que sais-je?

LA CHIMIE GÉNÉRALE

GEORGES CHAMPETIER



PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

N. C.
54
57

QUE SAIS-JE ?

La chimie générale

GEORGES CHAMPETIER
Membre de l'Institut

Onzième édition revue et corrigée

75e mille

220
mars 81

16°R
22330

puf

DL-03-12-1979-32127

DU MÊME AUTEUR

La grande industrie chimique minérale (Coll. « Que sais-je ? », n° 284).

La grande industrie chimique organique (Coll. « Que sais-je ? », n° 436).



ISBN 2 13 036140 4

11e édition : 4e trimestre 1979
© Presses Universitaires de France, 1946
108, Bd Saint-Germain, 75006 Paris

INTRODUCTION

La chimie a été longtemps considérée comme une science expérimentale purement descriptive. Ce n'est plus vrai. Il est bien certain que, sous certains aspects, la chimie est une science naturelle. Ce caractère lui est imposé par la multitude d'espèces chimiques existant à l'état naturel ou obtenues par synthèse ; espèces qu'il faut nécessairement décrire pour les reconnaître, et classer pour établir leurs rapports.

Il fallut attendre la fin du XVII^e^ siècle pour qu'une première tentative fut effectuée par Stahl pour systématiser les réactions chimiques grâce à la notion du phlogistique, principe de la combustibilité. Cette doctrine était, toutefois, trop artificielle pour s'imposer et résister à une confrontation expérimentale bien conduite. Elle devait trouver dans notre grand chimiste Lavoisier un adversaire qui, en multipliant les expériences pour la combattre, allait donner à la chimie le caractère d'une véritable science physique, avec ses lois rigoureuses permettant de comprendre, de prévoir et d'orienter les réactions.

Lavoisier qui, dans bien d'autres domaines, fut un précurseur, doit être considéré comme le créateur de la chimie générale, c'est-à-dire de la partie de la science chimique qui, délaissant le côté descriptif des espèces, s'attache à établir leur constitution, à rechercher les règles de leur classification, à prévoir leurs propriétés et leurs comportements réactionnels.

Pour arriver à ses fins, la chimie générale a dû faire appel aux sciences voisines, en particulier à la physique, et recourir à des techniques de plus en plus rigoureuses et délicates. Ses bases expérimentales lui assurent maintenant de solides assises et ses développements théoriques peuvent être utilisés

comme des guides sûrs. Les rares hypothèses qui subsistent se sont révélées si fécondes, qu'à défaut de leur indiscutable certitude, on peut être assuré qu'elles remplissent leur rôle, en suscitant des recherches et en provoquant, plus ou moins directement, le retour à l'observation expérimentale, arbitre suprême de leur validité.

La plupart des substances naturelles, comme d'ailleurs le plus grand nombre des produits bruts fournis par les réactions chimiques, sont des mélanges de plusieurs corps : soit des *mélanges hétérogènes* formés de parties constitutives différentes, discernables à l'œil ou par examen microscopique, soit des *mélanges homogènes* dont toutes les parties apparaissent identiques. La chimie, qui s'impose de caractériser les corps par des propriétés invariables, ne s'intéresse qu'accessoirement à l'étude des mélanges, et, si son premier objet est d'en reconnaître l'existence, elle a pour tâche primordiale d'en déceler les constituants et de les isoler.

Le rôle de *l'analyse immédiate*, qui met en œuvre des traitements mécaniques ou physiques tels que le tri, la filtration, la cristallisation, la distillation, etc., est de séparer les mélanges en *espèces chimiques définies*, c'est-à-dire en fractions dont la composition et les propriétés demeurent invariables quelles que soient la répétition et la variété des traitements auxquels elles sont soumises.

Certaines de ces espèces chimiques résistent à tous les traitements physiques ou chimiques et ne peuvent être scindées en d'autres constituants chimiques : ce sont les *corps simples*, dont le nombre se limite à une centaine.

Par contre, les *combinaisons chimiques* peuvent être décomposées en donnant les corps simples qui les constituent. Leur nombre est actuellement de plusieurs centaines de mille, et la synthèse en crée continuellement de nouveaux.

D'une manière générale, la formation d'une combinaison fait apparaître des propriétés nouvelles, tout à fait différentes de celles des corps simples constitutifs. Toutefois, il subsiste dans une combinaison quelque chose d'essentiel des corps simples qui la forment. Cette entité du corps simple est l'*élément chimique* ; elle se manifeste par quelques rares caractères particuliers, communs à chaque corps simple et à toutes ses combinaisons : au nombre de ces caractères élémentaires figurent les propriétés radioactives et les phénomènes d'émission ou d'absorption des rayons X.

CHAPITRE PREMIER

LES LOIS DES COMBINAISONS CHIMIQUES

Durant plusieurs siècles les alchimistes ont basé leurs hypothèses relatives à la constitution de la matière sur l'existence de quatre principes indestructibles appelés les quatre éléments : l'*eau*, l'*air*, la *terre* et le *feu*, dont les combinaisons diverses engendraient tous les corps de la nature, en leur communiquant respectivement le caractère liquide, gazeux, solide ou combustible. Sur cette théorie, remontant à Empédocle, s'étaient bercés leurs fallacieux espoirs de la transmutation des corps.

Au début du XVIII^e^ siècle, cette conception avait dû déjà subir maints amendements, et le nombre des éléments s'était accru. Mais c'est à Lavoisier que revient le rare mérite d'avoir su dégager les deux lois fondamentales sur lesquelles s'est érigée la chimie moderne.

I. — Loi de la conservation des éléments

Quel que soit le mode de décomposition que subit l'eau, il n'est jamais possible d'en extraire que deux corps simples ultimes : l'hydrogène et l'oxygène. Si, dans quelques réactions, il se forme de l'ozone, ce dernier est constitué également par l'élément oxygène et peut être facilement décomposé en gaz oxygène. En outre, l'hydrogène et l'oxygène sont toujours dans le rapport des masses de 1 g à 8 g. Inversement, il n'a jamais été possible de former de l'eau en faisant se combiner d'autres éléments que l'hydrogène et l'oxygène, et la combinaison s'effectue dans le rapport des masses précédentes.

Si l'on fait intervenir de l'eau dans une réaction, elle ne peut céder que de l'hydrogène ou de l'oxygène, et ces deux éléments interviennent toujours dans le même rapport des masses.

Aucun fait expérimental n'a pu être relevé à l'encontre de

cette *loi de la conservation des éléments*, qui peut être énoncée comme suit :

La nature des divers éléments constituant un système chimique est invariable quelles que soient les transformations chimiques et physiques dont il est le siège. En outre, les masses respectives de ces éléments, isolables sous forme de corps simples, demeurent, elles aussi, invariables.

II. — Loi de la conservation des masses (loi de Lavoisier)

Jusqu'à Lavoisier, les chimistes ne s'étaient guère préoccupés de faire le bilan de leurs réactions, c'est-à-dire de peser tous les corps intervenant au départ et tous les corps formés, y compris les gaz. Lavoisier vérifia, par un nombre considérable d'expériences, que dans les réactions chimiques la somme des masses des corps formés est égale à la somme des masses des corps mis en œuvre.

L'énoncé de la *loi de la conservation des masses* est actuellement le suivant :

La masse d'un système chimique isolé reste invariable quelles que soient les transformations chimiques ou physiques dont il est le siège.

Cette loi de caractère expérimental a fait l'objet de nombreuses vérifications, de plus en plus rigoureuses, dues, en particulier, à Landolt. Dans tous les cas, il n'a pas été possible de déceler, au cours d'une réaction chimique, une variation de masse supérieure à la précision des méthodes de mesure qui atteignait le dix-millionième.

La loi de la conservation des éléments et la loi de la conservation des masses sont à la base de l'analyse chimique qualitative et quantitative qui, sans elles, ne pourrait avoir de sens.

Les deux lois précédentes s'appliquent, sans qu'il ait été possible de les infirmer, aux réactions courantes de la chimie. Il n'en est pas de même pour les réactions de la *chimie nucléaire* dont la révélation a suivi la découverte de la radioactivité. L'élément a perdu son intangibilité, il peut subir des transmutations spontanées ou provoquées. Dans ce domaine, la loi de la conservation des éléments ne peut plus être envisagée. Il en est de même de la loi de conservation des masses, car les

réactions de transmutation mettent en jeu des énergies considérables entraînant, d'après la mécanique relativiste, des variations corrélatives de masses qui ne peuvent plus être négligées.

III. — Loi des proportions définies en poids (loi de Proust)

Nous avons dit que l'espèce chimique était définie par un ensemble de caractères physiques et chimiques qui lui sont propres. Il est indispensable de déterminer sa composition, c'est-à-dire la proportion des différents éléments qui la constituent. Cette détermination ne peut avoir de valeur que si l'espèce chimique définie conserve une composition pondérale constante dans tout son domaine de pureté. C'est ce que de multiples expériences très précises, effectuées en particulier par Stas, ont vérifié à la suite de l'énoncé de la loi de Proust.

Dans une espèce chimique, définie par toutes ses propriétés autres que sa composition, les proportions en poids des éléments combinés sont invariables.

Dans un mélange, au contraire, les proportions des éléments présents peuvent varier de façon continue. La loi de Proust permet donc de distinguer les espèces chimiques définies des mélanges. Toutefois, si l'invariabilité de la composition pondérale est un critère nécessaire, il n'est pas suffisant pour définir l'espèce chimique. Les mélanges correspondant à une limite de fractionnement satisfont également à cette condition ; aussi est-il indispensable de s'assurer, comme il a été déjà souligné, que la substance considérée garde sa composition constante quels que soient les procédés de fractionnement, très divers, auxquels elle est soumise. Sous cette réserve, l'analyse chimique est un moyen pour déceler les espèces chimiques définies et les caractériser.

IV. — Loi des proportions multiples (loi de Dalton)

Il est fréquent que deux éléments donnent plusieurs combinaisons. Ainsi l'hydrogène en se combinant à l'oxygène forme de l'eau, mais il est également possible d'obtenir une autre espèce chimique définie : *l'eau oxygénée*.

L'analyse révèle que, dans l'eau et dans l'eau oxygénée, les poids d'oxygène combinés à un même poids d'hydrogène sont dans le rapport de 1 à 2. De même, dans l'anhydride sulfureux et dans l'anhydride sulfurique, les poids d'oxygène unis à un même poids de soufre sont dans le rapport de 2 à 3. Un exemple

particulièrement suggestif est celui des oxydes d'azote. Dans l'oxyde azoteux, l'oxyde azotique, l'anhydride azoteux, le peroxyde d'azote et l'anhydride azotique, les poids d'oxygène combinés à un même poids d'azote sont, entre eux, comme les nombres, 1, 2, 3, 4 et 5.

La loi des proportions multiples, dont Dalton eut l'intuition, précise :

Lorsque deux éléments se combinent en proportions multiples, les diverses masses de l'un des éléments qui s'unissent à une même masse de l'autre sont entre elles dans le rapport de deux nombres entiers.

Ces nombres entiers sont petits pour la plupart des éléments, mais, en chimie organique, pour les très nombreuses combinaisons du carbone et de l'hydrogène, ils peuvent avoir des valeurs relativement grandes.

La vérification expérimentale de cette loi se heurte à des difficultés, car la précision des analyses étant forcément limitée, le rapport des deux nombres entiers n'est toujours obtenu qu'avec une certaine approximation. Toutefois, l'amélioration des techniques a toujours conduit à des valeurs de plus en plus proches des nombres entiers envisagés. La vérification est devenue excellente pour le plus grand nombre des combinaisons simples, aussi est-il logique d'admettre qu'il en est de même, dans la limite de la précision expérimentale, pour les combinaisons beaucoup plus compliquées.

La loi de Dalton s'applique également aux combinaisons de plus de deux éléments. Son énoncé est alors le suivant :

Lorsque plusieurs espèces chimiques renferment deux mêmes éléments A et B, le rapport des masses de l'élément B combinées à une même masse de l'élément A dans deux de ces espèces chimiques est égal au rapport de deux nombres entiers, généralement petits.

V. — Loi des nombres proportionnels (loi de Richter)

La loi de Dalton peut être généralisée :

Si a, b, c *sont les masses respectives de trois éléments A, B, C qui se combinent séparément à une même masse* m *d'un quatrième élément M ; les élé-*

ments A, B, C se combinent entre eux suivant des proportions égales aux rapports des masses xa, yb, zc ; x, y, et z *étant des nombres entiers*, généralement *petits.*

Comme précédemment, ces nombres entiers cessent d'être petits dans les séries riches en nombreux composés comme celles du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène en chimie organique, aussi les vérifications de la loi de Richter présentent-elles les mêmes difficultés expérimentales que les vérifications de la loi de Dalton ; mais elles appellent les mêmes observations, et la loi se trouvant justifiée dans les cas simples peut être admise comme valable sans ambiguïté dans les cas compliqués, car elle s'accorde parfaitement avec la précision des déterminations analytiques.

A titre d'exemple, comparons les masses de divers éléments qui se combinent à la masse unité d'hydrogène choisi comme élément de référence.

Rappelons que l'eau est formée par la combinaison de 8 g d'oxygène et de 1 g d'hydrogène. L'hydrogène sulfuré résulte de l'union de 16 g de soufre et de 1 g d'hydrogène. Si l'on détermine analytiquement la composition pondérale des combinaisons oxygénées du soufre, on trouve que l'anhydride sulfureux contient 1 g d'oxygène pour 1 g de soufre, c'est-à-dire 2×8 g d'oxygène pour 1×16 g de soufre. L'anhydride sulfurique correspond à la combinaison de 3×8 g d'oxygène pour 1×16 g de soufre.

8 et 16 sont les *nombres proportionnels* respectifs de l'oxygène et du soufre dans le système ayant pour terme de référence la masse 1 de l'hydrogène.

Dans le système de base considéré, il sera possible d'établir de proche en proche les nombres proportionnels de tous les éléments. Naturellement, il existera autant de systèmes de nombres proportionnels que l'on choisira d'éléments de référence et de masses de comparaison.

VI. — Lois des combinaisons gazeuses (lois de Gay-Lussac)

Les lois précédentes se rapportent aux combinaisons en poids des éléments. Or, de nombreux éléments et de nombreux composés sont gazeux dans les conditions ordinaires. Gay-Lussac a établi deux lois qui s'appliquent aux combinaisons des corps gazeux et qui sont tout à fait comparables aux lois des combinaisons en poids.

1° *Lorsque deux gaz entrent en réaction, les volumes gazeux combinés sont entre eux dans un rapport simple.*

2° *Si le composé formé est gazeux, son volume est dans un rapport simple avec ceux des gaz composants.*

Ainsi, 1 volume d'hydrogène et 1 volume de chlore s'unissent pour former 2 volumes d'acide chlorhydrique ; 2 volumes d'hydrogène se combinent à 1 volume d'oxygène en donnant 2 volumes de vapeur d'eau ; 2 volumes de gaz ammoniac résultent de la combinaison de 1 volume d'azote et de 3 volumes d'hydrogène.

Il est évident toutefois que ces lois ne peuvent avoir de signification que si les volumes envisagés sont rapportés aux mêmes conditions de température et de pression ; mais ces conditions n'ont pas besoin d'être précisées dans les énoncés, car, tous les gaz ayant sensiblement le même coefficient de dilatation et le même coefficient de compressibilité, les rapports de volumes demeurent les mêmes lorsque les conditions de température et de pression sont modifiées de la même manière pour tous les gaz participant à la réaction.

En fait, les lois de combinaisons en volumes n'ont pas la rigueur des lois de combinaison en poids ; elles l'acquerraient si l'on avait affaire à des gaz dans l'état parfait, c'est-à-dire sous très faible pression.

VII. — Combinaisons non-stœchiométriques

Quelques composés ne paraissent pas suivre la loi des proportions définies. Certains corps solides, généralement cristallisés, peuvent présenter une composition variable s'écartant notablement des rapports simples entre les constituants, sans que l'on puisse les considérer comme des mélanges : c'est le cas pour divers oxydes et sulfures métalliques. Ces composés, dits *non-stœchiométriques*, résultent de l'insertion ou de la soustraction dans la maille cristalline du composé stœchiométrique limite d'une petite quantité, variable, de l'un des éléments constitutifs. De même, sur les macromolécules, les réactions peuvent se produire par places d'une façon régie par le hasard *(réactions topochimiques)* et conduire à une quasi-infinité de combinaisons dont la composition varie progressivement. Dans les deux cas toutefois, les apports ou les départs de matière s'effectuent d'une manière discontinue, par quantités égales ou multiples d'une quantité unitaire.

Chapitre II

THÉORIE ATOMIQUE

Le symbolisme chimique remonte aux origines de la science alchimique. Les vieux traités sont recouverts de signes dont la caractéristique essentielle était l'hermétisme, comme d'ailleurs les noms des corps, choisis de manière à rappeler un mode de préparation, une propriété particulière ou une origine naturelle, quand ils ne relevaient pas de la pure fantaisie.

Le développement rapide de la chimie au XVIII^e^ siècle imposa la nécessité d'adopter des règles précises de nomenclature. Cette réforme fut entreprise par un petit groupe de savants comprenant Berthollet, Fourcroy, Guyton de Morveau et Lavoisier qui en fut le principal animateur. Grâce à leurs travaux, la chimie fut bientôt pourvue d'un langage commode et représentatif sur lequel vint se greffer, par la suite, un symbolisme rationnel, découlant de la théorie atomique suggérée par Dalton.

I. — Hypothèses atomique et moléculaire

La discussion des lois des combinaisons en poids et en volume impose l'idée de la *discontinuité de la matière.* Il devient, en effet, très simple de comprendre ces lois si l'on suppose, avec Dalton, que les corps simples entrent en combinaison par quantités discontinues et invariables, caractéristiques de chaque élément ; autrement dit, si chaque corps simple est formé de particules ultimes identiques et indestructibles qui se transportent sans changement de masse d'une combinaison à une autre au cours des réactions chimiques. Ce sont ces particules qui ont reçu le nom d'*atomes*, qui signifie insécables.

D'autre part, on ne peut concevoir que l'on puisse fragmenter indéfiniment un corps, sans lui faire perdre, à partir d'un cer-

tain degré de division, les caractères qui lui sont propres. Il doit donc exister pour chaque corps, simple ou composé, une particule ultime qui, dans son individualité, est encore représentative de l'espèce chimique considérée. Ce grain de matière est la *molécule*.

La molécule d'un corps simple est formée d'un ou plusieurs atomes identiques. Les corps composés résultent de l'union d'atomes différents, dont la nature et le nombre varient suivant les espèces chimiques considérées.

Ainsi, *la molécule d'un corps simple ou composé est la particule ultime de ce corps susceptible d'exister à l'état isolé. L'atome est la particule ultime d'un corps simple susceptible d'entrer en réaction.*

Les lois de la conservation des éléments et de la conservation des masses découlent tout naturellement de l'hypothèse de l'indestructibilité des atomes.

Les molécules des combinaisons chimiques étant constituées d'atomes, ceux-ci ne peuvent s'unir qu'en nombres entiers, il y aura donc nécessairement discontinuité de composition entre les diverses espèces chimiques. En outre, les molécules d'une espèce chimique déterminée étant identiques, elles renferment les mêmes atomes, en mêmes proportions ; leur composition est donc invariable. C'est la loi des proportions définies.

Si les mêmes éléments forment plusieurs combinaisons, c'est qu'ils interviennent par des nombres différents d'atomes ; ces nombres sont nécessairement entiers, d'où la loi des proportions multiples.

Enfin, si a, b, c sont des nombres proportionnels aux masses des atomes A, B, C, leur combinaison mutuelle se fera suivant les proportions en poids xa, yb, zc ; x, y, z sont des nombres entiers puisque les atomes ne peuvent se fragmenter : c'est ce qu'indique la loi des nombres proportionnels.

Les lois de combinaison en volumes faisant également intervenir des rapports de nombres entiers, on en déduit que les corps gazeux entrent en réaction par quantités discrètes. Toutefois, il n'y a pas additivité des volumes, alors qu'il y a additivité des masses.

II. — Réalité des atomes et des molécules

Les hypothèses sur la structure discontinue de la matière et sur l'existence des atomes remontent aux