

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 978-2-10-078093-8

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.

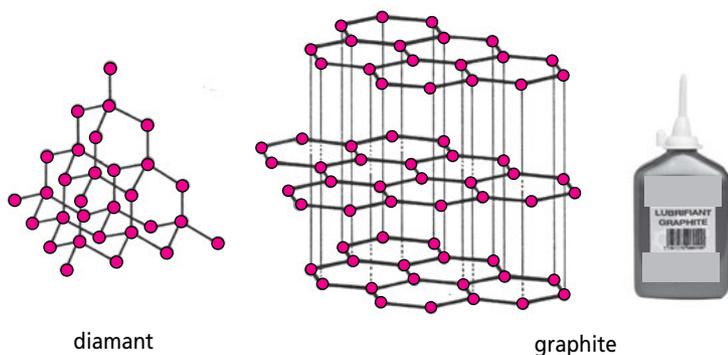


Figure 1.1 Structure isotrope du diamant et structure lamellaire du graphite.

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 constituantes 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.

Ils sont schématisés sur la *figure 1.2*.

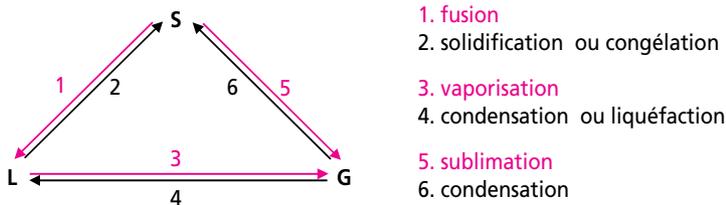


Figure 1.2 Changements de phase d'un corps pur.

Les transformations représentées par des flèches rouges sur la *figure 1.2* (numérotées 1, 3, 5) requièrent de l'énergie, les étapes opposées (2, 4, 6) en libèrent. Les énergies échangées par le système avec le milieu extérieur à pression constante sont des quantités de chaleur appelées chaleurs latentes de changement d'état.

Lors de la vaporisation (transformation 3), la phase vapeur est caractérisée par sa pression de vapeur, qui augmente avec la température. Si la température est telle que la pression de vapeur est inférieure à la pression atmosphérique, on observe l'**évaporation** (l'évaporation de l'eau permet le séchage du linge, par exemple) ; si la température a atteint la valeur à laquelle la pression de vapeur est égale à la pression atmosphérique, on observe l'**ébullition**.

Les transformations 4 et 6 correspondent au passage de la phase gazeuse vers les phases condensées, soit liquide, soit solide ; ce sont des **condensations**. Pour les distinguer, il peut être précisé « condensation en phase liquide », ou « condensation en phase solide ».

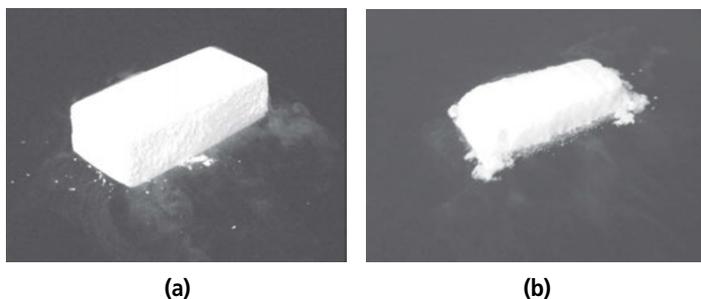


Figure 1.3 Sublimation de la carboglace : $\text{CO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$.

Les clichés (a) et (b) ont été pris à une heure d'intervalle. La condensation de la vapeur d'eau ambiante sur les vapeurs de CO_2 émises à -78°C permettent de matérialiser ces dernières par le brouillard d'eau formé.

La **sublimation** (transformation 5) est le passage direct de la phase solide vers la phase vapeur, sans apparition de liquide intermédiaire. Peu de corps purs se subliment à la pression atmosphérique.



On peut citer la carboglace (ou neige carbonique, dioxyde de carbone solide) qui se sublime à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, est ainsi utilisée pour la réfrigération dans les avions, sur les plages, etc., avec l'avantage de ne pas « mouiller » (figure 1.3).

b) Température et changement d'état des corps purs

L'expérience montre que la succession des transformations d'un corps pur : $S \rightarrow L \rightarrow G$ est provoquée, à pression constante, par un apport de chaleur.

Analyse thermique. Étudions cette succession de transformations dans un réacteur fermé¹ soumis à un échauffement régulier dans le temps, et homogène dans la masse du système. La température du système est enregistrée en fonction du temps. La courbe obtenue, appelée courbe d'analyse thermique, est schématisée sur la figure 1.4.

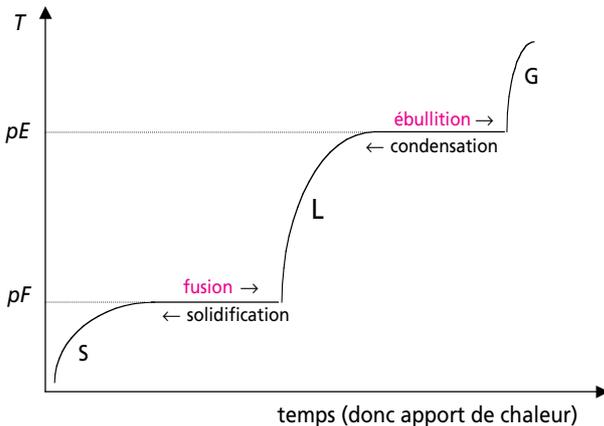


Figure 1.4 Courbe d'analyse thermique d'un corps pur.

Quand une seule phase est présente, l'apport de chaleur provoque une augmentation de sa température.

En revanche, pendant tout le temps de la fusion $S \rightarrow L$, puis de l'ébullition $L \rightarrow G$, la température reste constante tant que les deux

1. Un système « fermé » n'échange pas de matière, mais échange de l'énergie, avec le milieu extérieur.

phases coexistent. L'apport de chaleur provoque alors le changement d'état à température constante.

Le refroidissement du système en partant de la phase gaz correspond au parcours de la même courbe en sens inverse.

Équilibres de fusion et d'ébullition. Imaginons que, soit au cours de la fusion, soit au cours de l'ébullition, on isole¹ le système. La température reste alors constante dans le temps et égale respectivement aux température de fusion (notée T_f ou pF), et température d'ébullition (notée T_e ou pE). Les quantités des phases solide/liquide, ou liquide/gaz demeurent constantes. Le système est le siège de :

- ▶ l'équilibre solide/liquide, schématisé par $S \rightleftharpoons L$
ou de
- ▶ l'équilibre liquide/vapeur, schématisé par $L \rightleftharpoons G$.



Dans l'un ou l'autre cas, un tel système, comme tout système en état d'équilibre, n'est pas figé. En effet, l'invariance des quantités de matière dans chaque phase ne résulte pas de l'absence de transformations : les deux transformations opposées continuent à avoir lieu, mais à la même vitesse.

Températures de fusion et d'ébullition. La température de fusion et la température d'ébullition d'un corps pur à la pression atmosphérique font partie de ses propriétés physiques, et peuvent servir à l'identifier. Le *tableau 1.2* permet de comparer plusieurs substances.

TABEAU 1.2 TEMPÉRATURES DE FUSION, ET D'ÉBULLITION
DE QUELQUES SUBSTANCES SOUS 1 BAR.

L'état physique dans les conditions habituelles de température et de pression est indiqué entre parenthèses.

	pF (°C)	pE (°C)
Iridium (s)	2 450	4 430
Quartz (s)	1 610	2 230
Cuivre (s)	1 084	2 562
Chlorure de sodium (s)	801	1 413
Eau (l)	0	100
Éthanol (l)	- 114,5	78,4
Dioxygène (g)	- 218,8	- 183

1. Un système « isolé » n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.



Les températures de changement d'état reflétant elles aussi l'importance des liaisons intermoléculaires au sein des phases, la cohésion de la phase solide, illustrée par la valeur du pF , et celle de la phase liquide, illustrée par la valeur du pE , croissent de bas en haut pour les substances du *tableau 1.2*.

c) Diagramme d'état du corps pur

Les températures de changement d'état sont fonction de la pression. Les courbes correspondantes (courbe de fusion, courbe d'ébullition et courbe de sublimation) sont rassemblées sur le **diagramme d'état du corps pur** (*figure 1.5*).

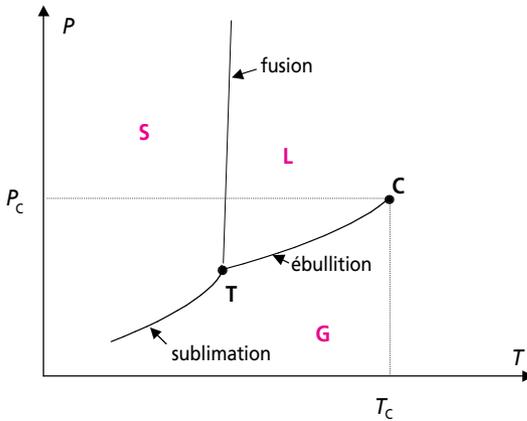


Figure 1.5 Allure générale du diagramme d'état d'un corps pur.

Ces courbes concourent au **point triple T**, dont les coordonnées sont spécifiques de chaque corps pur. En ce point, les trois phases coexistent. La température du point triple de l'eau définit le kelvin et vaut $273,16\text{ K}$ ($P = 6,11\text{ mbar}$).

La courbe d'ébullition s'arrête au **point critique C**, de coordonnées T_C , P_C . Si on chauffe un liquide au-delà de T_C , l'interface entre les phases liquide et vapeur disparaît ; le corps pur est alors dans l'état de **fluide supercritique**. Le *tableau 1.3* donne les constantes critiques de quelques corps purs.

On constate que les trois gaz principaux constituant l'air (N_2 , O_2 et Ar) sont, à la température ambiante, au-delà de leur température critique.

TABLEAU 1.3 CONSTANTES CRITIQUES DE Ar, O₂, N₂ et CO₂.

	P_C (atm)	T_C (K)
Ar	48	150,7
O ₂	50,1	154,8
N ₂	33,5	126,2
CO ₂	72,8	304,2

1.3 MÉLANGES

Un **mélange** est la juxtaposition, plus ou moins intime, de plusieurs corps purs. Les mélanges sont soit homogènes, soit hétérogènes.

Mélanges homogènes

a) Définition. Mélanges gazeux

Un **mélange homogène** est un système dont les constituants sont uniformément mélangés, même à l'échelle moléculaire.

Par conséquent, un mélange homogène ne comporte qu'une seule phase et ses propriétés sont uniformes. Par exemple : l'or de bijouterie ; l'eau sucrée, ou salée, ou alcoolisée ; l'air.



Soulignons que, compte tenu de leur caractère dilué, tous les gaz forment toujours des mélanges homogènes, dont l'air est un exemple.

b) Solutions

Dans un mélange homogène, si l'un des constituants est majoritaire et les autres par conséquent minoritaires, le mélange est appelé **solution**. Le constituant majoritaire est le **solvant**, les constituants minoritaires sont les **solutés**.

- Les **solutions solides** les plus utilisées sont les alliages (or de bijouterie, aciers, etc.).
- Les **solutions liquides** les plus utilisées dans la vie courante sont les solutions aqueuses, dont le solvant est l'eau. Les solutés sont très divers : sucre, alcool, acides, sels, etc.

Les températures d'ébullition/condensation et de fusion/congélation des solutions sont respectivement supérieures et inférieures à celles du solvant pur, et dépendent de la composition.

Exemple. La température de fusion/congélation des solutions aqueuses est inférieure à 0 °C. Divers solutés tels que le méthanol ou d'autres alcools, le chlorure de sodium, l'acétate de potassium, peuvent ainsi être utilisés dans des dispositifs antigivrage ou antigel (par exemple, l'éthylène glycol ou le méthanol dans les liquides lave-glaces des voitures).

c) Diffusion

La **diffusion** est le processus de dispersion et de mélange spontané au sein des phases, dû à l'agitation thermique des particules. Ce processus tend à homogénéiser les concentrations. Une augmentation de température en accélère la vitesse.

Exemple. C'est la diffusion qui est responsable de l'homogénéisation du contenu d'un verre dont le fond serait initialement rempli de sirop de menthe plus dense que l'eau, recouvert d'eau pure. En l'absence de toute agitation mécanique (mouvement de la cuillère) le système évolue naturellement vers une solution de « menthe à l'eau » par diffusion.

Mélanges hétérogènes

a) Définition

Un **mélange hétérogène** est un système dont les constituants se trouvent dans des phases distinctes décelables à l'œil ou au microscope, et dont les propriétés ne sont donc pas uniformes.

Ces phases, qui sont non miscibles (ou immiscibles) peuvent être constituées de corps purs et/ou de mélanges homogènes. Par exemple, un béton, un brouillard, une peinture, une vinaigrette, etc.

b) Cas des mélanges huile/eau

Le cas de la vinaigrette retient l'attention car c'est une situation où il y a juxtaposition d'une phase huile et d'une phase aqueuse. La phase huile est un mélange homogène de plusieurs corps gras, insolubles dans l'eau. La phase vinaigre est une solution aqueuse homogène d'acide éthanoïque, d'aromates, de colorants, etc. insolubles dans la phase huile.

La coexistence de phases aqueuses et de phases grasses (lipidiques), non miscibles, est une question fondamentale de la constitution de la **matière vivante**, comme de la vie courante (Comment se laver avec de l'eau, alors que la peau est couverte d'un film de graisse ? Comment hydrater la peau ?).

c) Systèmes dispersés

Certains mélanges hétérogènes résultent de la dispersion d'une phase dans une autre. Ce sont des **systèmes dispersés**. Par exemple, un brouillard est la dispersion de très fines gouttelettes d'eau dans l'air (aérosol). La phase aqueuse est appelée « phase dispersée » car elle est discontinue. La phase gazeuse est, en revanche, une « phase continue ».

Le *tableau 1.4* indique le nom attribué aux systèmes dispersés en fonction de leur constitution, et cite des exemples.

TABLEAU 1.4 TYPES DE SYSTÈMES DISPERSÉS ET EXEMPLES.

Phase dispersée	Phase continue	Système dispersé	Exemples
solide	liquide	suspension	eau sableuse
liquide	liquide	émulsion*	vinaigrette après agitation
gaz	liquide	mousse	mousse de bière (CO ₂ dans l'eau)
gaz	solide	mousse solide	mie de pain (air dispersé dans la pâte)
liquide	gaz	aérosol	brouillard
solide	gaz	fumée	toute fumée (cigarette, incendie, etc.)
solide	solide	composite	pneumatique (carbone dispersé dans le caoutchouc)
liquide	solide	gel	gélatine alimentaire

* Les émulsions les plus répandues sont les émulsions d'huile dans l'eau (H/E) ou d'eau dans l'huile (E/H).

La zone de contact entre les deux phases est l'**interface**, au niveau de laquelle existe une tension interfaciale. Cette tension résulte de la différence des forces de cohésion de part et d'autre de l'interface et dépend donc de la nature chimique des phases.

Certains systèmes dispersés ne sont naturellement pas stables, et nécessitent qu'il leur soit fourni de l'énergie pour exister. Par exemple, pour disperser le vinaigre dans l'huile d'une vinaigrette, et donc pour augmenter la surface de l'interface, il faut agiter pour fournir de l'énergie. De tels systèmes peuvent être stabilisés par des **tensioactifs** (cf. encadré 1).



Encadré 1. Tensioactifs, stabilisation des systèmes dispersés et membrane cellulaire

Les **tensioactifs** sont particulièrement utilisés pour stabiliser les **émulsions** H/E et E/H. Ils possèdent des molécules allongées dont une extrémité est soluble dans l'eau (tête polaire), la partie restante étant soluble dans l'huile (chaîne hydrophobe). Ils se localisent aux **interfaces** et diminuent la tension interfaciale, stabilisant la dispersion. Une vinaigrette peut par exemple être stabilisée par un tensioactif présent dans la moutarde (*figure 1.6*).

Les domaines des cosmétiques et de l'alimentaire sont les terrains d'élection des tensioactifs. Par exemple, le lait est une émulsion de gouttelettes de graisse dans l'eau, stabilisée par des protéines, en particulier les caséines. Quand le lait est dit « homogénéisé » (mais pas homogène pour autant), le diamètre moyen des gouttelettes est de l'ordre de 1 μm . Une telle taille des objets dispersés conduit à un certain type de diffusion de la lumière, appelée diffusion de Mie, responsable de l'aspect blanc du lait.

La mayonnaise est également une émulsion huile dans eau, stabilisée par la lécithine et les protéines du jaune d'œuf (*figures 1.6 et 1.7*). Quant à la crème glacée, dont la phase continue est de l'eau sucrée et aromatisée, elle est à la fois :

- une émulsion H/E de gouttelettes de matière grasse ;
- une suspension de cristaux microscopiques de glace (eau solide) ;
- une mousse de bulles d'air microscopiques.

Les tensioactifs ont également la propriété de s'autoorganiser. La matière vivante met à profit la faculté d'autoorganisation des phospholipides lors de la constitution de la **membrane cellulaire**. Celle-ci est constituée d'une double couche d'environ 6 nm d'épaisseur, les têtes polaires étant dirigées de part et d'autre vers l'extérieur (*figure 8.3*). Le cholestérol, les glycolipides, ainsi que des protéines qui assurent diverses fonctions : récepteurs, transporteurs, enzymes, font également partie de la membrane cellulaire.

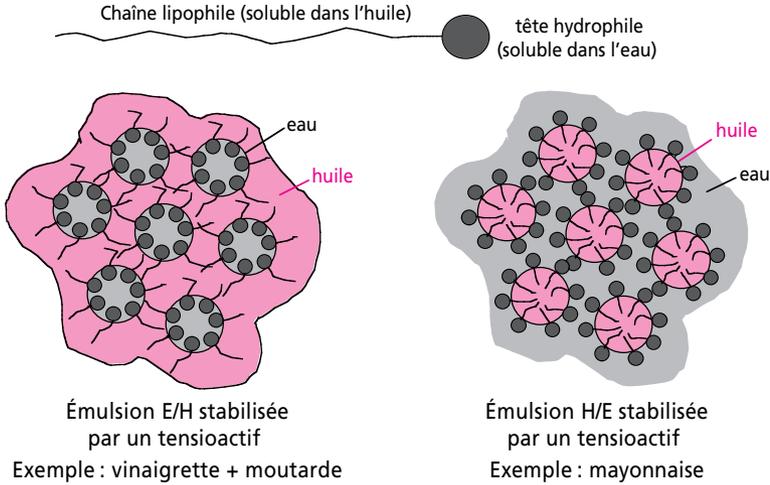
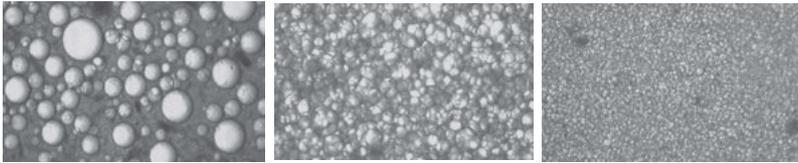


Figure 1.6 Structure d'une molécule de tensioactif.

Stabilisation des émulsions E/H et H/E par des molécules de tensioactifs qui jouent le rôle de « chevilles » entre les deux phases.



Agitation croissante 

Figure 1.7 Micrographie de la mayonnaise.



POINTS CLEFS

- Les trois états physiques de la matière sont l'état solide (S), l'état liquide (L) et l'état gazeux (G).
- Les interactions intermoléculaires sont responsables de la cohésion des phases. Elles sont en compétition avec l'agitation thermique.
- Les solides et les liquides sont peu comprimables, ce sont des phases condensées. Les gaz sont compressibles, ce sont des phases diluées.
- L'agitation moléculaire confère aux gaz et aux liquides leur fluidité, les différenciant des solides. Les solides sont cristallins, amorphes ou doués d'un ordre cristallin partiel.

- Un corps pur possède une composition chimique bien définie. Il peut être simple ou composé. Un corps simple est une espèce chimique qui ne comporte qu'un seul élément chimique. Un corps composé est une espèce chimique formée de plusieurs éléments dans des proportions fixes et déterminées.
- Les changements de phase (ou changements d'état) d'un corps pur sont les transformations inversibles d'une phase en une autre. Ils sont résumés sur la *figure 1.2*. À pression constante, ils se produisent à température fixe. Si le système est isolé, ces transformations donnent lieu à l'établissement d'un équilibre.
- Les températures de changement d'état sont fonction de la pression. Les courbes correspondantes (courbe de fusion, courbe d'ébullition et courbe de sublimation) sont rassemblées sur le diagramme d'état du corps pur. Celui-ci comporte un point triple T, et un point critique C (*figure 1.5*).
- Un mélange est la juxtaposition, plus ou moins intime, de plusieurs corps purs. Il peut être homogène ou hétérogène.
- Une solution est mélange homogène dont l'un des constituants est majoritaire (solvant) et les autres minoritaires (solutés).
- Les systèmes dispersés résultent de la dispersion d'une phase, appelée « dispersée », dans une autre phase, appelée « continue ».
- Les tensioactifs, en se localisant à l'interface entre deux phases, sont susceptibles de stabiliser les dispersions ; ils sont, en particulier, utilisés dans le cas des émulsions.

EXERCICES

1.1 Un mélange gazeux, l'air, et sa pollution par le dioxyde d'azote

Les émissions de dioxyde d'azote dans l'air sont principalement issues du secteur des transports. Bien qu'ayant beaucoup baissé depuis l'année 2000, la teneur de l'air en ce polluant peut encore atteindre des valeurs préoccupantes au voisinage des axes routiers en période d'affluence. Une mesure effectuée près du boulevard périphérique d'une agglomération urbaine, à 20 °C et à la pression de 101,3 kPa, donne une quantité de matière de 80 ppb de NO₂. Exprimer cette teneur en µg.m⁻³ d'air. La comparer à la valeur moyenne observée en France en 2016 à proximité du trafic routier (39 µg.m⁻³), et à la valeur de 200 µg.m⁻³, reconnue comme pouvant provoquer une inflammation des voies respiratoires.

Précisions :

- Les mentions « ppm » ou « ppb » sont encore très utilisées lors des mesures de traces dans l'environnement, en toxicologie, en géochimie,

etc. Elles signifient respectivement : parties par million, ou parties par milliard (billion étant un terme ambigu). Ce ne sont pas des unités. Ces mentions servent à rapporter la quantité de l'espèce considérée à une quantité totale de 10^6 ou 10^9 dans l'unité de la grandeur choisie (quantité de matière ou masse). Par exemple une quantité de matière de 1 ppm signifie $1 \mu\text{mol/mol}$; une masse de 1 ppm signifie, au choix, $1 \mu\text{g/g}$, 1 mg/kg ou encore 1 g/tonne . En outre, ces mentions sont parfois formulées « ppmv » ou « ppbv », évoquant des fractions en volume, ce qui est équivoque dans le cas de mélanges homogènes. Cela sera discuté dans le corrigé de l'exercice.

- Se reporter à la classification périodique (*figure 3.3*) pour les masses atomiques molaires des éléments.
- L'air est un mélange qui peut être assimilé à un gaz parfait. $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Le zéro absolu est situé à $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.2 Masse volumique de l'eau

La masse volumique ρ de l'eau liquide croît entre 0 et $4 \text{ }^\circ\text{C}$, puis décroît quand la température augmente au-dessus de $4 \text{ }^\circ\text{C}$. En effet, l'augmentation de température provoque simultanément une contraction due à la rupture des liaisons hydrogène (*cf.* § 8.3), et une dilatation due à l'amplification de l'agitation thermique. La contraction l'emporte jusqu'à $4 \text{ }^\circ\text{C}$, puis la dilatation devient prépondérante. À $4 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 1,00000 \text{ g.cm}^{-3}$.

a) La surface d'un lac de montagne gèle en hiver. Comment varie la température de l'eau avec la profondeur de ce lac. Qu'en déduisez-vous pour la survie des poissons en hiver ?

b) L'été revient, avec des températures atmosphériques de l'ordre de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Comment varie la température de l'eau avec la profondeur du même lac ?

1.3 Extincteur au dioxyde de carbone

a) Esquisser le diagramme d'état du dioxyde de carbone CO_2 en utilisant les données ci-dessous. Préciser la nature des phases dans les différents domaines et la signification des courbes séparant les domaines. Quels sont les équilibres entre phases s'établissant respectivement en tout point de chacune des courbes, ainsi qu'au point triple ?

b) L'utilisation d'un extincteur au dioxyde de carbone est préconisée en particulier au commencement des feux de solides ou de liquides tels qu'hydrocarbures, fioul, goudrons, etc. ou de gaz tels que méthane, butane, propane, etc. L'extincteur contient CO_2 comprimé sous 80 bar .

- i. Grâce au diagramme précédent, préciser l'état physique du dioxyde de carbone à 25 °C dans l'extincteur.
- ii. Lors de l'utilisation, la détente ramène CO₂ à la pression de 1 bar. Le refroidissement en résultant produit une température en sortie de -78,5 °C. Sous quel état physique CO₂ est-il projeté sur le feu, et quel changement d'état subit-il alors ?
- iii. Quelles sont, à votre avis, les trois caractéristiques de l'extincteur à CO₂ essentielles pour l'extinction d'un feu ?

Données :

Point triple de CO₂ : $P_{\text{III}} = 5,2 \text{ bar}$ $T_{\text{III}} = 216,6 \text{ K}$

Point critique de CO₂ : $P_{\text{C}} = 73 \text{ bar}$ $T_{\text{C}} = 304 \text{ K}$

Température de sublimation sous 1 bar : -78,45 °C

Le zéro absolu est situé à -273,15 °C

1.4 Mélange hétérogène solide et densité

Un morceau de minerai aurifère de masse 100 g est constitué d'or pur prisonnier dans une gangue de quartz. Sa densité vaut 6,4. Déterminer la masse d'or qu'il contient sachant que la densité de l'or vaut 19,3 et celle du quartz, 2,65.

Rappel

La densité d_x d'une substance quelconque x est une grandeur qui permet de comparer sa masse volumique ρ_x , à la masse volumique ρ_{ref} d'une substance de référence.

$$d_x = \frac{\rho_x}{\rho_{\text{ref}}}$$

La densité est une grandeur relative. Elle est sans dimension, et n'a pas d'unité.

Pour les solides et les liquides, la substance de référence est l'eau à 4 °C, dont la masse volumique vaut 1,00000 g.cm⁻³.

1.5 Systèmes dispersés

Identifier les systèmes dispersés suivants : polystyrène expansé, beurre, démaquillant E/H, mousse de savon, mousse à raser H/E en bombe, brumisateur en spray, gelée de viande, pommade E/H à l'oxyde de zinc.

SOLUTIONS

1.1 La mesure donne 80 ppb de NO₂, soit 80.10⁻⁹ mol de NO₂ par mol d'air. La fraction molaire de NO₂ est donc :

$$x_{\text{NO}_2} = n_{\text{NO}_2} / n_{\text{air}} = 80.10^{-9}$$

$M_{\text{NO}_2} = 14 + 2 \times 16 = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il y a donc $80 \cdot 10^{-9} \times 46 \cdot 10^6 = 3,68 \text{ }\mu\text{g}$ de NO_2 par mol d'air.

Quel est le volume molaire V_m de l'air à 20°C et à la pression de $101,3 \text{ kPa} = 101,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$?

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,314 \times (273,15 + 20)}{101,3 \cdot 10^3} = 0,024 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

La teneur en NO_2 est donc : $3,68/0,024 \approx \boxed{153 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}}$

Cette valeur, tout en étant très supérieure à la valeur moyenne observée en présence de trafic routier, n'est toutefois pas susceptible de provoquer une inflammation des voies respiratoires.

Remarque relative à la formulation ppbv à la place de ppb (ou ppmv à la place de ppm). Qu'aurait-il fallu comprendre si la teneur de NO_2 avait été formulée 80 ppbv, c'est-à-dire en parties par milliard en volume ? Cette formulation est déroutante car les gaz d'un mélange gazeux (toujours homogène) occupent tous la totalité du volume qui leur est offert. C'est pourquoi, dans cet exercice, si l'air occupe un volume donné V , le dioxyde d'azote présent dans l'air occupe le même volume V . Il n'y a donc pas une partie de NO_2 et une partie d'air de volumes différents.

Il faut comprendre en fait que les parties en question seraient les volumes qu'occuperaient séparément le dioxyde d'azote et l'air dans les mêmes conditions de température et de pression, c'est-à-dire, ici, à 20°C et sous $101,3 \text{ kPa}$. Ainsi NO_2 occuperait dans ces conditions un volume $80 \cdot 10^{-9}$ fois inférieur à celui de l'air.

En réalité, au sein du mélange où le volume de NO_2 est le même que celui de l'air, sa pression partielle ($p_{\text{NO}_2} = x_{\text{NO}_2} \times P$), qui est $80 \cdot 10^{-9}$ fois inférieure à la pression totale de $101,3 \text{ kPa}$, vaut $8,1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ (la pression totale est donc celle de l'air, $8,1 \cdot 10^{-3}$ étant négligeable devant $101,3 \cdot 10^3$).

1.2 a) Soit un volume donné d'eau V , de masse volumique ρ . Sa masse est :

$$m = \rho V$$

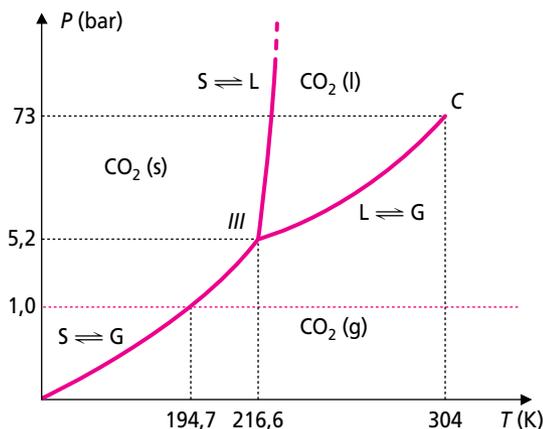
Son poids est :

$$P = mg = \rho Vg \text{ où } g \text{ est l'accélération de la pesanteur}$$

Le poids d'un volume V d'eau est donc proportionnel à la masse volumique de cette eau, dont on sait qu'elle croît entre 0 et 4°C ; le poids du volume V d'eau augmente donc avec la température de cette eau jusqu'à 4°C . Ainsi, au sein du lac dont la surface est gelée, l'eau à 4°C est au fond, permettant aux poissons de survivre. La température augmente donc de 0 à 4°C quand on descend en profondeur.

b) L'été, les couches d'eau supérieures s'échauffent. Comme la masse volumique de l'eau diminue quand la température croît au-dessus de 4 °C, le même raisonnement que précédemment permet de conclure que, cette fois, la température de l'eau diminue avec la profondeur, pouvant atteindre 4 °C au fond si l'effet du réchauffement en surface ne s'est pas propagé jusque-là.

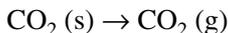
1.3 a)



Au point triple III : $S \rightleftharpoons L \rightleftharpoons G$

b) i. À 25 °C, soit 298,15 K, et sous 80 bar, le dioxyde de carbone est liquide.

ii. La température de sortie sous 1 bar de CO_2 est $-78,5 + 273,15 = 194,65$ K. Le diagramme montre que, dans ces conditions, CO_2 est pulvérisé solide et que son réchauffement au contact du feu, qui se produit à la pression constante de 1 bar, le sublime en CO_2 (g). Il se produit donc la sublimation :



iii. Les qualités de cet extincteur sont associées à :

- la couverture initiale du feu par CO_2 solide, ce qui l'étouffe car il n'y a pas apport d'oxygène,
- le refroidissement dû au fluide d'extinction car CO_2 sort à la température de -78 °C,
- l'effet de souffle dû à la formation très rapide par sublimation d'un grand volume de CO_2 gazeux dès la couverture du feu.

1.4 Les masses volumiques du minerai, de l'or et du quartz sont obtenues en multipliant leur densité par la masse volumique de l'eau (référence) qui vaut $1,00000 \text{ g.cm}^{-3}$. On a donc :

$\rho_m = 6,4 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le minerai, $\rho_{\text{or}} = 19,3 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'or, et $\rho_{\text{qu}} = 2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le quartz.

La masse du minerai est $m_m = 100$ g. La masse de l'or qu'il contient, et qui est l'inconnue, sera représentée par x . La masse de quartz s'écrit donc $m_m - x$.

Sachant qu'une masse volumique ρ s'exprime, pour un corps donné de masse m et de volume V par :

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad \text{le volume } V \text{ est donné par } V = \frac{m}{\rho}$$

Le volume de minerai V_m est la somme : $V_m = V_{\text{or}} + V_{\text{qu}}$, ce qui peut être formulé selon :

$$\frac{m_m}{\rho_m} = \frac{x}{\rho_{\text{or}}} + \frac{m_m - x}{\rho_{\text{qu}}}$$

$$\text{D'où : } x = m_m \times \left(\frac{1/\rho_m - 1/\rho_{\text{qu}}}{1/\rho_{\text{or}} - 1/\rho_{\text{qu}}} \right) = 100 \times \left(\frac{1/6,4 - 1/2,65}{1/19,3 - 1/2,65} \right)$$

soit $x \approx 68$ g

1.5

	Nature du système dispersé	Justification
polystyrène expansé	mousse	air dispersé dans le polymère
beurre	émulsion	gouttelettes d'eau dispersées dans la graisse
démaquillant E/H	émulsion	gouttelettes d'eau dispersées dans une huile
mousse de savon	mousse	bulles d'air dispersées dans l'eau
mousse à raser H/E en bombe	émulsion mousse	gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau bulles de méthane (gaz propulseur) dispersées dans l'émulsion
brumisateur en spray	aérosol	gouttelettes d'eau dispersées dans l'air
gelée de viande	gel	gouttelettes d'eau emprisonnées dans la structure solide de la gélatine (à basse température)
pommade E/H à l'oxyde de zinc	émulsion suspension	gouttelettes d'eau dispersées dans une huile particules solides d'oxyde de zinc dispersées dans l'émulsion

CHAPITRE 2

Atome et cortège électronique

PLAN

- 2.1 Existence et constitution des atomes
- 2.2 Le cortège électronique

OBJECTIFS

- Connaître la constitution des atomes.
- Savoir relier fréquence, longueur d'onde et énergie d'une radiation par :
 $\lambda \nu = c ; E = h \nu$
- Assimiler les concepts de base de la mécanique quantique : quantification de l'énergie, dualité onde-corpuscule, fonction d'onde ou orbitale atomique, indéterminisme, probabilité de présence.
- Comprendre le modèle de l'atome issu de la mécanique quantique.
- Connaître par cœur les quatre nombres quantiques et les règles qui les régissent.
- Savoir énoncer les configurations électroniques des atomes.

La matière, observée à l'échelle macroscopique, se présente presque toujours sous forme de mélange. La mise en œuvre de techniques de séparation et de purification adaptées conduit à isoler des corps purs, simples ou composés. Rappelons que :

- un corps simple est une espèce chimique formée d'atomes d'un seul élément chimique.
- un corps composé, ou « composé », est une espèce chimique formée d'atomes de plusieurs éléments dans des proportions fixes et déterminées.

Qu'appelle-t-on « élément » ? Qu'appelle-t-on « atome » ? Les atomes sont les plus petits corpuscules différenciés de la matière, c'est-à-dire doués de propriétés spécifiques, en particulier chimiques. Ils appartiennent à une centaine d'éléments.

Les propriétés chimiques des atomes sont liées à l'organisation de leur cortège électronique. Ce chapitre dégage l'essentiel des connaissances à acquérir pour comprendre comment on formule « l'état des

électrons » et comment s'énonce la configuration électronique de l'atome.

2.1 EXISTENCE ET CONSTITUTION DES ATOMES

Élément et atome : définitions

L'élément est une entité immatérielle ; il est caractérisé par un symbole, et par un numéro atomique Z qui est son numéro d'ordre dans la classification périodique.

Par exemple, l'élément oxygène est symbolisé par O et son numéro atomique est $Z = 8$; il est le huitième élément de la classification périodique (cf. chapitre 3).

L'atome d'un élément considéré est une entité matérielle, constituée d'un noyau et d'un cortège électronique. C'est le noyau de l'atome qui détermine l'appartenance de cet atome à un élément donné, comme nous le verrons ci-dessous (cf. § 2.1).

Existence des atomes

Atome signifie « insécable » en grec. L'existence des atomes s'opposant à celle du vide a été, en effet, imaginée vers 420 av. J.-C. par **Démocrite** philosophe grec disciple de Leucippe. Un siècle plus tard, Épicure (341-270 av. J.-C.) adopte et développe les conceptions de Démocrite ; Lucrèce (98-55 av. J.-C.), poète latin, rapporte la doctrine d'Épicure dans le poème « *De Rerum Natura* », évoquant à plusieurs reprises l'existence des atomes.

Mais c'est **John Dalton** (1766-1844) qui accomplit le progrès décisif pour le développement ultérieur de la chimie avec sa théorie atomique, publiée dans *A new System of Chemical Philosophy*, en 1808. Il postule l'existence des atomes, identiques et de même masse pour un élément donné, et propose qu'un composé soit une combinaison spécifique d'atomes d'éléments différents. Lors de la réaction chimique, les atomes sont conservés et changent de partenaire pour produire des corps nouveaux.



La visualisation des atomes est aujourd'hui possible par microscopie électronique à haute résolution ou par microscopie à champ proche. La *figure 2.1* montre une surface de diamant, et le positionnement régulier des atomes de carbone dans le cristal. Une telle image prouve que les atomes empilés dans un édifice peuvent être assimilés à des sphères.