

Les cours de Paul Arnaud

# Chimie générale

9<sup>e</sup> 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

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

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff  
[www.dunod.com](http://www.dunod.com)

ISBN 978-2-10-085426-4

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 gras<sup>1</sup>.

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 renvois<sup>2</sup> 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.

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<sup>e</sup> 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<sup>e</sup> 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](mailto:beatrice.george@univ-lorraine.fr)

**Fabrice Mutelet**

[fabrice.mutelet@univ-lorraine.fr](mailto:fabrice.mutelet@univ-lorraine.fr)

**Isabelle Ziegler-Devin**

[isabelle.ziegler@univ-lorraine.fr](mailto:isabelle.ziegler@univ-lorraine.fr)

**Françoise Rouquérol**

[francoise.rouquerol@univ-amu.fr](mailto:francoise.rouquerol@univ-amu.fr)

**Gilberte Chambaud**

[gilberte.chambaud@u-pem.fr](mailto:gilberte.chambaud@u-pem.fr)

**Roland Lissillour**

[roland.lissillour@wanadoo.fr](mailto:roland.lissillour@wanadoo.fr)

**Abdou Boucekkine**

[abdou.boucekkine@univ-rennes1.fr](mailto:abdou.boucekkine@univ-rennes1.fr)

**Renaud Bouchet**

[renaud.bouchet@lepmi.grenoble-inp.fr](mailto:renaud.bouchet@lepmi.grenoble-inp.fr)

**Florence Boulc'h**

[florence.boulch@univ-amu.fr](mailto:florence.boulch@univ-amu.fr)

**Virginie Hornebecq**

[virginie.hornebecq@univ-amu.fr](mailto:virginie.hornebecq@univ-amu.fr)



# Table des matières

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Avant-propos de Paul Arnaud : Le livre, mode d'emploi                  | III       |
| Avant-propos de la 9 <sup>e</sup> édition                              | VII       |
| Introduction à la chimie                                               | 1         |
| <b>1 Atome et élément : premiers modèles de l'atome</b>                | <b>9</b>  |
| 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        |
| <b>2 Structure du noyau atomique</b>                                   | <b>29</b> |
| 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        |
| <b>3 Organisation des électrons dans les atomes</b>                    | <b>46</b> |
| 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  |
| <b>4</b> | <b>Classification périodique des éléments</b>                       | 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 |
| <b>5</b> | <b>La liaison chimique : du modèle de Lewis au modèle quantique</b> | 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 |
| <b>6</b> | <b>Géométrie des molécules</b>                                      | 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 |

|           |                                                                                                             |     |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>7</b>  | <b>Moment dipolaire – Magnétisme – Forces intermoléculaires</b>                                             | 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 |
| <b>8</b>  | <b>États de la matière</b>                                                                                  | 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 |
| <b>9</b>  | <b>Structure des cristaux</b>                                                                               | 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 |
| <b>10</b> | <b>Matière et énergie : introduction à la thermodynamique</b>                                               | 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 |
| <b>11</b> | <b>Conservation de l'énergie – Premier principe de la thermodynamique</b>                         | 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 |
| <b>12</b> | <b>Prévision du sens des transformations spontanées</b>                                           | 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 |
| <b>13</b> | <b>Caractérisation thermodynamique de la matière</b>                                              | 290 |
| 1         | Corps purs                                                                                        | 290 |
| 2         | Mélanges et solutions                                                                             | 296 |
|           | Testez-vous                                                                                       | 304 |
|           | Entraînez-vous                                                                                    | 306 |
|           | Réponses aux QCM                                                                                  | 306 |

|           |                                                                                      |     |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>14</b> | <b>Changements d'état physique de la matière – Diagramme de phases</b>               | 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 |
| <b>15</b> | <b>Approche quantitative des transformations chimiques : avancement de réaction</b>  | 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 |
| <b>16</b> | <b>Application des principes de la thermodynamique aux transformations chimiques</b> | 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 |
| <b>17</b> | <b>Lois générales des équilibres chimiques</b>                                       | 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 $\xi$ | 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 |
| <b>18</b> | <b>Réactions acidobasiques en solution aqueuse</b>                                                                                   | 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 |
| <b>19</b> | <b>Dissolution, équilibres de précipitation et de complexation en solution aqueuse</b>                                               | 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 |
| <b>20</b> | <b>Réactions électrochimiques et réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse</b>                                                  | 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 |
| <b>21 Introduction à la thermodynamique appliquée aux organismes vivants</b>       | 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 |
| <b>22 Cinétique chimique : Réacteurs et mesure de la vitesse - Lois de vitesse</b> | 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 |
| <b>23 Mécanismes réactionnels</b>                                                  | 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

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| <b>Conclusion</b>              | 591 |
| <b>Réponses aux questions</b>  | 593 |
| <b>Solutions des exercices</b> | 605 |
| <b>Annexes</b>                 | 631 |
| <b>Index</b>                   | 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 *amorcées* (« 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

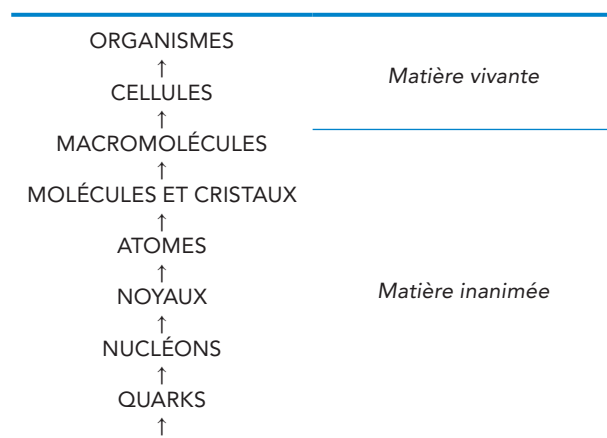
Le mot « chimie » désigne à la fois une science et une industrie. Par ces deux aspects elle est fortement impliquée dans les grands défis de la société et elle y intervient de multiples façons :

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 ?

|                            |                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Santé, médecine</b>     | Médicaments – Anesthésiques – Contraceptifs – Cosmétiques – Outils de diagnostic                                                                                                                                                                                        |
| <b>Matériaux</b>           | Métaux et alliages – Céramiques – Matières plastiques – Matériaux composites – Fibres textiles synthétiques – Élastomères (caoutchoucs) – Papiers et cartons – Nanomatériaux – Matériaux bio-inspirés                                                                   |
| <b>Agriculture</b>         | Produits phytosanitaires : insecticides, pesticides, fongicides – Engrais                                                                                                                                                                                               |
| <b>Transports, énergie</b> | Carburants, fioul, mazout, gaz, hydrogène, solaire, éolien, bioressources, piles et batteries                                                                                                                                                                           |
| <b>Divers</b>              | 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).

|                                                  |                                                                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Principaux produits chimiques industriels</b> | Oléfines, aromatiques, polyéthylène, chlorochimie, fertilisants, résines acryliques, thiochimie, peintures, encres, colles, détergents, parfums et cosmétiques, pharmacie |
| <b>Chiffre d'affaires</b>                        | 75 milliards (6 <sup>e</sup> rang mondial, 2 <sup>e</sup> Europe)                                                                                                         |
| <b>Solde positif de la balance commerciale</b>   | 5 milliards                                                                                                                                                               |
| <b>Emplois</b>                                   | 160 000 salariés                                                                                                                                                          |
| <b>Une réalisation</b>                           | 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<br>(élément)                                           | Édifices<br>(espèces<br>chimiques)                             | Relations<br>pondérales<br>(masse)                   | Thermodynamique<br>(échanges d'énergie) | Cinétique<br>(temps)                       |
|                                       |                                                               | Liaison<br>chimique                                            |                                                      | Modélisation                            |                                            |
| Niveau<br>microscopique               | Structure<br>des atomes                                       | Structure<br>des<br>molécules<br>et des<br>cristaux            | Masses<br>atomiques                                  | Thermodynamique<br>statistique          | Mécanismes<br>réactionnels                 |
| Niveau<br>macroscopique               | Spectroscopie<br>Énergie<br>d'ionisation<br>Électronégativité | Propriétés<br>physiques<br>et<br>chimiques<br>de la<br>matière | Masses<br>molaires<br>Stœchiométrie<br>des réactions | Thermodynamique<br>phénoménologique     | Cinétique<br>formelle<br>(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<sup>e</sup> 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.

### Préalables

- Avez-vous pris le temps de lire le chapitre introductif ? La présentation générale de la chimie et de son étude, et plus particulièrement l'introduction à la chimie physique qu'il contient, sont de nature à vous permettre de mieux imaginer le travail à venir et de donner plus de sens à ce que vous allez apprendre.
- Les points sur lesquels il serait utile de rafraîchir, éventuellement, vos connaissances sont les suivants : notion de charge électrique, positive ou négative. – forces électrostatiques entre particules chargées. – action d'un champ électrique ou magnétique sur une particule chargée (voir un cours de physique). – calcul d'une moyenne pondérée.

## 1 Naissance de la théorie atomique moderne

La théorie atomique est relativement récente. Contenue en germe dans la pensée de divers philosophes de l'Antiquité qui en avaient eu l'intuition, elle n'a été considérée comme une hypothèse scientifique sérieuse qu'au début du XIX<sup>e</sup> siècle.

### 1.1 Limite de la divisibilité de la matière

L'expérience courante montre que *la matière peut être fragmentée* : certains solides peuvent être broyés et réduits en poudre très fine, les liquides peuvent être pulvérisés sous forme de très petites gouttelettes. Elle peut aussi *se disperser* : une goutte d'encre suffit à colorer tout le volume d'un litre d'eau, l'odeur de l'éther ou d'un parfum se répand dans tout le volume d'une pièce.

Depuis très longtemps l'idée a été avancée que cette divisibilité de la matière a une limite et qu'il existe un stade de sa division où on obtiendrait – si on pouvait y parvenir – des particules insécables (c'est-à-dire qui ne peuvent pas être coupées ou divisées), non en raison de la difficulté de l'opération, mais en raison de leur nature même. Cela revient à dire que *la matière n'a pas une structure continue* ; elle est formée d'un agglomérat de ces particules insécables, qui ont très tôt été appelées **atomes** (a-tome signifie étymologiquement : qui ne peut être coupé).

Les philosophes de la Grèce ancienne ont été les premiers à faire l'hypothèse de cette structure discontinue (atomique) de la matière. Mais, faute de preuves expérimentales, cette conception, fondée sur une intuition, est restée une doctrine philosophique jusqu'au début du XIX<sup>e</sup> siècle. L'hypothèse atomique a commencé à devenir une théorie scientifique lorsqu'il est apparu qu'elle pouvait expliquer de façon satisfaisante divers faits expérimentaux.

### 1.2 Modèle de Dalton

Le premier chimiste qui a introduit avec rigueur un point de vue quantitatif dans l'étude des réactions chimiques, Antoine Lavoisier (chimiste français né en 1743, guillotiné en 1794), est souvent considéré comme le père de la chimie moderne. Il a prouvé à la suite d'expériences historiques sur l'oxydation du mercure qu'au cours d'une réaction la masse se conserve : *la masse totale des produits<sup>1</sup> formés est égale à la masse totale des réactifs<sup>2</sup> consommés (loi de Lavoisier)* ; selon la formule restée célèbre qui lui est attribuée, « rien ne se perd, rien ne se crée ».

1. Si nous voulons éviter toute ambiguïté, il est nécessaire d'utiliser un vocabulaire précis. Nous appellerons « réactifs » les espèces chimiques qui entrent en réaction, et « produits » celles qui résultent de la réaction. Il

À la même époque, Joseph Proust (pharmacien et chimiste français, 1754-1826) établissait que *le rapport entre les masses de chaque réactif qui, en s'unissant, ont été consommées dans une réaction pour former un produit différent, est constant* ; par conséquent, les éléments qui constituent ce nouveau produit *s'y trouvent dans un rapport de masse constant (loi de Proust, ou des proportions définies)*. Ainsi les masses d'hydrogène et d'oxygène qui constituent la molécule d'eau sont-elles toujours (quelle que soit l'origine de cette eau) dans le rapport de 1 à 8.

Enfin, John Dalton (chimiste anglais, 1766-1844) a observé pour sa part que *si des espèces chimiques<sup>2</sup> peuvent s'unir dans des proportions différentes pour donner des espèces différentes, les masses de l'une qui s'unissent à une même masse de l'autre sont toujours dans le rapport de nombres entiers simples (loi de Dalton, ou des proportions multiples)*. Ainsi le carbone et l'oxygène peuvent-ils s'unir pour donner soit le monoxyde de carbone CO, soit le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et les masses d'oxygène unies à une même masse de carbone y sont dans le rapport 1 et 2 respectivement.

Ces lois quantitatives établissent que le rapport des masses qui réagissent ne peut varier de manière continue et ne peut prendre que certaines valeurs. Elles ont ainsi conduit, au début du XIX<sup>e</sup> siècle, à l'hypothèse d'une structure discontinue de la matière, à partir de laquelle se sont construites toutes nos connaissances ; leur importance historique a ainsi été considérable. C'est donc la chimie qui a donné sa première base expérimentale et sa première crédibilité à la théorie atomique.

Dans le premier modèle de structure de la matière proposé par Dalton (fig. 1.1), les atomes sont des particules simples, infractionnables et indestructibles. Il en existe un certain nombre qui se différencient par leur masse et qui correspondent chacune à un **élément chimique<sup>3</sup>**, représenté par un symbole (H pour l'hydrogène, C pour le carbone, S pour le soufre, etc.).



**Figure 1.1** – John Dalton (1766-1844).

Le chimiste anglais John Dalton a été le premier à faire un rapprochement entre les premières lois quantitatives de la chimie, établies par Lavoisier et Proust, et l'existence d'atomes indestructibles, se conservant au cours des réactions. Pour lui, à chaque élément devait correspondre un type d'atome, et il détermina même un certain nombre de « masses atomiques » [1.3].

y a un risque de confusion avec la signification plus générale souvent donnée au mot « produit », comme dans les expressions « produit chimique », « produit pharmaceutique », « produit de beauté », etc. En ce sens, les réactifs sont aussi des « produits chimiques ». Mais dans la suite le mot « produit » aura toujours uniquement le premier sens défini ci-dessus.

2. Nous préférons l'expression « espèce chimique » au mot « corps » très couramment utilisé pour désigner une substance ayant une nature chimique bien déterminée (eau, cuivre, dichlore, acide acétique, etc.).

3. Notons qu'il ne faut pas confondre un *élément chimique* (caractérisé par son numéro atomique comme nous allons le voir [1.2.3]) et une *substance simple* qui ne contient qu'un seul élément (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> par exemple) à la différence des *substances composées* qui en contiennent plusieurs (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, par exemple).

Les diverses espèces chimiques qui constituent la matière dans sa diversité sont formées par la réunion, ou combinaison, d'un certain nombre d'atomes pour constituer des **molécules**. Une formule est attribuée à chaque molécule ; elle indique la nature et le nombre des atomes qui la composent. Par exemple, la molécule d'eau a pour formule  $\text{H}_2\text{O}$  car elle est formée par la combinaison d'un atome d'oxygène O et de deux atomes d'hydrogène H. Celle du saccharose (sucre de canne) est  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  car elle est constituée de 12 atomes de carbone, 22 atomes d'hydrogène et 11 atomes d'oxygène.

Ce modèle permet effectivement une interprétation simple et satisfaisante des lois quantitatives des réactions chimiques. Il conduit à considérer une réaction comme un simple réarrangement des atomes présents dans les réactifs, dans les produits de réaction où les atomes sont redistribués de façon différente. Par exemple, la réaction entre le dichlore  $\text{Cl}_2$  et le dihydrogène  $\text{H}_2$  pour donner du chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  peut s'analyser comme une réorganisation en couples mixtes des atomes initialement engagés dans des molécules symétriques. Il faut noter que la conservation des atomes exige qu'il se forme *deux* molécules de chlorure d'hydrogène à partir d'*une* molécule de dihydrogène et *une* molécule de dichlore.

Cette conception des réactions, regardées comme des réarrangements d'atomes, s'applique aussi bien aux réactions les plus compliquées, mettant en jeu de nombreuses molécules et beaucoup d'atomes : on retrouve toujours dans les produits de réaction *tous* les atomes présents dans les réactifs initiaux, et *seulement* eux.

Dans ces conditions, les trois lois quantitatives citées plus haut trouvent effectivement une explication simple :

- Les atomes ne pouvant être ni créés, ni détruits, il s'en trouve autant de *chaque type* (de chaque élément) dans les produits que dans les réactifs et la masse totale n'a donc pas pu changer, ce qui justifie la loi de conservation des masses (loi de Lavoisier).
- Puisque le chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  (par exemple) est formé d'un atome d'hydrogène et d'un atome de chlore, possédant chacun une masse déterminée, sa composition en masse est forcément fixée, ce qui justifie la loi des proportions définies.
- Si deux éléments peuvent se combiner dans des proportions différentes, comme dans  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ , les masses de l'un se combinant à une même masse de l'autre correspondent toujours à un nombre entier d'atomes. Les rapports de ces masses sont donc nécessairement des rapports de nombres entiers simples, puisque ce sont aussi des rapports de nombres d'atomes. La loi des proportions multiples (loi de Dalton) trouve donc également une justification simple.

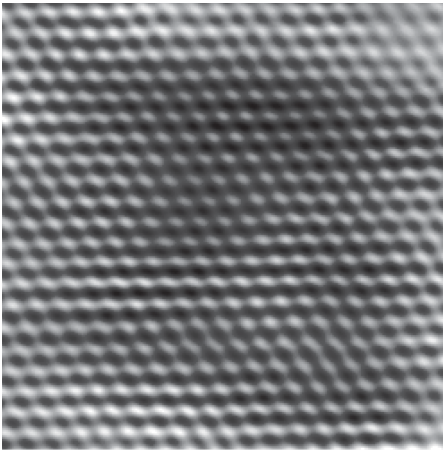
La discontinuité observée dans les proportions selon lesquelles les éléments se combinent trouve donc son origine et son explication dans la discontinuité de la matière elle-même. La plus petite quantité d'un élément qui puisse être échangée au cours d'une réaction chimique correspond à un atome de cet élément. Toute quantité d'un élément échangée correspond toujours à un nombre entier d'atomes.

Le modèle de Dalton ne permet pas d'expliquer ce qui détermine la proportion dans laquelle les éléments s'unissent (par exemple, pourquoi n'existe-t-il pas de molécule  $\text{C}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_3$  ?) et il ne donne aucune base d'interprétation concernant les caractères chimiques des éléments (par exemple, pourquoi certains ont-ils un caractère métallique et d'autres non ?). La découverte que les atomes ne sont pas des particules simples a conduit à développer d'autres modèles mais on a gardé du modèle de Dalton l'idée que les atomes d'éléments différents ont des masses

différentes et celle que les atomes se conservent au cours des réactions chimiques que nous n'analyserons [partie 3] qu'après avoir étudié la structure des atomes et des molécules [2 à 5].

## 2 Découverte des particules fondamentales

Au cours de la période 1875-1910, diverses expériences historiques ont apporté la preuve que les atomes (fig. 1.2) ne sont pas les constituants ultimes de la matière et qu'ils sont eux-mêmes formés de plusieurs types de particules.

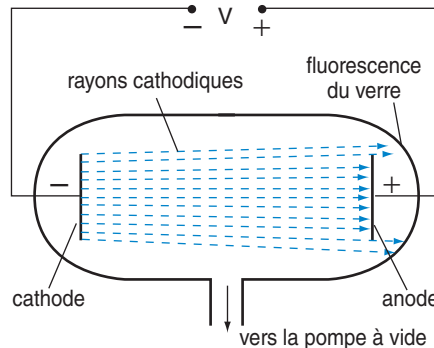


**Figure 1.2** – Une visualisation des atomes.

Cette image, qui représente une surface d'or, n'est pas une photographie car les atomes, trop petits par rapport à la longueur d'onde de la lumière, ne peuvent pas être photographiés. Elle a été réalisée à l'aide d'un ordinateur traitant des informations obtenues par la technique de la microscopie à effet tunnel (STM), qui consiste à explorer la surface d'un solide avec une pointe métallique extrêmement fine déplacée à moins d'un millionième de millimètre au-dessus d'elle. Image obtenue par F. J. Cadete Santos Aires et C. Deranlot (Institut de Recherches sur la Catalyse – UPR 5401 CNRS ; Villeurbanne).

### 2.1 Électron

Lorsqu'on établit une forte différence de potentiel (environ 1 000 volts par cm) entre deux électrodes métalliques placées aux extrémités d'une ampoule de verre contenant un gaz et dans laquelle on peut progressivement réduire la pression (fig. 1.3), on observe deux types de phénomènes.



**Figure 1.3** – Expérience des rayons cathodiques.

Les électrons des rayons cathodiques, accélérés par la différence de potentiel qui existe entre les deux électrodes, viennent frapper le verre de l'ampoule dans la zone anodique et provoquent une fluorescence. Leur trajectoire peut être modifiée par l'action d'un champ électrique ou magnétique extérieur.

Pour une pression de 0,1 à 0,01 bar, le gaz devient lumineux entre les électrodes ; c'est le phénomène de luminescence, utilisé notamment dans les enseignes lumineuses au néon et divers dispositifs d'éclairage. Pour une pression inférieure à 0,01 bar, le gaz reste obscur mais le verre de l'ampoule devient fluorescent à l'opposé de l'électrode négative (cathode).

Cette fluorescence est due à l'impact sur le verre de rayons invisibles, issus de la cathode, qu'on a appelés *rayons cathodiques*. Jean Perrin (physicien français, 1870-1942, prix Nobel 1926) a mis en évidence qu'il s'agit en fait d'un flux de particules et il a montré, en observant les déviations subies par leur trajectoire sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique, qu'elles portent une charge électrique négative. Joseph Thomson (physicien anglais, 1856-1940, prix Nobel 1906) a pu déterminer la valeur de leur rapport charge/masse, et montrer qu'il est le même quels que soient le gaz de l'ampoule ou le métal de la cathode. Ces particules, baptisées **électrons**, sont donc un constituant universel de la matière.

Quelques années plus tard, Robert Millikan (physicien américain, 1868-1953, prix Nobel 1923) a pu déterminer la valeur de la charge de l'électron, qui est négative, en étudiant les mouvements de gouttelettes d'huile électrisées entre les plaques d'un condensateur horizontal (fig. 1.4). La valeur absolue de cette charge représente la plus petite charge électrique que puisse porter une particule. Toute charge électrique ne peut être, en valeur absolue, qu'un multiple entier de celle de l'électron. On utilise souvent la valeur absolue de la charge de l'électron comme charge-unité, et on la désigne par *e* (tabl. 1.1).

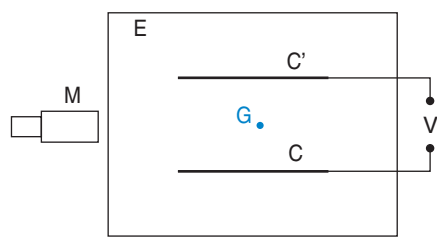


Figure 1.4 – Expérience de Millikan (1908).

- C, C' : plaques métalliques entre lesquelles existe un champ électrique variable.
  - G : gouttelette d'huile électrisée.
  - E : enceinte vide d'air (pour éviter les perturbations par les chocs des molécules d'air sur la gouttelette d'huile).
  - M : microscope d'observation.
- Le mouvement naturel de chute libre de la gouttelette d'huile est modifié (accélééré, stoppé ou inversé) selon la valeur et le signe de la charge qu'elle porte et selon le sens et l'intensité du champ électrique.

La masse de l'électron est très faible dans l'absolu, mais elle l'est aussi de manière relative à l'échelle des atomes : elle est 1 836 fois plus petite que celle du plus léger des atomes, celui d'hydrogène.

Tableau 1.1 Caractéristiques de l'électron.

|        |                                                                                   |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Masse  | $m = 9,109\,389\,7\,(54)\,10^{-31}\,\text{kg}$ , ou $0,000\,55\,\text{u}\,^{(*)}$ |
| Charge | $e = -1,602\,177\,33\,(49)\,10^{-19}\,\text{C}$                                   |

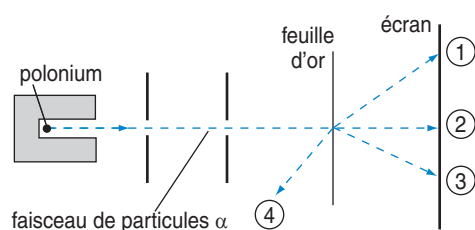
(\*) 1 u (unité de masse atomique) = 1/12 de la masse d'un atome du nucléide <sup>12</sup>C [1.3.1].

## 2.2 Noyau et nucléons

La découverte que les atomes contiennent des électrons, particules négatives et très légères, conduisit à se poser deux questions : où réside la masse de l'atome ? Quelle est la contrepartie de la charge négative des électrons, puisque la matière est globalement neutre ?

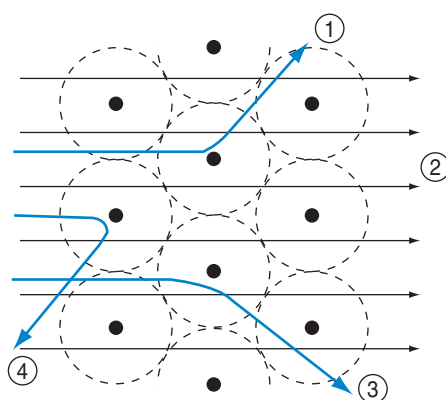
C'est en 1911 que Lord Ernest Rutherford (physicien anglais, 1871-1937, prix Nobel 1908) découvrit le noyau atomique à la suite d'une expérience elle aussi restée célèbre.

Elle consistait à envoyer sur une très mince feuille d'or un faisceau de particules  $\alpha$  (émises par certains éléments radioactifs, comme le polonium) et à observer ce qu'elles devenaient (fig. 1.5). Ces particules ont une masse égale à quatre fois celle d'un atome d'hydrogène et elles portent une charge positive  $+2e$ .



**Figure 1.5** – Expérience de Rutherford (1911).

La plupart des particules  $\alpha$  émises par l'échantillon de polonium traversent sans déviation la feuille d'or et produisent un impact visible sur un écran fluorescent placé derrière elle. De la même manière, on s'aperçoit que certaines particules sont fortement déviées en la traversant. Enfin certaines sont renvoyées en arrière. Ceci montre que la matière constituant la feuille d'or est concentrée dans des particules (les noyaux) laissant entre elles beaucoup d'espace vide. Les fortes déviations observées indiquent que certaines particules  $\alpha$  sont entrées en collision avec des particules beaucoup plus lourdes qu'elles ; les noyaux ont donc une masse importante.



**Figure 1.6** – Trajectoires des particules  $\alpha$ .

Rutherford observa que la plupart des particules traversaient la feuille d'or sans être déviées et qu'un petit nombre d'entre elles étaient soit fortement déviées en la traversant, soit renvoyées en arrière (fig. 1.6). L'interprétation complète des résultats de cette expérience l'amena à conclure que dans la matière, la masse est concentrée dans des particules très distantes les unes des autres par rapport à leurs propres dimensions et chargées positivement : les **noyaux** des atomes.

### QUESTION 1.A

La figure 1.6 suggère qu'il n'y a pas véritablement un choc entre les particules  $\alpha$  déviées et les noyaux du métal, mais que leurs trajectoires sont modifiées lorsqu'elles arrivent à proximité d'un noyau. Comment pourrait-on l'expliquer ?

Après la mise en évidence des noyaux atomiques, on s'est aperçu que ceux-ci ne sont pas des particules simples. Ils sont eux-mêmes constitués de deux types de particules, qui y sont présentes en nombre variable :

- les **protons**, portant une charge positive  $+e$ , et de masse sensiblement égale à 1 dans l'échelle des masses atomiques relatives [1.3.1] (c'est-à-dire, approximativement, la masse de l'atome d'hydrogène). Le symbole utilisé pour le proton est  $p$  ;
  - les **neutrons**, non chargés électriquement et de masse très voisine de celle des protons. Le symbole utilisé pour le neutron est  $n$ .
- Le proton et le neutron sont des **nucléons** (tabl. 1.2).

Tableau 1.2 Caractéristiques du proton et du neutron.

|              | Proton                                                     | Neutron                                       |
|--------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Masse        | 1,672 623 1 (10) $10^{-27}$ kg<br>1,007 276 470 (12) u (*) | 1,674 7 $\cdot 10^{-27}$ kg<br>1,008 66 u (*) |
| Charge (+ e) | 1,602 177 33 (49) $10^{-19}$ C                             | 0                                             |

(\*) 1 u (unité de masse atomique) = 1/12 de la masse d'un atome du nucléide  $^{12}\text{C}$  [1.3.1].

Ce modèle simple du noyau atomique, formé de protons et de neutrons, est suffisant pour apporter des réponses satisfaisantes aux questions qui se posent en chimie. Mais la *physique nucléaire* attribue au noyau une structure beaucoup plus complexe : ces nucléons ne sont pas des particules simples (ou élémentaires), puisqu'ils sont formés d'autres particules, les quarks, qui, à leur tour, ne sont pas non plus des particules simples. Les spécialistes en ce domaine ont identifié de nombreuses particules constitutives du noyau (fermions, leptons, quarks, mésons, baryons, neutrino...) et ils sont toujours en quête de celle qui serait enfin le constituant ultime, élémentaire et fondamental de la matière.

### 2.3 Modèle de Rutherford

Avec ces trois particules fondamentales, électron, proton et neutron, on peut construire un nouveau modèle de l'atome : le modèle de Rutherford.

Dans ce modèle, l'atome se compose :

- d'un **noyau**, chargé positivement, dans lequel est concentrée presque toute sa masse. Il contient des *neutrons* en nombre  $N$  et des *protons* en nombre  $Z$  ; sa charge totale vaut donc  $+Ze$ . Le nombre  $Z$  est appelé **numéro atomique**, et la somme  $Z + N = A$  est le **nombre de masse** de l'atome ;
- d'**électrons**, qui évoluent autour du noyau, dans un espace très grand par rapport à son propre volume ; leur ensemble est souvent appelé le *nuage électronique* de l'atome. Ces électrons n'ont pas tous la même énergie, et ne se trouvent pas tous à la même distance du noyau, mais il existe des sous-ensembles d'électrons ayant des énergies voisines ; chacun de ces sous-ensembles constitue une **couche** électronique.

Les protons et les électrons ont des charges électriques égales en valeur absolue mais de signe contraire et l'atome est globalement électriquement neutre (comme la matière elle-même). Un

noyau qui comporte  $Z$  protons doit donc être entouré de  $Z$  électrons, représentant une charge totale  $-Ze$ .

Cependant un atome peut perdre ou gagner un ou plusieurs électron(s), notamment au cours des réactions chimiques. Il cesse alors d'être neutre et devient un **ion**.

... **Exemples** L'ion sodium  $\text{Na}^+$  (1 électron perdu), l'ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$  (3 électrons perdus), l'ion soufre (appelé ion sulfure)  $\text{S}^{2-}$  (2 électrons gagnés). Les charges des ions sont indiquées en prenant comme unité la valeur absolue de la charge de l'électron.

Le rayon des atomes, c'est-à-dire le rayon du volume sphérique à l'intérieur duquel évoluent les électrons, est de l'ordre de 0,05 à 0,1 nanomètre ( $1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ ). Celui des noyaux est environ dix mille fois plus petit.

### QUESTION 1.B

L'atome d'hydrogène possède un seul électron. Si, dans une maquette à très grande échelle, on représentait son noyau par une sphère de 1 mm de diamètre, quel serait le diamètre du volume sphérique à l'intérieur duquel évoluerait son électron ?

On voit donc que la matière est loin d'être pleine, et qu'elle comporte surtout du vide, même lorsqu'elle nous apparaît compacte et dure. Si un objet posé sur une table ne pénètre pas dans le bois, c'est seulement en raison de l'existence de forces internes qui assurent la cohésion de l'objet et celle de la table.

Dans un échantillon de matière, quel qu'il soit, la masse se trouve concentrée dans des noyaux qui n'occupent qu'une très petite partie du volume apparent de cet échantillon. La masse totale des électrons est par ailleurs négligeable devant celle du noyau (environ 0,02 % pour un atome de masse moyenne). Il en résulte que la masse volumique de la matière condensée (la vraie matière) qui constitue les noyaux est énormément plus grande que celle des espèces chimiques que nous connaissons.

### QUESTION 1.C

La masse volumique du fer vaut  $7,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Sachant que la masse d'un échantillon de fer est concentrée dans des noyaux dont le diamètre est 10 000 fois plus petit que celui des atomes, évaluez approximativement, par un calcul simple et rapide, l'ordre de grandeur de la masse volumique des noyaux de fer (on supposera que les atomes sont assimilables à des sphères au contact les unes des autres).

## 2.4 Nucléide

Un type d'atome est caractérisé par les valeurs des deux nombres  $Z$  (protons ou électrons) et  $N$  (neutrons). Un couple de ces deux valeurs définit un **nucléide**. *Un nucléide est l'ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons et le même nombre de neutrons.*

En pratique, pour identifier un nucléide on remplace le nombre  $N$  par le nombre de masse  $A$ , ce qui donne les mêmes informations, puisque  $A = Z + N$ . Un nucléide dont le symbole serait  $X$  se représente alors ainsi :