

mini Manuel

de

chimie générale

Structure de la matière

Cours + Exos

Élisabeth Bardez

Professeur des Universités honoraire
au Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris)

3^e édition

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2007, 2014, 2018

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-078337-3

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.

Table des matières

1	États de la matière, corps purs et mélanges	1
1.1	États physiques de la matière (ou phases)	1
	États solide, liquide et gazeux	1
	Incidence des interactions intermoléculaires et de l'organisation moléculaire sur les propriétés macroscopiques d'une phase	2
1.2	Corps purs et changements de phase des corps purs	5
	Changements de phase (ou changements d'état) des corps purs	5
1.3	Mélanges	10
	Mélanges homogènes	10
	Mélanges hétérogènes	11
	Encadré 1. Tensioactifs, stabilisation des systèmes dispersés et membrane cellulaire	13
	Points clefs	14
	Exercices	15
	Solutions	17
2	Atome et cortège électronique	21
2.1	Existence et constitution des atomes	22
	Élément et atome : définitions	22
	Existence des atomes	22
	Constitution des atomes et des ions	23
2.2	Le cortège (ou nuage) électronique d'un atome	25
	Atome, chimie et électrons	25
	De l'atome de Bohr au modèle quantique	26
	États de l'électron dans un atome	34
	Configuration électronique	46
	Encadré 2. Une histoire de photons et d'électrons : le LASER	51

Points clefs	53
Exercices	54
Solutions	59

3 Éléments et classification périodique 69

3.1 Les éléments et leurs symboles 70

Éléments : langage et histoire 70

Abondance des éléments 72

3.2 La classification périodique des éléments 73

Classification et périodicité 73

Blocs, groupes et familles chimiques 73

Caractère métallique 77

Encadré 3. La Classification périodique des éléments : science, imagination, art et même... marketing 78

3.3 Évolution de propriétés au sein de la classification périodique 80

Dimensions des atomes 80

Énergie d'ionisation 82

Énergie de fixation électronique et affinité électronique 83

Électronégativité 85

3.4 Tendances de réactivité chimique 86

Tendance à l'ionisation 87

Caractère oxydant ou réducteur 88

Points clefs 88

Exercices 90

Solutions 93

4 Noyau atomique, radioactivité, masse et énergie 99

4.1 Noyau atomique, radioactivité et énergie nucléaire 100

Représentation du noyau et définitions 100

Représentation des particules élémentaires 101

Radioactivité 102

Radio-isotopes : traceurs et sources radioactives 109

Encadré 4. Carbone 14 et datation 110

Énergie nucléaire 111

Encadré 5. Le Soleil, une énergie libérée par la fusion 115

4.2	Masse atomique	115
	Masse d'un atome : masse de son noyau ou masse de ses nucléons ?	115
	Masse atomique et unité de masse atomique (u)	116
4.3	Mole, masse molaire et quantité de matière	117
	La mole : un changement d'échelle	117
	Masse molaire	118
	Quantité de matière	119
	Points clefs	120
	Exercices	121
	Solutions	124
5	La liaison covalente et ses modèles	131
5.1	Vue d'ensemble des liaisons interatomiques	132
5.2	Formation de la liaison covalente	133
	Origine de la liaison covalente	133
	Énergie du système constitué de deux atomes	133
	Liaisons covalentes simples et multiples – Valence	134
5.3	Modèle de Lewis	136
	Répartition des liaisons covalentes autour d'un atome	136
	Établissement des structures de Lewis	137
5.4	Orbitales moléculaires de molécules diatomiques	140
	Des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires	140
	Orbitales moléculaires liantes et antiliantes.	
	Cas de la molécule de dihydrogène H_2	140
	Molécules homonucléaires A_2 formées par le fluor, l'oxygène et l'azote	145
	Molécules hétéronucléaires AB	152
	Points clefs	155
	Exercices	156
	Solutions	158
6	Liaison covalente et géométrie des molécules	167
6.1	Données structurales	167
	Géométries de H_2O , NH_3 , CH_4 , BF_3 et BeH_2	168
	Géométries de C_2H_6 , C_2H_4 et C_2H_2	169

6.2 Théorie de la liaison de valence et hybridation des orbitales atomiques	169
Localisation de la liaison covalente	169
Hybridation des orbitales atomiques	170
6.3 Méthode VSEPR	178
Principe de la méthode VSEPR	178
Formes des molécules	179
Encadré 6. Linus Carl Pauling : chimiste exceptionnel, homme engagé, personnalité atypique.	184
Points clefs	185
Exercices	186
Solutions	188
 7 Liaison covalente : paramètres structuraux, vibrations, mésomérie	 195
7.1 Enthalpie de liaison	196
Définitions	196
Comment varie l'enthalpie de liaison ?	197
Enthalpie de réaction	197
7.2 Longueur de liaison	198
Définition et mesures	198
Longueur de liaison et enthalpie de liaison	198
7.3 Moment dipolaire	198
Moment dipolaire permanent	198
Moments dipolaires en phase condensée	201
7.4 Vibrations moléculaires	202
Absorption dans l'infrarouge	202
Modèle de l'oscillateur harmonique pour une molécule diatomique	202
Quantification de l'énergie et énergie de point zéro	204
Vibrations dans les molécules polyatomiques	206
7.5 Mésomérie (ou résonance)	206
Géométrie de HNO_3 et NO_3^-	206
Délocalisation des électrons p et mésomérie	207
Stabilisation par résonance	208
Molécules polyatomiques conjuguées	210

Encadré 7. L'art de la conjugaison : de la couleur aux caroténoïdes	214
Points clefs	215
Exercices	216
Solutions	220

8 Interactions non covalentes : ionique, de Van der Waals et liaison hydrogène 227

8.1 Interactions ion-ion et ion-dipôle 228	
Interaction ion-ion	228
Interaction ion-dipôle	230

8.2 Interactions de Van der Waals 232	
Interaction dipôle-dipôle	232
Interaction dipôle-dipôle induit	234
Interaction dipôle instantané-dipôle induit	235
Énergie de Van der Waals	238

8.3 La liaison hydrogène 240	
Observations expérimentales	240
Nature et propriétés de la liaison hydrogène	241
Importance de la liaison hydrogène	241

8.4 Récapitulatif et comparaison des énergies mises en jeu dans les liaisons intermoléculaires 244	
---	--

Encadré 8. La chimie et la vie. L'ADN : un bel exemple d'édifice supramoléculaire	245
--	-----

Points clefs	247
Exercices	248
Solutions	250

Index 255



États de la matière, corps purs et mélanges

PLAN

- 1.1 États physiques de la matière
- 1.2 Corps purs et changements de phase des corps purs
- 1.3 Mélanges

OBJECTIFS

- Revoir les notions fondamentales sur les états de la matière et sur les changements d'état.
- Associer qualitativement les propriétés macroscopiques de la matière aux interactions intermoléculaires à l'échelle atomique.
- Savoir distinguer corps purs et mélanges, mélanges homogènes et mélanges hétérogènes.
- Découvrir les systèmes dispersés, en relation avec leur omniprésence dans notre quotidien.

La chimie est la science de la matière et de ses transformations.
Comment cette matière nous apparaît-elle ? Quelle relation existe-t-il entre son apparence macroscopique et sa constitution à l'échelle élémentaire ?

1.1 ÉTATS PHYSIQUES DE LA MATIÈRE (OU PHASES)

États solide, liquide et gazeux

La matière nous apparaît sous trois **états physiques**, l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux.

- Un **solide** est rigide ; il possède sa forme propre, indépendante du récipient qui le contient, et son volume propre.
- Un **liquide** n'a pas de forme propre. Il prend la forme de la partie du récipient qui le contient ; en revanche, il possède son volume propre.

- Un **gaz** (également appelé vapeur) s'épand dans tout le récipient qui le contient, dont il prend la forme et le volume, si grand soit celui-ci. Un gaz n'a ni forme propre, ni volume propre ; un gaz occupe un volume.

Le *tableau 1.1* résume les points essentiels.

TABLEAU 1.1 PROPRIÉTÉS DÉFINISSANT LES TROIS ÉTATS DE LA MATIÈRE.

État	Symbole	Forme propre	Volume propre
solide	S ou s	oui	oui
liquide	L ou l	non	oui
gazeux	G ou g	non	non

Un état donné de la matière est aussi appelé une **phase** ; phase solide, phase liquide, phase gazeuse.



Une **mésophase** (du grec « *mesos* » = intermédiaire, médian) est une phase intermédiaire entre deux phases. Ce terme s'applique notamment aux **cristaux liquides**, dont certaines propriétés les font assimiler à des liquides, et d'autres à des solides.

Incidence des interactions intermoléculaires et de l'organisation moléculaire sur les propriétés macroscopiques d'une phase

a) Forces intermoléculaires de cohésion et agitation thermique

Les différences observées à l'échelle macroscopique entre les états solide, liquide et gazeux sont dues aux **interactions intermoléculaires**, s'exerçant entre les atomes, molécules ou ions constitutifs de la matière (*cf. chapitre 8*). Ces interactions sont responsables de la cohésion de la phase.

Isolément ces forces mettent en jeu de très faibles énergies. Cependant, parce qu'elles sont très nombreuses, elles sont d'une importance primordiale.

Les interactions intermoléculaires s'opposent, dans une phase donnée, à l'agitation propre des particules, qualifiée d'« **agitation thermique** », car d'autant plus importante que la température est plus

élevée. L'agitation thermique est un mouvement incessant, totalement aléatoire.

L'intensité des forces intermoléculaires au sein d'une substance donnée diminue généralement quand on passe de la phase solide à la phase liquide, mais diminue encore beaucoup plus quand on passe de la phase liquide à la phase gazeuse. L'agitation thermique varie en sens inverse. Les particules sont donc beaucoup plus rapprochées dans les phases solide et liquide, qu'en phase gazeuse.

Les solides et les liquides sont de ce fait peu comprimables ; ce sont des **phases condensées**. En revanche, les gaz dans les conditions usuelles sont aisément compressibles ; ce sont des phases diluées.

La compression d'un gaz tend à rapprocher ses particules constitutives les unes des autres, et à réduire le volume qu'il occupe. Elle nécessite un apport d'énergie. Au contraire, l'expansion qui tend à augmenter naturellement le volume occupé, se produit sans apport d'énergie extérieure, et éloigne les particules les unes des autres.

Un gaz dans lequel les interactions entre atomes ou molécules sont négligeables se comporte comme le **gaz parfait**, gaz modèle dont une des particularités est que ses particules sont supposées sans interactions mutuelles.

b) Fluidité et désordre

Au sein des liquides et *a fortiori* des gaz, les interactions ne sont pas assez fortes pour assurer la rigidité. Les particules sont mobiles les unes par rapport aux autres ce qui confère aux liquides et aux gaz une fluidité expliquant qu'ils épousent la forme de leur contenant. Les **fluides** que sont les liquides et les gaz sont cependant sensiblement différents les uns des autres.



L'agitation des particules gazeuses est considérable : dans l'air qui nous entoure, les molécules de dioxygène et de diazote ont, à la température ambiante, une vitesse de l'ordre de $1\,800\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$, soit une vitesse supérieure à celle du son qui est de l'ordre de $1\,250\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$.

L'état gazeux est donc désordonné. Le gaz parfait, où aucune interaction entre les particules ne vient contrarier l'agitation moléculaire, est le siège d'un désordre parfait.

Dans l'état liquide, l'agitation des particules est limitée par leur proximité mutuelle, un liquide est moins désordonné qu'un gaz ;

cependant, l'agitation moléculaire permet à des liquides miscibles mis en contact de se mélanger, comme par exemple l'eau et l'éthanol.

Selon l'importance des forces intermoléculaires s'opposant à l'agitation thermique et au glissement des particules les unes sur les autres, les liquides sont plus ou moins visqueux. Les huiles sont des liquides visqueux, les colles le sont encore plus. La viscosité diminue quand l'agitation moléculaire augmente, donc lorsque la température augmente.

c) Solides : de l'ordre au désordre

Au sein des phases solides, les particules élémentaires peuvent être organisées de façon ordonnée et régulière ; la structure est alors cristalline.

Le cuivre Cu, le quartz (silice SiO_2 cristallisée), le chlorure de sodium NaCl, la glace (H_2O solide) sont des solides cristallins. Chacun d'eux illustre un type donné de **solides cristallins** : cristaux métalliques, covalents, ioniques et moléculaires.

Les structures cristallines sont, soit **isotropes**¹ comme, par exemple, la structure du diamant, soit **anisotropes**² comme la structure du graphite, le diamant et le graphite correspondant à deux cristallisations différentes du carbone (*figure 1.1*). Il en résulte des propriétés spécifiques : optiques, électriques, mécaniques, etc. différentes.

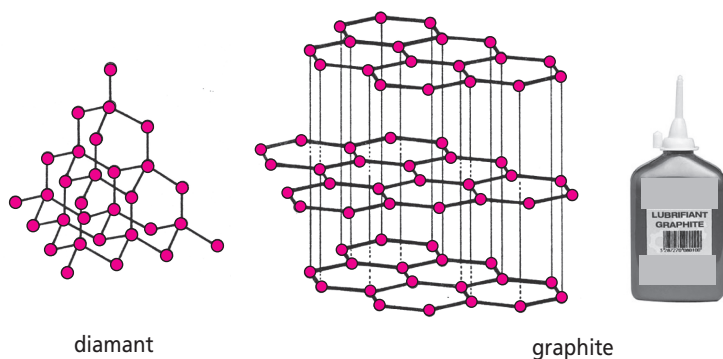


Figure 1.1 Structure isotrope du diamant et structure lamellaire du graphite.

Les cercles rouges représentent les atomes de carbone ; les traits noirs, les plus courtes distances entre atomes de carbone, zones privilégiées où s'établissent les liaisons chimiques.

1. Qui possèdent les mêmes propriétés dans toutes les directions.
2. Dont les propriétés varient en fonction de la direction.

Exemple. L'organisation des atomes de carbone en plans d'hexagones du graphite lui confère la propriété d'être clivable. Le graphite est donc utilisé comme lubrifiant avec l'avantage qu'il résiste à des températures élevées (jusqu'à 3 600 °C) et qu'il est insoluble dans de nombreux solvants. Au contraire, le diamant est la substance la plus dure connue, utilisée comme abrasif.

D'autres solides ne présentent pas d'organisation ordonnée, leur structure est dite **amorphe**.

Le caoutchouc, le verre, le beurre, etc. sont amorphes. Lorsqu'on augmente la température, ces solides fondent sans changement de structure. Les solides amorphes sont en quelque sorte des liquides figés.

Il existe aussi des situations plus complexes où certaines structures sont douées d'un ordre cristallin partiel. Par exemple, un cristal liquide est désordonné comme un liquide dans certaines directions, et ordonné comme un cristal dans d'autres. Les gels, les colloïdes, les polymères, etc. sont encore d'autres exemples. À chaque fois, les formes spécifiques des molécules constitutantes permettent d'expliquer la constitution de ces phases solides de matière dite « molle ». À l'extrémité de cette énumération se trouve la matière vivante, dont la structure notamment est aujourd'hui source de bioinspiration, tendance majeure de l'innovation en recherche et dans les applications.

1.2 CORPS PURS ET CHANGEMENTS DE PHASE DES CORPS PURS

Un **corps pur** possède une composition chimique bien définie. Ce peut être un corps simple ou un corps composé.

Un **corps simple** est une espèce chimique qui ne comporte qu'un seul élément chimique. Par exemple : l'hélium (He), le cuivre (Cu), le dioxygène (O₂), le diazote (N₂).

Un **corps composé** est une espèce chimique formée de plusieurs éléments dans des proportions fixes et déterminées. Par exemple : l'eau (H₂O), le chlorate de sodium (NaClO₃), l'éthanol (C₂H₅OH).

Changements de phase (ou changements d'état) des corps purs

a) Définitions

Les changements de phase (ou **changements d'état**) d'un corps pur sont les transformations inversibles d'une phase en une autre.