un étalon universellement reconnu. Par exemple, le mètre a longtemps été défini comme la longueur d'une pièce de métal déposée au pavillon de Breteuil à Sèvres. On distingue deux types d'unités actuellement :

- les **unités dites de base** qui sont au nombre de sept et définies indépendamment les unes des autres ;
- les **unités dérivées** qui sont obtenues en multipliant ou en divisant des unités de base entre elles. Un exemple simple est celui de la vitesse qui s'exprime en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, unité dérivée obtenue en divisant une longueur (en mètre) par un temps (en seconde).

2. Le système d'unités international (SI)

C'est le système d'unités de base qui est le plus couramment utilisé. Il comprend sept unités.

le mètre	unité de longueur	m
le kilogramme	unité de masse	kg
la seconde	unité de temps	s
l'ampère	unité de courant électrique	A
le kelvin	unité de température	K
la mole	unité de quantité de matière	mol
le candela	unité d'intensité lumineuse	cd

Les unités dérivées obtenues par multiplication ou division de ces unités de base forment un système cohérent, c'est-à-dire qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser de facteur de conversion pour exprimer les différentes grandeurs dérivées. Pour des raisons historiques, certaines unités du système international portent un nom spécifique, souvent en hommage aux scientifiques qui les ont définies : ainsi le Joule (J) est une unité d'énergie ($1 \text{ J} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$), le Pascal (Pa) une unité de pression ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ m}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$) et le Newton (N) une unité de force ($1 \text{ N} = 1 \text{ m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$).

Il est très vivement recommandé d'utiliser le système international d'unités dans l'expression de toutes les grandeurs ; cependant, il arrive que, pour des raisons pratiques ou historiques, certaines grandeurs soient exprimées à l'aide d'autres unités. Il sera alors nécessaire d'utiliser des facteurs de conversion afin d'effectuer d'éventuels calculs à partir de ces grandeurs.

Prenons l'exemple de la concentration, qui est le rapport entre une quantité de matière et un volume. Dans le système SI, une concentration s'exprime dans l'unité dérivée $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Bien souvent, notamment dans les laboratoires de chimie, les concentrations

sont exprimées en moles par litre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Il est alors nécessaire d'effectuer une conversion afin de revenir au système SI ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

3. Les équations aux dimensions

Une grandeur physique ou chimique peut être accessible par une mesure directe mais également par une relation mathématique la liant à d'autres grandeurs. En système SI, cette équation permet de calculer la valeur numérique de cette grandeur mais aussi son unité (ou sa dimension). Prenons l'exemple d'une force F qui est le produit d'une masse par une accélération :

$$F = M \times \gamma$$

L'accélération γ s'exprime en $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ et la masse M en kg. Si l'on exprime chaque unité des différentes grandeurs entre crochets, on obtient la relation suivante :

$$\begin{aligned} [F] &= [M] [\gamma] \\ \text{soit : } [F] &= \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} = \text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \end{aligned}$$

Une force s'exprime donc en $\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$, ce qui est la définition du Newton donnée plus haut. On peut, de la même façon, retrouver la définition du Joule en sachant qu'une énergie (E) est le produit d'une force (F) dont on vient de déterminer la dimension par une distance (d) :

$$\begin{aligned} E &= F \times d \\ [E] &= [F] \cdot [d] \\ [E] &= \text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m} = \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \end{aligned}$$

On retrouve ici la définition du Joule qui est une unité dérivée du système SI.

Ces équations aux dimensions peuvent également être utilisées afin de déterminer la dimension d'une constante universelle. Prenons l'exemple de la constante de Planck, h . Celle-ci est définie à l'aide de la relation fondamentale reliant une énergie (E) à une fréquence (ν) :

$$E = h \times \nu$$

On a donc :

$$\begin{aligned} [E] &= [h] \cdot [\nu] \\ \text{soit } [h] &= [E]/[\nu] \\ [h] &= \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}/\text{s}^{-1} = \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Dans le système SI, la constante de Planck s'exprime donc en $\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les fonctions utiles

Un petit nombre de fonctions mathématiques sont utiles en chimie générale. Nous ne présentons pas ici une description exhaustive de ces fonctions mais rappelons quelques résultats importants.

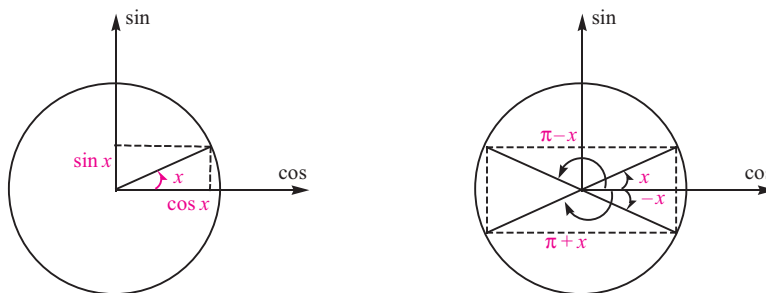
1. Les fonctions trigonométriques

Parmi les quatre fonctions trigonométriques (sinus, cosinus, tangente et cotangente), seules les deux premières sont couramment utilisées en chimie. Ces fonctions sont définies pour toutes valeurs de x et sont périodiques, leur période étant égale à 2π . Les valeurs prises par ces fonctions sont toujours comprises entre -1 et $+1$. On a les relations suivantes :

$\sin(2\pi + x) = \sin x$	$\sin(-x) = -\sin x$	$\sin(\pi - x) = \sin x$	$\sin(\pi + x) = -\sin x$
$\cos(2\pi + x) = \cos x$	$\cos(-x) = \cos x$	$\cos(\pi - x) = -\cos x$	$\cos(\pi + x) = -\cos x$



Ces résultats sont facilement mémorisables en utilisant le cercle trigonométrique dont le rayon est égal à l'unité. L'angle x définit un point sur ce cercle dont l'abscisse est alors $\cos x$ et l'ordonnée $\sin x$.



Les fonctions d'angles somme et différence suivent les relations suivantes :

$\sin(a + b) = \sin a \cos b + \sin b \cos a$	$\sin(a - b) = \sin a \cos b - \sin b \cos a$
$\cos(a + b) = \cos a \cos b - \sin b \sin a$	$\cos(a - b) = \cos a \cos b + \sin b \sin a$

Exercice 1.12

2. La fonction exponentielle e^x

Cette fonction est définie pour toutes les valeurs de x et sa valeur est toujours positive. Elle croît continûment de zéro (lorsque x est infini dans les valeurs négatives) vers plus l'infini lorsque x tend vers plus l'infini. Elle vaut 1 lorsque x est nul. Cette fonction obéit aux relations suivantes :

$$e^0 = 1 \quad e^{(a+b)} = e^a \times e^b \quad e^{ab} = (e^a)^b = (e^b)^a$$

Par la suite, la fonction exponentielle sera très souvent utilisée sous la forme $e^{(-x)}$, x variant de zéro à l'infini. Elle est alors une fonction qui passe de l'unité à zéro en décroissant continûment.

Une relation particulièrement intéressante utilise les nombres complexes :

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

Cette relation peut être utilisée afin de retrouver simplement les expressions de $\sin(a + b)$ ou de $\cos(a + b)$.

Exercice 1.12

3. Les fonctions logarithmes

La fonction logarithme népérien, notée \ln , est la fonction réciproque de la fonction exponentielle. On a donc :

$$\ln(e^x) = e^{\ln x} = x$$

Cette fonction n'est définie que pour x strictement positif et croît continûment de moins l'infini à plus l'infini lorsque x varie de zéro à plus l'infini. En utilisant les résultats donnés pour la fonction exponentielle, on a :

$$\begin{aligned} \ln(ab) &= \ln a + \ln b \\ \ln(a/b) &= \ln a - \ln b \end{aligned}$$

La fonction logarithme décimal, notée \log , est définie selon :

$$\log 10^x = x$$

Comme pour le logarithme népérien, on a la relation :

$$\begin{aligned} \log(ab) &= \log a + \log b \\ \log(a/b) &= \log a - \log b \end{aligned}$$

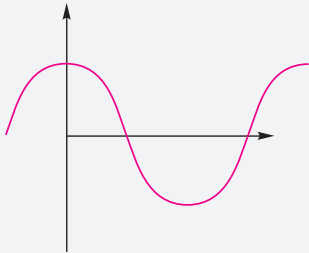
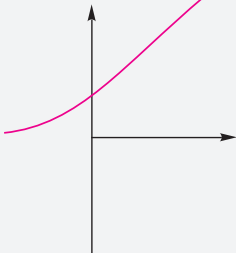
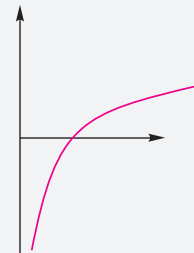
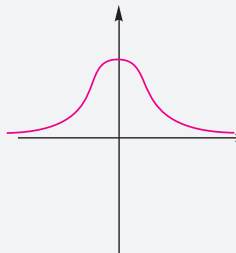
Cette fonction est très couramment utilisée en chimie des solutions où les concentrations (rapportées à une concentration standard) varient fréquemment de 10^{-14} à 10^3 . Le logarithme de ces concentrations varie ainsi entre -14 et $+3$, échelle nettement plus simple à manipuler.

Chapitre 7

4. La fonction gaussienne e^{-x^2}

Cette fonction est définie pour toute valeur de x : elle croît continûment de zéro à 1 lorsque x varie de moins l'infini à 0, puis décroît continûment de 1 à 0 lorsque x croît de 0 à plus l'infini. Elle est symétrique par rapport à 0 et son maximum est obtenu lorsque x est nul ; on l'utilise très fréquemment en calcul statistique.

Représentation des fonctions décrites dans cette fiche

Fonction cosinus	Fonction exponentielle	Fonction logarithme	Fonction gaussienne
			
$f(x) = \cos x$	$f(x) = e^x$	$f(x) = \ln x$	$f(x) = e^{-x^2}$

Les dérivées, primitives et intégrales

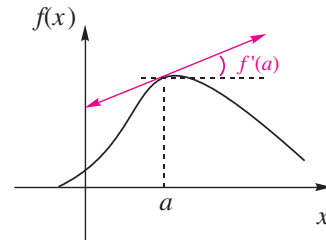
Les principaux résultats concernant les dérivées, primitives et intégrales sont rappelés ici. Dans tout ce qui suit, les fonctions f et g sont supposées continues et dérivables, x étant la variable et a une constante.

1. Les dérivées

Par définition, la dérivée d'une fonction $f(x)$ au point a est la limite de l'expression :

$$[f(x) - f(a)] / (x - a) \text{ lorsque } x \text{ tend vers } a.$$

Si l'on représente le graphe de $f(x)$ en fonction de x , la dérivée (que l'on notera $f'(x)$) au point a est la pente de la tangente à la courbe en ce point.



Les dérivées des fonctions les plus usuelles sont rappelées ci-dessous :

$(x^a)' = a x^{a-1}$	$(\sin x)' = \cos x$
$(a)' = 0$	$(\cos x)' = -\sin x$
$(\ln x)' = 1/x$	$(e^x)' = e^x$

Lorsque deux fonctions, f et g , sont combinées algébriquement, les règles de dérivation sont les suivantes :

$$[f(x) + g(x)]' = f'(x) + g'(x)$$

$$[f(x) \times g(x)]' = f(x) \times g'(x) + f'(x) \times g(x)$$

$$\left[\frac{f(x)}{g(x)} \right]' = \frac{[g(x) f'(x) - f(x) g'(x)]}{g(x)^2}$$

Un résultat important concerne les fonctions composées où x est transformé par la fonction f pour donner y , lui-même transformé par la fonction g . La façon la plus simple d'exprimer le mode de dérivation est d'utiliser une forme compacte de la définition de la dérivée : $f'(x) = df/dx$. On a alors, pour les fonctions composées :

$$g'(f(x)) = dg/dy \times dy/dx \quad \text{avec } y = f(x)$$

Par exemple, si l'on s'intéresse à la fonction e^{-ax} , x est transformé tout d'abord en $-ax$ (fonction f) et on prend l'exponentielle du résultat (fonction g). En appliquant la règle précédente, on obtient :

$$d(e^{-ax})/dx = d(e^{-ax})/d(-ax) \times d(-ax)/dx = e^{-ax} \times (-a) = -ae^{-ax}$$

 Exercice 1.15



En utilisant l'expression exponentielle des fonctions trigonométriques, on retrouve facilement les dérivées de ces fonctions.

2. Les primitives

C'est la transformation réciproque de la dérivée : la primitive de $f'(x)$ est la fonction f elle-même. On notera $\int f(x)dx$ la primitive de $f(x)$. Cependant, puisque la dérivée d'une fonction constante est nulle, une primitive est toujours définie à une constante (C) près. D'après les résultats établis pour la dérivation des fonctions, il est assez simple de trouver les primitives des fonctions les plus fréquemment rencontrées :

$$\int x^a dx = x^{(a+1)} / (a+1) + C \quad \text{si } a \text{ est différent de } -1$$

$$\int (1/x) dx = \ln(x) + C$$

$$\int (e^{-ax}) dx = -e^{-ax} / a + C \quad \text{si } a \text{ est différent de } 0$$

$$\int \sin(ax) dx = -1/a \cos(ax) + C \quad \text{si } a \text{ est différent de } 0$$

$$\int \cos(ax) dx = 1/a \sin(ax) + C \quad \text{si } a \text{ est différent de } 0$$

3. Les intégrales

Une intégrale se calcule entre deux valeurs de x , a et b , que l'on appelle les bornes. L'intégrale de la fonction f entre ces bornes est l'aire de la surface limitée par la fonction f , l'axe des abscisses et les deux verticales en a et b ; la surface est comptée positivement si elle se situe au-dessus de l'axe des abscisses, négativement sinon.

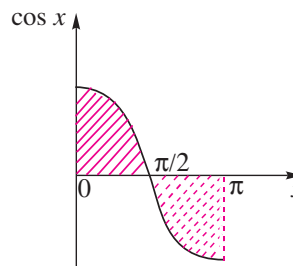
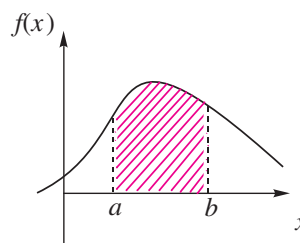
On la note généralement $\int_a^b f(x)dx$. Une façon simple de calculer l'intégrale d'une fonction f est d'utiliser la primitive $F(x)$ de cette fonction à l'aide de la relation suivante :

$$\int_a^b f(x)dx = [F(x)]_a^b = F(b) - F(a)$$

On remarquera que, dans l'expression précédente, la constante C qui permet de définir la primitive de $f(x)$ en toute généralité, disparaît ; en conséquence, l'intégrale n'est pas définie à une constante près. Par exemple, si on calcule l'intégrale de la fonction $\cos x$ entre les bornes 0 et π , on obtient :

$$\int_0^\pi \cos x dx = [\sin x]_0^\pi = \sin \pi - \sin 0 = 0$$

Ce résultat se visualise facilement en remarquant que la fonction $\cos x$ délimite une aire positive entre 0 et $\pi/2$ puis une aire négative de même surface entre $\pi/2$ et π ; la somme fait donc 0 .



Les dérivées partielles

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à une fonction f de plusieurs variables. Afin de simplifier, les principaux résultats seront donnés au départ dans le cas d'une fonction de deux variables, x et y . Les résultats se généralisent aisément au cas général d'une fonction de n variables.

1. Définition

Lorsque l'on dérive la fonction $f(x,y)$ par rapport à x en conservant y constant, on obtient la **dérivée partielle** de f par rapport à x que l'on note $\frac{\partial f}{\partial x}$.

Exemple

Si l'on considère la fonction $f(x,y) = x^2y + xy$, on obtient :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2xy + y$$

de même :

$$\frac{\partial f}{\partial y} = x^2 + x$$

Une propriété importante concerne les dérivées secondes : si les dérivées premières sont continues, alors les deux dérivées secondes obtenues en changeant l'ordre de dérivation sont égales (**théorème de Schwarz**) :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

Cette propriété se vérifie aisément sur l'exemple précédent :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} (x^2 + x) = 2x + 1 \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y} (2xy + y) = 2x + 1$$

2. La différentielle totale exacte

L'accroissement df de la fonction f dû à un accroissement infinitésimal des variables x et y est donné par la relation :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

Exemple

Si l'on prend l'exemple d'un cylindre caractérisé par son rayon r et sa hauteur h , son volume V s'exprime selon : $V = \pi r^2 h$

L'accroissement du volume lors d'une variation simultanée de r et h est donc donné par la relation :

$$dV = \frac{\partial V}{\partial r} dr + \frac{\partial V}{\partial h} dh = 2\pi r h dr + \pi r^2 dh$$



Prenons le cas d'une grandeur g qui varie avec x et y et dont la variation δg s'exprime selon :

$$\delta g = A(x,y) dx + B(x,y) dy$$

Si les deux fonctions A et B vérifient la relation :

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$$

alors, g est une fonction de x et y . Dans ce cas, l'accroissement δg est une différentielle totale exacte et peut être noté dg . Cette propriété est largement utilisée en thermodynamique afin de déterminer les fonctions d'état d'un système.

 Chapitre 5

3. Les gradient et laplacien

Ces deux opérateurs sont généralement utilisés dans le cas de fonctions définies dans l'espace euclidien, c'est-à-dire à trois dimensions, x , y et z .

L'opérateur **gradient** associe à une fonction f un vecteur dont les composantes selon x , y et z sont les dérivées partielles de f par rapport à x , y et z . On le note $\overrightarrow{\text{grad}}f$.

$$\overrightarrow{\text{grad}}f = \begin{cases} \partial f / \partial x \\ \partial f / \partial y \\ \partial f / \partial z \end{cases}$$

L'opérateur **laplacien** transforme une fonction $f(x,y,z)$ en une autre fonction notée Δf par la relation suivante :

$$\Delta f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

Il est alors ici pratique d'introduire l'opérateur **nabla**, noté $\vec{\nabla}$, qui transforme la fonction f en son gradient :

$$\vec{\nabla}f = \overrightarrow{\text{grad}}f$$

Il s'agit d'un opérateur vectoriel et on a :

$$\Delta f = (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla})f = \nabla^2 f$$

Les opérateurs nabla et laplacien permettent de simplifier grandement les écritures et sont largement utilisés en physique et en chimie dans des domaines tels que la thermodynamique, la physique quantique ou l'électromagnétisme.

De nombreuses propriétés chimiques dépendent de la symétrie de la molécule considérée ; il est donc important d'identifier les opérations de symétrie qui conservent sa structure. La définition d'une telle opération est une transformation géométrique qui échange des atomes équivalents ou laisse les atomes invariants. Il existe quatre familles d'opérations de symétrie.

1. La famille des symétries planes

L'image d'un point M par rapport à une symétrie plane est un autre point M' tel que, O étant la projection orthogonale de M sur le plan, la somme des deux vecteurs OM et OM' soit égale à zéro.

Par exemple, dans la molécule d'eau (H_2O), les deux atomes d'hydrogène sont équivalents. Si l'on effectue la symétrie par rapport au plan σ_1 qui bissecte l'angle HOH , l'atome d'oxygène est invariant et les deux atomes d'hydrogène s'échangent : le plan σ_1 est donc bien un plan de symétrie pour cette molécule. Par ailleurs, la symétrie par rapport au plan moléculaire σ_2 laisse les trois atomes invariants : il s'agit également d'un plan de symétrie pour cette molécule.



2. La famille de l'inversion

Cette famille ne contient qu'une opération de symétrie : l'inversion par rapport à un point qui est traditionnellement notée i . L'image d'un point M par rapport au centre d'inversion O est un point M' tel que les vecteurs OM et OM' soient opposés.

Dans la molécule de dihydrogène, H_2 , le milieu de la liaison $H-H$ est un centre d'inversion car les deux atomes d'hydrogène s'échangent au cours de l'inversion par rapport à ce point. Dans l'éthylène, C_2H_4 , le milieu de la liaison $C-C$ est également un centre d'inversion pour cette molécule : les deux atomes de carbone s'échangent et les quatre atomes d'hydrogène équivalents s'échangent deux à deux (H_1 avec H_3 et H_2 avec H_4). Le centre d'inversion i permet d'introduire la nomenclature (g, u) qui sera utilisée dans l'étude des molécules diatomiques homonucléaires.

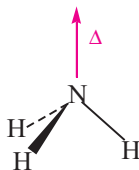
 Fiches 46, 47



3. La famille des rotations

Une rotation se définit par l'axe (Δ) autour duquel elle s'effectue et l'angle de rotation θ . Conventionnellement, on parle de rotation $C_n^m(\Delta)$, l'angle de rotation θ étant égal à $2m\pi/n$.

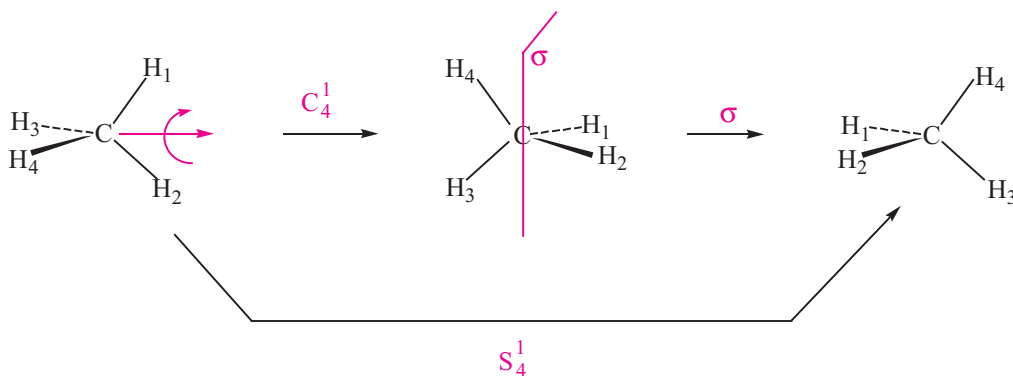
Par exemple, dans la molécule d'ammoniac où les trois atomes d'hydrogène sont équivalents, une rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe Δ échange ces trois atomes ; l'opération $C_3^1(\Delta)$ est donc une opération de symétrie pour cette molécule. La molécule d'ammoniac possède ainsi un axe de symétrie Δ dont on dira qu'il est d'ordre trois.



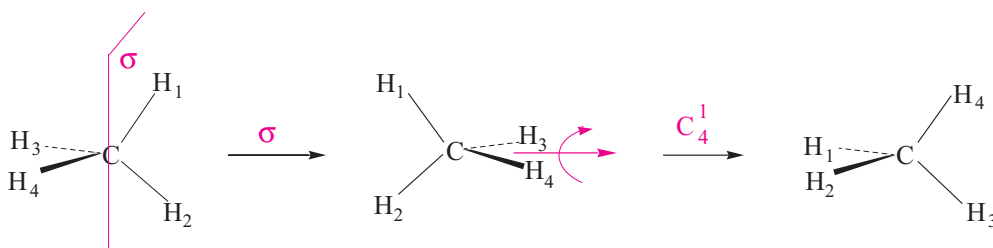
4. La famille des rotations impropres

Cette famille d'opérations de symétrie est nettement plus compliquée que les précédentes. Une opération de rotation impropre $S_n^1(\Delta)$ résulte de la combinaison de deux opérations de symétrie : une rotation $C_n^1(\Delta)$ suivie d'une symétrie plane par rapport à un plan σ perpendiculaire à Δ .

De telles opérations de symétrie sont assez délicates à manipuler et nous nous bornerons à donner un exemple : dans le méthane CH_4 où tous les atomes d'hydrogène sont équivalents, l'axe bissecteur d'un angle HCH est l'axe d'une rotation impropre S_4^1 .



Dans le cas des rotations impropres, l'ordre d'exécution des opérations de symétrie n'a pas d'importance : par exemple pour l'opération S_4^1 il est équivalent d'effectuer d'abord la symétrie plane puis la rotation C_4^1 .



Moyennes et calcul d'erreur

Il existe plusieurs façons de définir la valeur moyenne d'une mesure. L'utilisation de l'une ou l'autre dépend essentiellement de la pratique. Le calcul d'erreur est indispensable pour donner le nombre de décimales significatives.

1. Les chiffres significatifs d'un résultat

Le nombre de chiffres significatifs est celui qui est utilisé pour écrire le résultat d'un calcul ou d'une mesure. Par exemple, 7,62 est écrit avec trois chiffres significatifs. Si rien n'est ajouté, cela signifie que le résultat est connu à 0,01 près, l'incertitude portant sur le dernier chiffre significatif. Si le zéro est le premier chiffre, il ne compte pas, si c'est le dernier, il compte : 0,762 a trois chiffres significatifs alors que 0,07620 en a quatre (quatre après les deux premiers zéros). Dans un tableau de résultats, il est recommandé de donner à toutes les valeurs le même nombre de chiffres significatifs.

- **Addition, soustraction** Le résultat ne doit pas avoir plus de décimales que le nombre qui en comporte le moins : $12 + 11,7 = 24$ (après arrondi).
- **Produit, division** Le résultat ne doit pas comporter plus de chiffres significatifs que la valeur la moins précise.

2. Les moyennes

Soit un ensemble de n mesures d'une même grandeur $x : x_1, x_2, \dots, x_n$, leur valeur moyenne est notée : \bar{x} .

- **La moyenne arithmétique** $X_{\text{arit}} = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + \dots + x_n)$ que l'on écrit sous la forme mathématique :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

Exemple

Calculons la moyenne arithmétique X_{arit} de 10,21 et 13,17 : $X_{\text{arit}} = 23,38/2 = 11,69$.

- **La moyenne géométrique** Elle est définie comme la racine $n^{\text{ième}}$ du produit des n valeurs :

$$\bar{x} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i} \quad (2)$$

Par exemple, la moyenne géométrique $X_{\text{géom}}$ de 10,21 et 13,27 est $X_{\text{géom}} = \sqrt{10,21 \times 13,17} = 11,56$.

- **La moyenne harmonique** Elle est définie par l'expression :

$$\frac{n}{\bar{x}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_i} \quad (3)$$

Par exemple, $2/X_{\text{harm}} = 1/10,21 + 1/13,17$ d'où : $X_{\text{harm}} = 11,50$.



- **La moyenne quadratique** Elle est définie par :

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}} \quad (4)$$

Par exemple, $X_{\text{quad}} = \sqrt{\frac{10,21^2 + 13,17^2}{2}} = 11,78$.

À l'aide des exemples numériques, nous constatons la séquence suivante quand $x_1 < x_2$, tous deux positifs :

$$x_1 \leq X_{\text{harm}} \leq X_{\text{géom}} \leq X_{\text{arit}} \leq X_{\text{quad}} \leq x_2$$

3. Le calcul d'erreur

Si l'on appelle ΔX l'incertitude (ou l'erreur) sur la mesure de X , on a : $X = X_{\text{mesuré}} \pm \Delta X$. Il convient alors de distinguer l'incertitude absolue, ΔX , de l'incertitude relative $\Delta X/X_{\text{mesuré}}$.

Rappelons la différentielle d'une fonction de plusieurs variables, $f(x, y, z)$:

$$df(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \quad (5)$$

et étendons ce résultat au calcul d'erreur en transformant df , dx , dy , dz en Δf , Δx , Δy , Δz respectivement et en prenant les valeurs absolues des dérivées partielles :

$$\Delta f(x, y, z) = \left| \frac{\partial f}{\partial x} \right| \Delta x + \left| \frac{\partial f}{\partial y} \right| \Delta y + \left| \frac{\partial f}{\partial z} \right| \Delta z \quad (6)$$

- **Addition, soustraction** Si l'on considère la fonction $f(x, y) = ax \pm by$, on a : $\frac{\partial f}{\partial x} = a$, $\frac{\partial f}{\partial y} = \pm b$, d'où l'on déduit $\Delta f = |a| \times \Delta x + |b| \times \Delta y$. L'erreur relative s'obtient aisément :

$$\Delta f/f = (|a| \times \Delta x + |b| \times \Delta y)/(ax \pm by) \quad (7)$$

- **Produit, quotient** Examinons le produit : $f(x, y) = axy$.

Nous avons $\frac{\partial f}{\partial x} = ay$, $\frac{\partial f}{\partial y} = ax$, d'où :

$$\Delta f = |a| \times (|y| \Delta x + |x| \Delta y) \text{ et } \Delta f/f = |\Delta x/x| + |\Delta y/y| \quad (8)$$

Le cas du quotient est différent. Soit $f(x, y) = ax/y$.

Nous avons : $\frac{\partial f}{\partial x} = (a/y)$, et $\frac{\partial f}{\partial y} = -(ax/y^2)$ d'où :

$$\Delta f(x, y) = |a| \times (|y| \Delta x + |x| \Delta y)/y^2, \text{ et } \Delta f/f = |\Delta x/x| + |\Delta y/y| \quad (9)$$

L'expression de l'erreur relative est identique pour le quotient et le produit.



Fiche 9

La moyenne arithmétique d'une variable x s'écrit : $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ et, par conséquent : $\sum_{i=1}^n x_i = n\bar{x}$.

1. La variance et l'écart-type

Nous en donnons seulement les définitions afin de comprendre leurs utilisations dans la méthode MCO. Dans tout ce qui suit, nous considérons un ensemble de n valeurs associées $\{x_i, y_i\}$.

- **La variance $V(x)$** Elle est définie par :

$$V(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (1)$$

La relation suivante est souvent utilisée en statistique :

$$V(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i^2 - 2x_i\bar{x} + \bar{x}^2) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i^2 - \bar{x}^2) \quad (2)$$

- **L'écart-type σ_x** Cette quantité est liée à la variance selon :

$$\sigma_x = \sqrt{V(x)} \quad (3)$$

2. La méthode des moindres carrés ordinaire (MCO)

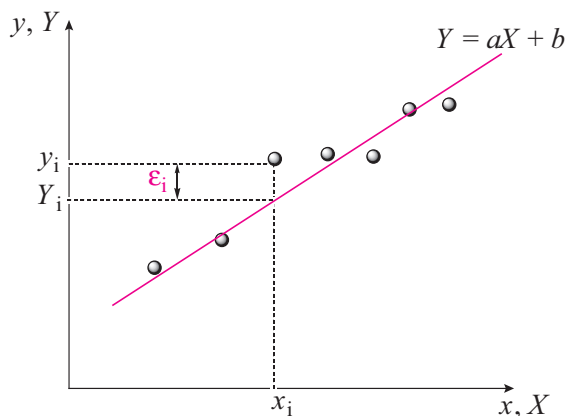
On cherche à joindre par une droite un ensemble de n points définis par les valeurs couplées $\{x_i, y_i\}$. Cette droite est de la forme $Y = aX + b$, X prenant toutes les valeurs x_i . Pour un point donné, nous définissons le « résidu » ε_i par l'expression : $\varepsilon_i = |y_i - Y_i|$ (figure). C'est l'écart entre la valeur y_i et celle qui est obtenue avec l'équation $Y_i = ax_i + b$. Il faut chercher le couple $\{a, b\}$ qui minimise l'expression :

$$R = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2 \quad (4)$$

Nous obtenons les valeurs suivantes :

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (5)$$

$$\text{et } b = \bar{y} - a\bar{x} \quad (6)$$



3. La covariance et le coefficient de corrélation linéaire

• **La covariance cov_{xy}** On la définit par : $\text{cov}_{xy} = a \times V(x)$ (7) où a est le coefficient de la droite trouvée précédemment.

De (2) et (6) nous tirons :

$$\text{cov}_{xy} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (8)$$

• **Le coefficient de corrélation linéaire r_{xy}**

Il est défini par :

$$r_{xy} = \frac{\text{COV}_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} \quad (9)$$

où $\sigma_x = \sqrt{V(x)}$ et $\sigma_y = \sqrt{V(y)}$ d'après (3)

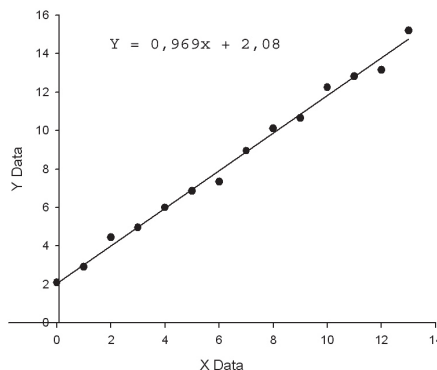
Ce nombre est compris entre 1 et -1 . Si, en valeur absolue, il est proche de 1, la corrélation est bonne, s'il est faible, proche de 0, elle est mauvaise. En pratique, on considère que la corrélation est bonne si r_{xy} est supérieur à 0,866.

Exemple

On considère l'ensemble de valeurs :

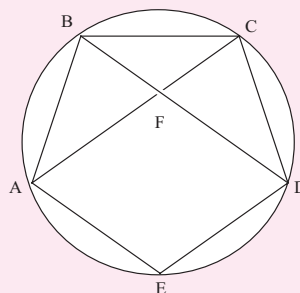
X	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
Y	2,10	2,90	4,45	4,95	6,00	6,85	7,35

X	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00
Y	8,95	10,10	10,64	12,25	12,82	13,15	15,21



Le calcul de a (0,969), b (2,08), r_{xy} ($\approx 0,9$) et le tracé de la droite sont effectués par des programmes accessibles sur une calculatrice.

La première apparition de ce qui allait plus tard être appelé le « nombre d'or » se trouve définie implicitement dans le *Livre XIII des Éléments d'Euclide*, lors de l'étude du pentagone régulier. Le problème posé est le suivant comment partager un segment en deux parties, selon « l'extrême et moyenne raison » ? En d'autres termes, soit un segment AC et F entre ces points, comment placer F pour que l'on ait : $AC/AF = AF/FC$. La solution relève du génie d'Euclide.



Considérons le pentagone inscrit dans un cercle. Les triangles ABC et BFC sont isocèles et semblables d'où l'on tire : $AC/AF = AF/FC$. Nous pouvons calculer ce rapport qui nous donne la valeur du nombre d'or ϕ . En considérant des segments orientés, nous obtenons l'équation $AC^2 - AC \cdot AF - AF^2 = 0$. En divisant l'expression par AF^2 et en posant $AC/AF = x$, nous déduisons l'équation $x^2 - x - 1 = 0$ dont les racines sont : $x = (1 \pm \sqrt{5})/2$. Dans notre cas de figure nous obtenons $AC/AF = 1,61810339887\dots$, généralement tronqué à 1,618, valeur usuelle de ϕ . L'autre racine est $\phi' = 0,618$. (Il est aisé de vérifier que $\phi \cdot \phi' = 1$). Il existe à ce jour des milliers de traités relatifs au **nombre d'or** et à ses propriétés esthétiques. Gardons la tête froide, en dernier recours, il appartient à chacun de s'en faire une idée...

L'introduction des chiffres indo-arabes

Tout en utilisant les relations de proportion qui le définissent, Euclide n'a pas calculé le nombre ϕ . Un tel calcul numérique n'est possible qu'avec l'utilisation des nombres réels et l'utilisation des chiffres indo-arabes dans les écrits occidentaux ne date que des environs de l'an 1000. On en trouve la première apparition dans le *Codex Vigilanus*, apparu en 976 au monastère de Saint-Martin d'Albeda, appartenant alors au royaume de Pampelune. On attribue cette utilisation à l'influence de Gerbert d'Aurillac, (vers 950-1003) qui devint pape sous le nom de Sylvestre II, de 999 à 1003. Mais c'est à Leonardo Pisano (1175-1250) appelé **Fibonacci**, que l'on doit l'utilisation régulière de ces chiffres.

Des lapins au nombre d'or

C'est pour calculer la descendance régulière d'une famille de lapins que Fibonacci a défini sa fameuse suite : partant de deux nombres, 0 et 1 par exemple, on forme le suivant par addition des deux précédents : 0 1 1 2 3 5 8 13 21 34 55 89... Il est possible de montrer qu'à un ordre élevé, le rapport de deux nombres consécutifs est égal à ϕ .

Une remarque utile

Il est aisé d'obtenir une valeur proche de ϕ en remarquant que $8/5 = 1,6$. Beaucoup de créateurs s'en servent sans passer par la valeur exacte de 1,618.

- 1.1** La dérivée de $\sin ax$ par rapport à x est :
- a. $a \sin ax$
 - b. $a \cos ax$
 - c. $a^2 \cos ax$
- 1.2** La fonction e^{ax} est :
- a. toujours positive
 - b. toujours négative
 - c. positive ou négative selon la valeur de a
- 1.3** Une réaction photochimique sur une molécule neutre conduit à la formation :
- a. d'un radical
 - b. de deux radicaux
 - c. de trois radicaux
- 1.4** Un cation possède :
- a. un électron célibataire
 - b. une charge négative
 - c. une charge positive
- 1.5** L'unité de charge électrique est :
- a. le Coulomb
 - b. l'Ampère
 - c. le Volt
- 1.6** À une constante près, la primitive de la fonction $1/x$ est :
- a. e^x
 - b. $-1/x^2$
 - c. $\ln(x)$
- 1.7** Une rotation impropre combine :
- a. deux rotations
 - b. deux symétries planes
 - c. une rotation et une symétrie plane
- 1.8** La moyenne géométrique de deux mesures, x_1 et x_2 est :
- a. $\frac{1}{2}(x_1 + x_2)$
 - b. $\frac{1}{2}(x_1 \cdot x_2)$
 - c. $\sqrt{(x_1 \cdot x_2)}$

Réponses

1.1 b.

1.2 a.

1.3 b.

1.4 c.

1.5 a.

1.6 c.

1.7 c.

1.8 c.

Exercices

Les corrigés sont regroupés en fin d'ouvrage (p. 470)

Masse molaire : nombre d'Avogadro

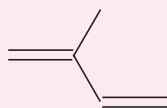
- 1.1** Un grain de sable pèse approximativement 3 μg . Combien pèse 1 mol de grains de sable ?
- 1.2** Le volume de l'océan Atlantique est estimé à 323 700 000 km^3 et celui d'une cuillère à café est approximativement égal à 5 mL. Combien l'océan Atlantique contient-il de cuillères à café d'eau ? Comparer ce nombre à celui d'Avogadro.
- 1.3** Calculer la masse molaire des molécules suivantes :



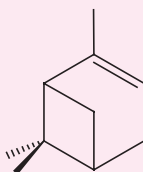
On prendra les masses atomiques suivantes : H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; P = 31 ; Cl = 35,5 ; Br = 79,9.

Représentation

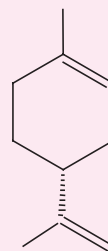
- 1.4** La molécule AlCl_3 est plane et tous les angles Cl-Al-Cl sont égaux. Représenter cette molécule dans le plan de la feuille et dans un plan perpendiculaire.
- 1.5** Représenter la molécule d'allène $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ sachant que l'enchaînement des atomes de carbone est linéaire et que les deux groupes CH_2 terminaux sont dans deux plans perpendiculaires.
- 1.6** Donner la formule brute de l'isoprène dont la représentation conventionnelle est donnée ci-dessous.
- 1.7** Même question pour l' α -pinène, constituant présent dans la menthe, la lavande ou le gingembre.
- 1.8** Même question pour le limonène qui est la molécule donnant le parfum d'orange ou de citron.



isoprène



α -pinène



limonène

Équations aux dimensions

- 1.9** Définir les unités de la permittivité du vide ϵ_0 à partir de l'équation $F = qq'/(4\pi\epsilon_0 d^2)$. La force F a pour dimension masse \times accélération, soit $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$. Les charges q et q' sont mesurés en coulombs dont les unités sont : 1 C = 1 seconde \times 1 ampère : s·A.
- 1.10** Dans l'échelle de Mulliken, l'électronégativité χ d'un élément A est définie de la façon suivante :

$$\chi(A) = K (PI(A) + EA(A)).$$

Où $PI(A)$ et $EA(A)$ sont des énergies représentant respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de l'élément considéré.

Sachant que l'électronégativité ne possède pas de dimension, déterminer celle de la constante K .

1.11 Une fonction d'onde Ψ définit la probabilité de présence δP d'une particule dans un petit volume δV selon la relation :

$$\delta P = \Psi^2 \times \delta V$$

La probabilité δP n'ayant pas de dimension, déterminer celle de la fonction d'onde.

Fonctions mathématiques

1.12 On cherche ici à retrouver les expressions des sinus et cosinus impliquant des angles somme à partir de l'expression exponentielle. On rappelle que $e^{ia} = \cos a + i \sin a$.

- Exprimer $e^{i(a+b)}$ en fonction de e^{ia} et de e^{ib} .
- Développer l'expression précédente en faisant apparaître les fonctions sinus et cosinus des angles a et b .
- En déduire les expressions de $\sin(a+b)$ et $\cos(a+b)$ par identification des parties réelles et imaginaires.

1.13 Mêmes questions pour les sinus et cosinus de l'angle $(a-b)$.

1.14 Déduire des relations précédentes les expressions de sinus et cosinus des angles $(\pi-a)$ et $(\pi+a)$ en fonction de $\sin a$ et $\cos a$.

1.15 On cherche à retrouver les expressions des dérivées des fonctions sinus et cosinus en utilisant l'expression exponentielle :

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

- Dériver la fonction e^{ix} par rapport à x dans l'expression précédente.
- En déduire les expressions des fonctions dérivées de $\sin x$ et $\cos x$ en identifiant les parties réelles et imaginaires dans la relation obtenue.

1.16 Montrer que le graphe de la fonction gaussienne $f(x) = e^{-x^2}$ présente une tangente horizontale en $x = 0$.

1.17 Montrer que l'intégrale $\int_0^{2\pi} \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) dx$ est égale à 0.

1.18 On s'intéresse à la fonction $f(x) = (2-x)e^{-ax}$ où a est une constante.

- Établir le sens de variation de cette fonction pour x variant de 0 à $+\infty$.
- En déduire le graphe de $f(x)$ en fonction de x . Où cette fonction s'annule-t-elle ?

1.19 Calculer la primitive de la fonction $\sin\theta\cos\theta$ de deux façons différentes :

- En utilisant la relation $\sin\theta\cos\theta = 1/2\sin(2\theta)$.
- En utilisant la relation $\sin\theta\cos\theta d\theta = d(\sin\theta)$.

Montrer que les deux primitives obtenues sont égales à une constante près.

1.20 Montrer la relation : $\Delta\Psi = A\Psi$ pour la fonction $\Psi(x,y,z) = \sin ax \cdot \sin by \cdot \sin cz$ où a , b et c sont des constantes. Calculer A .

1.21 Trouver les extrema (minimum ou maximum) en fonction de la constante a de la fonction :

$$P(r) = r^a e^{-ar}$$

1.22 L'équation de la progression d'une contagion peut être modélisée sous la forme :

$$P_{n+1} = \alpha(P_n)^\beta$$

P_n est la population concernée après un certain nombre de mesures régulières marquées par l'indice n . On pose $0 < \beta < 1$ et $\alpha > 1$. Soit P_0 la population de la première mesure.

- En opérant par récurrence, exprimer P_n en fonction de P_0 .

b) On cherche à simplifier la somme $D_n = 1 + \beta + \beta^2 + \beta^3 + \dots + \beta^{n-1}$. À cette fin, on forme la différence la différence $F = D_{n-1} - \beta D_{n-1}$. Exprimer D en fonction de β .

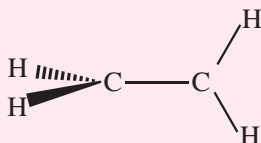
c) Exprimer P_n en fonction de α , P_0 et D_n . Quelle est la limite de P_n quand $n \rightarrow \infty$? Quelle conclusion peut-on en tirer? Application numérique : les paramètres *empiriques* suivants ont été proposés : $\alpha = 2,17$, $\beta = 0,928$.

Symétries

1.23 Donner les éléments de symétrie de la molécule d'éthylène C_2H_4 . On précise qu'il y a trois plans, trois axes et un centre.

1.24 Donner les éléments de symétrie de la molécule d'ammoniac NH_3 . On précise qu'il y a trois plans et un axe.

1.25 Dans son premier état excité, l'éthylène C_2H_4 présente une géométrie gauche dans laquelle les deux groupes méthylène se placent dans des plans perpendiculaires.



Montrer que cette molécule possède un axe S_4 .

Chapitre 2

Atomistique



Objectifs

Ce chapitre aborde l'ensemble des propriétés des atomes, principalement dans le cadre de la mécanique quantique. Dans un premier temps nous traitons de l'atome isolé (fiches 11 à 15) en commençant par décrire la formation des atomes au sein de l'Univers ainsi que leur constitution à partir des composants élémentaires, protons, neutrons et électrons. L'existence et les principales propriétés des isotopes sont abordées ainsi que quelques applications, notamment en médecine.

Dans un second temps nous décrivons l'atome en tant qu'objet quantique (fiches 16 à 21) avec une introduction aux grands axiomes de la mécanique quantique. Suit une présentation du modèle de l'atome de Bohr et des grands principes de quantification de l'énergie. Nous traitons également le concept fondamental d'atome hydrogénoïde qui permet de définir les nombres quantiques.

À l'aide de ces nombres quantiques nous abordons dans un dernier temps le concept d'orbitale atomique et les grandeurs physiques associées (fiches 22 à 32) qui permettent d'établir la structure électronique de tous les éléments. Nous présentons les principales propriétés associées aux OA : potentiel d'ionisation, affinité électronique, électronégativité. Cette partie se conclut par la description des grandes familles de la table de Mendeleïev.

Les bonus web sur www.dunod.com

- Retrouvez un focus supplémentaire sur la découverte de la classification périodique.

1. L'Univers : une immensité presque vide

Pour nous familiariser, commençons par quelques très grands nombres. Ces derniers résultent d'approximations couramment admises :

- l'Univers contient environ 10^{80} atomes (à titre indicatif, un homme de 80 kg contient $3,5 \times 10^{27}$ atomes) ;
- il est admis que son rayon est voisin de $1,32 \times 10^{26}$ m, ce qui conduit à un volume de 3×10^{80} m³ ;
- sa masse, rapportée à la matière ordinaire, est estimée à 10^{53} kg.

Les nombres précédents conduisent à la présence moyenne de trois **nucléons** (proton ou neutron) par mètre cube. Ce nombre très faible est contraire à l'intuition usuelle qui considère que l'Univers est rempli de milliards de galaxies. En réalité, ces corps massifs sont séparés par d'immenses espaces à peu près vides.

La masse du Soleil est de 2×10^{30} kg. L'Univers contient, pour l'essentiel, environ 10^{23} étoiles moyennes, analogues au Soleil. Ce nombre est presque égal au nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$). Nous en concluons que dans 3 g d'eau (1/6 de mole, soit 10^{23} molécules), il y a à peu près autant de molécules que d'étoiles dans l'Univers.



Fiche 2

2. La fabrication des atomes

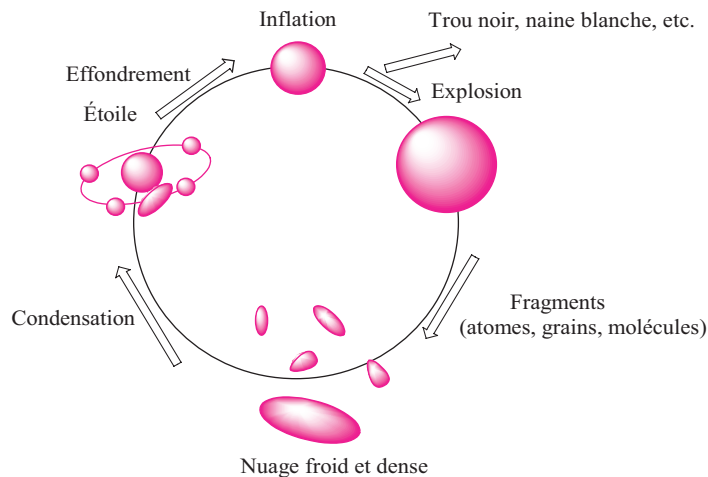
Dans l'Univers actuel, l'hydrogène (H) représente environ 76 % de la matière présente et l'hélium (He) compte pour 23 %. Tous les autres atomes ne constituent qu'environ 1 % de la masse totale. Les premiers atomes légers (H, He, et pour partie le lithium, Li) ont été formés dès les débuts de l'Univers.

Dans la théorie standard du Big Bang, l'hydrogène et l'hélium sont formés entre une seconde et quelques minutes après l'inflation initiale.

300 000 ans après le Big Bang, les noyaux atomiques peuvent capturer les électrons de façon stable. Le rayonnement devient distinct de la matière et sa trace se retrouve dans le fameux « rayonnement fossile ».

Les atomes plus lourds sont formés dans les étoiles massives selon un cycle identique à celui qui a donné naissance au système solaire :

- condensation rapide d'un nuage diffus ;
- évolution de l'étoile qui consomme le combustible atomique (essentiellement l'hydrogène) ;
- quand le combustible se raréfie, l'étoile s'effondre, des atomes lourds sont formés par condensation ;
- l'étoile explose et disperse les atomes formés.



Le cycle d'une étoile

3. Les atomes sur Terre

La composition de la Terre diffère radicalement de celle de l'Univers qui nous entoure. Nous vivons sur une planète où les atomes « lourds » sont majoritairement présents. Le tableau suivant donne la composition de la croûte terrestre.

Élément	Symbole	% en nombre d'atomes
Oxygène	O	62,6
Silicium	Si	21,2
Aluminium	Al	6,5
Sodium	Na	2
Fer, calcium	Fe, Ca	< 2 %
Magnésium	Mg	< 2 %
Autres (y compris le carbone, l'azote, le phosphore)		< 4 %

L'essentiel de l'hydrogène sur Terre se trouve sous forme d'eau (H_2O). Les gaz rares (hélium, argon, néon) sont dispersés dans l'atmosphère.

La table précédente montre que la Terre est constituée en grande partie de dérivés du silicium et de l'oxygène, en particulier de roches silicatées. Ces dernières se trouvent à l'état solide en surface et liquide ou pâteux dans le manteau profond. Le noyau central est constitué majoritairement de fer. La couche la plus externe où nous vivons comporte par endroits une faible couverture végétale, composée pour l'essentiel par des hydrates de carbone.

 Fiches 53, 64