

BRUNO FOSSET | JEAN-BERNARD BAUDIN | FRÉDÉRIC LAHITÈTE

CHIMIE

PCSI

TOUT-EN-UN

5^e édition

DUNOD

l'intégrale

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, 2013, 2015, 2016, 2018, 2019

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-079146-0

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Avant-propos

Aux lecteurs.

L'avant-propos est le moment pour les auteurs de s'adresser directement aux futurs lecteurs. Nous souhaitons ici à la fois vous faire partager notre vision de la discipline et vous donner quelques éléments pour le meilleur usage de ce livre.

La chimie est une matière importante de la filière PCSI/PC. Elle partage avec les autres disciplines scientifiques des critères de méthodes et d'exigences et possède bien sûr ses spécificités. La chimie, à l'instar de la physique, a pour objectif la description de certains éléments du monde réel. Son développement a été notable à partir du XVIII^e siècle. D'abord science descriptive, la chimie s'est appuyée sur des modèles issus de la physique macroscopique comme la thermodynamique pour modéliser le comportement des systèmes sièges d'une ou plusieurs réactions chimiques. Avec les révolutions scientifiques du début du XX^e siècle (structure des atomes et molécules, structure des solides, spectroscopie, mécanique quantique), le niveau de description du monde chimique est désormais microscopique, à l'échelle des atomes, ions et molécules. Il est important de préciser que les frontières entre physique et chimie ne sont pas clairement définies et que de larges domaines sont partagés entre ces deux disciplines.

La chimie utilise donc des modèles de description qui s'appuient sur des lois générales dont vous devrez maîtriser les énoncés, les domaines et conditions d'application. Ces modèles sont des schématisations du monde réel et cherchent à le décrire de façon en général approchée. Votre démarche pourra vous conduire à évaluer l'écart qui existe souvent entre la modélisation et la réalité.

L'ouvrage que nous vous proposons traite du programme de la classe de PCSI. Vous abordez une nouvelle approche de la chimie et vous allez découvrir que cette discipline nécessite la maîtrise de nombreux outils. Comme la plupart des disciplines scientifiques, elle s'appuie sur une description mathématique. Vous serez donc conduits à une connaissance et une maîtrise raisonnables des outils mathématiques nécessaires. En tant que science de description du réel, vous serez conduits à apprécier la validité des modèles utilisés. Il faudra donc apprendre à analyser de façon critique les résultats d'expériences et à proposer des façons de tester la validité des prédictions. Il est aussi important d'être capable d'apprécier de façon globale le comportement d'un système chimique. Cela impose d'acquérir assez rapidement des ordres de grandeur de paramètres couramment rencontrés : énergies caractéristiques, longueurs d'onde, distances caractéristiques.

Le programme est divisé en dix-huit chapitres. Chaque chapitre s'organise en plusieurs parties. Après une introduction, le cours est présenté d'une façon que nous avons souhaitée approfondie et documentée. Les définitions importantes sont encadrées. Certains commentaires et certaines remarques sont repérés par une loupe () et certaines erreurs fréquentes sont signalées par un petit symbole ()

Nous vous encourageons à travailler de façon approfondie le contenu du cours : une simple lecture superficielle est évidemment insuffisante. Les notions exposées sont tout de suite mises en pratique, en continu, lors d'exercices résolus présentés au fil du cours et indiqués par un filet grisé. Une partie intitulée « Synthèse » se propose ensuite de faire le point sur les savoirs et savoir-faire qui sont censés être maîtrisés. La partie « S'entraîner » est constituée d'abord d'un questionnaire qui vous permet une première appréciation de votre maîtrise de ces nouvelles notions. Viennent ensuite des énoncés d'exercices et problèmes pour la plupart issus d'épreuves écrites et orales. Nous vous encourageons à chercher de façon approfondie les exercices et problèmes proposés et surtout à ne pas vous contenter d'un survol rapide des corrigés qui vous sont proposés. La plupart des chapitres comportent une activité documentaire qui illustre un travail parfois demandé, c'est-à-dire une synthèse des informations fournies qui s'appuie sur des connaissances maîtrisées.

Nous espérons que vous partagerez notre intérêt, voire notre passion pour la chimie.

Bon travail et bonne réussite.

Les auteurs.

Table des matières

1	Transformation de la matière	1
1	Les états de la matière	1
1.1	États d'agrégation de la matière, notion de phase	1
1.2	Distinction microscopique entre états d'agrégation	2
1.3	Propriétés des gaz	3
1.4	L'état liquide	7
1.5	États solides	11
2	Les transformations de la matière	13
2.1	Transformation physique. Diagramme d'état (p, T)	13
2.2	Transformations nucléaires	18
2.3	Transformations chimiques	22
2.4	Description d'un système physico-chimique	29
3	Étude de la transformation chimique	33
3.1	Équilibre chimique, constante d'équilibre	33
3.2	Évolution d'un système vers l'équilibre chimique	37
3.3	Calcul des activités à l'équilibre	42
3.4	Cas des équilibres physiques, coefficient de partage	44
3.5	Cas des systèmes hétérogènes	46
	Synthèse	48
	Activité documentaire : utilisation des fluides supercritiques	49
	Exercices	55
	Corrigés	64
2	Classification périodique des éléments	75
1	Structure de l'atome	75
1.1	Protons, neutrons et électrons	75
1.2	Existence d'isotopes, masse atomique	79
1.3	Taille d'un atome ou d'un ion	81
1.4	L'avènement de la chimie quantique : contexte historique	81
2	Quantification de l'énergie	82
2.1	Structure ondulatoire/corpusculaire de la lumière	82
2.2	Énergie électronique, transition entre états	83

TABLE DES MATIÈRES

2.3	États d'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes . . .	87
2.4	Autres grandeurs énergétiques quantifiées	92
3	Nombres quantiques, notion d'orbitale atomique	95
3.1	Nombres quantiques n, ℓ, m	95
3.2	Notion d'orbitale atomique ; dégénérescence	96
4	Atome polyélectronique	97
4.1	Le spin de l'électron	97
4.2	Configuration électronique des atomes et des ions	99
5	Classification périodique des éléments	107
5.1	Genèse du tableau périodique	107
5.2	Aspect général de la classification périodique	108
5.3	Métaux et non-métaux, métalloïdes	111
5.4	Configuration électronique et classification périodique	111
6	Évolution de quelques propriétés atomiques	117
6.1	L'atome polyélectronique, numéro atomique effectif	117
6.2	Énergie d'ionisation et affinité électronique	119
6.3	Notion d'électronégativité χ	122
6.4	Rayon atomique, rayon ionique	125
7	Étude de quelques familles de la classification	126
7.1	Les éléments du bloc s	126
7.2	Les éléments du bloc p	127
7.3	Les éléments du bloc d	128
8	Mise en œuvre expérimentale	129
8.1	Combustion de quelques corps simples dans le dioxygène	129
8.2	Propriétés réductrices des alcalins et des alcalino-terreux	130
8.3	Propriétés chimiques des dihalogènes et des halogénures	131
	Synthèse	134
	Activité documentaire : les radionucléides	135
	Exercices	142
	Corrigés	149
3	Modèle de LEWIS des molécules et des ions	157
1	Association d'atomes : molécules et ions	157
1.1	Stabilité des structures polyatomiques ; énergie de liaison	157
1.2	Géométrie des molécules et des ions	158
2	Modèle de LEWIS des molécules et des ions	159
2.1	Introduction : les modèles de la liaison chimique	159
2.2	Électrons de valence des atomes des blocs s et p	160
2.3	Octet des composés monoatomiques stables	160
2.4	Partage des électrons de valence ; symbolisme de LEWIS	161
2.5	Règle de l'octet	161
2.6	Symboles de LEWIS	161
2.7	Nombre total d'électrons et de paires de valence	162

2.8	Représentation de LEWIS des molécules simples	163
2.9	Liaisons multiples	163
2.10	Composés déficients en électrons	165
2.11	Charges formelles	165
2.12	Composés présentant des électrons célibataires	168
2.13	Dépassement de la règle de l'octet ; hypervalence	170
2.14	Molécules possédant des atomes du bloc <i>d</i>	172
2.15	Représentations de LEWIS et réactivité chimique	173
3	Mésomérie	173
3.1	Plusieurs représentations de LEWIS possibles	173
3.2	Délocalisation des électrons	173
3.3	Formes mésomères et structure électronique	174
3.4	Symbole de mouvement électronique	175
3.5	Systèmes conjugués usuels en chimie organique	177
3.6	Symbole de mouvement monoélectronique	179
3.7	Système conjugué et longueur de liaison	179
4	Prévision de la géométrie des molécules et des ions	180
4.1	Principe de la méthode VSEPR	180
4.2	Polyèdre de coordination	180
4.3	Nomenclature de GILLESPIE et géométrie	181
4.4	Intensité relative de la répulsion	184
4.5	Conséquences sur les propriétés physiques	186
4.6	Les limites de la méthode	187
5	Polarité des molécules	187
5.1	Notion de moment dipolaire électrostatique	188
5.2	Moment dipolaire d'une distribution de charge	188
5.3	Moment dipolaire des molécules diatomiques	189
5.4	Molécules polyatomiques	189
5.5	Influence de la géométrie sur le moment dipolaire	189
	Synthèse	191
	Activité documentaire : composés solvatochromes et <i>push-pull</i>	192
	Exercices	195
	Corrigés	201
4	Cinétique chimique	211
1	Concepts fondamentaux de la cinétique chimique	211
1.1	Système considéré	211
1.2	Vitesse de formation d'un produit, de disparition d'un réactif	212
1.3	Vitesse de réaction	213
1.4	Équation empirique de vitesse, notion d'ordre	214
1.5	Types de réactions chimiques	216
2	Méthodes expérimentales	217
2.1	Méthodes physiques et chimiques en cinétique	218
2.2	Exemples de méthodes physiques	220

TABLE DES MATIÈRES

3	Analyse des résultats expérimentaux	222
3.1	Méthode différentielle	223
3.2	Méthode des vitesses initiales	225
3.3	Méthode d'intégration	225
3.4	Temps de demi-réaction	230
3.5	Analyse des données	233
4	Cinétique en réacteur ouvert	235
4.1	Les réacteurs chimiques	235
4.2	Grandeurs d'écoulement	236
4.3	Réacteur agité continu (RAC)	237
4.4	Association de réacteurs	239
5	Influence de la température sur la vitesse	240
5.1	Résultats expérimentaux	240
5.2	Équation d'ARRHENIUS	241
5.3	Autres facteurs influençant la vitesse des réactions	245
	Synthèse	246
	Exercices	248
	Corrigés	260
5	Mécanismes réactionnels	273
1	Acte élémentaire, moléclarité	273
1.1	Acte élémentaire chimique	273
1.2	Moléclarité	275
2	Théories de la réaction chimique	275
2.1	Théorie des collisions	276
2.2	De la théorie des collisions à la théorie du complexe activé	278
2.3	Position du problème	279
2.4	Surfaces d'énergie potentielle	279
2.5	Cas des systèmes complexes	287
3	Acte chimique élémentaire et réaction chimique	288
3.1	Aspect dynamique de l'acte élémentaire	288
3.2	Signification de l'équation d'ARRHÉNIUS	289
3.3	Observation d'espèces transitoires	290
3.4	Réactions photochimiques	291
4	Réactions complexes	292
4.1	Types de réactions complexes	292
4.2	Réactions en séquence ouverte	294
4.3	Réactions en séquence fermée	296
4.4	Intermédiaires réactionnels	297
4.5	Mécanisme réactionnel et diagrammes d'énergie potentielle	300
5	Lois cinétiques des systèmes complexes	302
5.1	Méthode d'établissement des lois cinétiques	302
5.2	Analyse cinétique du système $A \rightarrow B \rightarrow C$	303
5.3	Approximation des états quasi stationnaires	306

5.4	Étape cinétiquement déterminante	311
5.5	Postulat de HAMMOND	315
6	Réactions en chaîne	319
6.1	Réactions en chaîne linéaire	319
6.2	Analyse cinétique d'une réaction en chaîne	321
6.3	Réaction en chaîne ramifiée	322
7	La catalyse	323
7.1	Mise en évidence du phénomène de la catalyse	323
7.2	Caractéristiques de la catalyse	325
	Synthèse	332
	Exercices	333
6	Forces intermoléculaires	363
1	Existence de forces intermoléculaires	363
1.1	La nécessaire modélisation des systèmes étudiés	363
1.2	Interactions engageant un ion	364
1.3	Interactions entre un ion et un dipôle mobile	365
1.4	Interactions entre molécules polaires	365
1.5	Interactions entre molécules polaires et non polaires	366
1.6	Interaction de dispersion	368
1.7	Interaction d'attraction totale, interaction de répulsion	368
1.8	Existence de la liaison hydrogène	370
1.9	Effets des différentes interactions intermoléculaires	371
2	Caractéristiques des solvants, dissolution	377
2.1	Caractéristiques d'un solvant	377
2.2	Dissolution d'un composé, solvatation	380
2.3	Solubilité d'un constituant, miscibilité entre deux solvants	383
2.4	Propriétés de conduction électrique dans un solvant	384
2.5	Choix d'un solvant, chimie verte	388
3	Utilisations des solvants (extraction, purification)	389
3.1	Extraction liquide-liquide	389
3.2	Recristallisation	392
3.3	Chromatographie sur couche mince (CCM)	393
3.4	Catalyse par transfert de phase (CTP)	394
	Synthèse	397
	Activité documentaire : effluents industriels	399
	Exercices	406
	Corrigés	412
7	Configurations et conformations des molécules	417
1	Représentations des molécules organiques	417
1.1	Représentations non structurales	417
1.2	Représentations structurales non spatiales	418
1.3	Représentations plane des molécules	420

TABLE DES MATIÈRES

2	Stéréochimie de configuration	423
2.1	Configuration d'une molécule	423
2.2	Descripteurs stéréochimiques	426
2.3	Comparaison des propriétés des énantiomères	432
2.4	Diastéréomérie	437
2.5	Comparaison des propriétés des diastéréomères	440
2.6	Activation optique	441
3	Analyse conformationnelle	444
3.1	Analyse conformationnelle de la molécule d'éthane	444
3.2	Analyse conformationnelle de la molécule de butane	448
3.3	Analyse conformationnelle de la molécule de cyclohexane	451
3.4	Configuration ou conformation ?	464
	Synthèse	466
	Activité documentaire : production de molécules chirales	468
	Exercices	474
8	Spectroscopies	495
1	Interaction matière-rayonnement	495
1.1	Énergie d'un système microscopique	495
1.2	Transition entre niveaux d'énergie	496
2	Spectroscopie infrarouge	499
2.1	Le modèle de l'oscillateur harmonique quantique	499
2.2	Cas des molécules polyatomiques	500
2.3	Vibration de valence caractéristique	503
2.4	Exemples d'analyse de spectres	506
3	Résonance magnétique nucléaire	507
3.1	Moments cinétiques et moments magnétiques de spin	507
3.2	Principe d'un spectromètre de RMN à onde continue	509
3.3	Informations données par un spectre	511
3.4	Le déplacement chimique	517
3.5	Couplages spin-spin	523
3.6	Marche à suivre pour l'analyse d'un spectre	533
	Synthèse	537
	Activité documentaire : spectroscopie et détection des fraudes	538
	Exercices	540
9	Substitutions nucléophiles et β-éliminations	553
1	Données structurales	553
1.1	L'atome de carbone, la brique élémentaire de la chimie organique	553
1.2	Les liaisons interatomiques en chimie organique	554
2	Nucléophilie et électrophilie	556
2.1	Le formalisme des flèches courbes	556
2.2	Les centres nucléophiles	556
2.3	Les centres électrophiles	557

2.4	Les groupes nucléofuges	558
2.5	Les classes de substrat	559
3	Réactions de substitution nucléophile aliphatique	559
3.1	Équation de réaction et exemples	559
3.2	Mécanisme bimoléculaire	561
3.3	Mécanisme monomoléculaire	565
3.4	Compétition entre les mécanismes mono- et bimoléculaires	571
3.5	Autres évolutions possibles du carbocation	581
4	Réactions de β -éliminations	581
4.1	Équation de réaction et exemples	581
4.2	Régiosélectivité des réactions de β -éliminations	583
4.3	Mécanisme bimoléculaire et cinétique de réaction	584
4.4	Stéréosélectivité	585
4.5	Influence de quelques facteurs	587
5	Compétition entre substitution et β -élimination	590
5.1	Effets structuraux	590
5.2	Effets de milieu	591
	Synthèse	592
	Exercices	593
10	Réactions d'additions nucléophiles	609
1	Données structurales	609
1.1	La double liaison C=O	609
1.2	Les liaisons carbone-métal	610
1.3	Schéma d'une addition nucléophile sur une liaison C=O	611
2	Les réactifs de GRIGNARD	612
2.1	Un mot d'histoire	612
2.2	Présentation et nomenclature	612
2.3	Équation de réaction	613
2.4	Mise en œuvre expérimentale	614
2.5	Structure des réactifs de GRIGNARD	617
2.6	Nucléophilie et basicité des organomagnésiens	618
3	Addition nucléophile (A_N) sur le groupe C=O	622
3.1	Addition nucléophile sur un aldéhyde ou une cétone	622
3.2	Addition nucléophile sur le dioxyde de carbone	627
3.3	Addition nucléophile sur un nitrile	628
4	Synthèse et rétrosynthèse en chimie organique	630
4.1	Deux grandes catégories de réactions	630
4.2	La création des liaisons carbone-carbone	630
4.3	Réaction d'un organomagnésien avec un halogénoalcane	630
4.4	Réaction d'un organomagnésien avec un aldéhyde ou une cétone	631
4.5	Un exemple	631
	Synthèse	633
	Exercices	634

11 Le solide cristallin	645
1 La cristallographie	645
1.1 Aperçu historique	645
1.2 L'étude expérimentale des cristaux	646
2 Le cristal parfait	648
2.1 Définitions	648
2.2 Mailles	649
2.3 Motif	651
3 Origine de la cohésion des solides	652
3.1 Unité et diversité des solides	654
3.2 Cristaux métalliques	654
3.3 Cristaux ioniques	656
3.4 Cristaux covalents	658
3.5 Cristaux moléculaires	661
3.6 Validité des modèles structuraux	662
4 Cristaux métalliques	664
4.1 Définitions	664
4.2 Principe de construction des assemblages compacts	665
4.3 Structure cubique faces centrées (<i>c.f.c.</i>)	667
4.4 Structure hexagonale compacte (<i>h.c.</i>)	672
4.5 Assemblage non compact : structure cubique centrée (<i>c.c.</i>)	678
4.6 Structures cristallines des principaux métaux	679
4.7 Les alliages	682
5 Cristaux covalents	685
5.1 Le diamant	685
5.2 Le graphite	687
6 Cristaux ioniques	690
6.1 Généralités	690
6.2 Structures AB	690
6.3 Structure type CsCl	692
6.4 Structure type NaCl	692
6.5 Structure type ZnS	693
7 Cristaux moléculaires	694
Synthèse	697
Activité documentaire : les défauts dans les solides	698
Exercices	705
Corrigés	715
12 Équilibres acido-basiques – Titrages	727
1 Équilibres acido-basiques, généralités	727
1.1 Définitions préliminaires, constantes d'équilibre	727
1.2 Force d'un acide ou d'une base	732
1.3 Diagrammes de prédominance	734
1.4 Échange de proton H^+ : prévision du sens d'échange	735

2	Méthode de la réaction prépondérante	737
2.1	Définitions : réaction prépondérante, solution équivalente	737
2.2	Mise en œuvre simplifiée de la méthode	738
2.3	Un premier exemple simple	739
3	État final d'équilibre : acides et bases	741
3.1	Monoacides et monobases forts dans l'eau	741
3.2	Acides faibles, bases faibles	741
4	État final d'équilibre : ampholytes, mélanges	744
4.1	Ampholyte (espèce amphotère)	744
4.2	Mélange acide faible/base conjuguée	746
4.3	Mélange acide faible/base non conjuguée	747
4.4	Mélange quelconque : exemple	748
5	Titrages acido-basiques	749
5.1	Généralités sur les titrages	749
5.2	Suivi pH-métrique ou conductimétrique d'un titrage	752
5.3	Titration acide fort/base forte	753
5.4	Titration d'un acide faible par une base forte	761
5.5	Solutions tampons, pouvoir tampon	766
5.6	Titration de polyacides (polybases) ou de mélanges d'acides (de bases)	767
6	Détermination d'une constante d'acidité	773
6.1	Résultat conductimétrique, titrages	773
6.2	Méthode spectrophotométrique	774
7	Suivi pH-métrique et conductimétrique d'un titrage	775
7.1	Expérience réalisée, données	775
7.2	Résultats expérimentaux	776
7.3	Interprétation	778
	Synthèse	780
	Activité documentaire : pouvoir tampon et pH sanguin	782
	Exercices	784
	Corrigés	798
13	Équilibres de complexation	811
1	Complexes, équilibres de complexation : généralités	811
1.1	Complexes : structure et nomenclature	811
1.2	Couples donneur/accepteur	814
1.3	Constantes d'équilibre	814
1.4	Diagrammes de prédominance	816
1.5	Échelle de pK_d et sens d'échange de ligand	820
1.6	Échelle de pK_d et sens d'échange de centre métallique	821
2	Détermination de l'état d'équilibre	823
2.1	Solution contenant un seul complexe ML	824
2.2	Complexe amphotère	825
2.3	Étude de mélanges	826
3	Rôle acido-basique	830

TABLE DES MATIÈRES

3.1	Propriétés acides du cation	830
3.2	Ligands basiques, destruction du complexe en milieu acide	830
3.3	Influence de la complexation sur la force d'un acide	833
4	Titrages complexométriques	834
4.1	Principe, courbe théorique $pL=f(x)$	834
4.2	Existence d'une zone de pH optimale pour le titrage	837
4.3	Utilisation d'un indicateur coloré	840
4.4	Suivi spectrophotométrique	840
5	Mise en œuvre expérimentale	841
5.1	Titrages de l'EDTA, protocole et résultats	842
5.2	Titrage complexométrique d'ions calcium et magnésium	845
	Synthèse	846
	Exercices	848
	Corrigés	856
14	Équilibres de solubilité	869
1	Équilibre hétérogène en solution aqueuse	869
1.1	Conditions d'existence d'un solide	869
1.2	Diagrammes d'existence/absence de solide	872
1.3	Solubilisation d'un gaz	873
1.4	Solubilité, calcul de solubilité dans l'eau pure	874
2	Effet d'ion commun. Influence sur la solubilité	876
2.1	Exemple, mise en évidence	876
2.2	Généralisation, loi de modération	876
3	Intervention des réactions de complexation	876
3.1	Mise en évidence expérimentale	877
3.2	Généralisation, écriture de la réaction prépondérante	878
3.3	Application : solubilité en milieu complexant	878
3.4	Exploitation d'une réaction prépondérante de redissolution	879
4	Influence du pH sur la solubilité	880
4.1	Loi de modération - Réaction prépondérante généralisée	880
4.2	Exemples	880
4.3	Cas des hydroxydes - Hydroxydes amphotères	885
5	Titrages par précipitation	889
5.1	Principe du titrage	889
5.2	Expression $pAg = f(v)$	890
5.3	Détermination du point équivalent, suivi du titrage	891
5.4	Méthode de VOHLARD	894
5.5	Titration de mélanges	894
5.6	Titration du mélange H_3O^+/Mg^{2+}	896
6	Mise en œuvre expérimentale	897
6.1	Protocole et résultats expérimentaux	897
6.2	Interprétation	898
	Synthèse	901

Exercices	903
15 Oxydoréduction	931
1 Généralités sur l'oxydoréduction	931
1.1 Transfert électronique, vocabulaire	931
1.2 Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction	934
1.3 Nombres d'oxydation	936
1.4 Vocabulaire	942
2 Étude des piles	943
2.1 Définitions, structure d'une pile	943
2.2 Étude de la pile DANIELL	944
2.3 Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction	946
2.4 Application à la pile DANIELL, capacité d'une pile	950
3 Types d'électrodes	952
3.1 Électrodes de première espèce	952
3.2 Électrodes de deuxième espèce	954
3.3 Électrodes de troisième espèce	956
4 Prévion du sens de réaction	957
4.1 Diagrammes de prédominance ou d'existence	957
4.2 Prévion du sens d'échange d'électrons, calculs de K_T°	959
4.3 Stabilité d'un nombre d'oxydation	964
4.4 Détermination d'un potentiel standard inconnu	964
5 Titrages par réaction d'oxydoréduction	969
5.1 Titrage d'une solution d'ions Fe^{2+} par des ions Ce^{4+}	969
5.2 Titrage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^-	974
6 Mise en œuvre expérimentale	975
6.1 Buts, expériences réalisées	975
6.2 Exploitations des expériences réalisées	979
Synthèse	984
Activité documentaire : les piles à combustible	985
Exercices	987
Corrigés	997
16 Diagrammes potentiel-pH	1015
1 Tracé du diagramme E -pH de l'eau	1015
1.1 Convention de tracé	1016
1.2 Diagramme E -pH de l'eau, tracé du diagramme	1017
2 Diagramme E -pH du fer	1019
2.1 Conventions, diagramme de situation	1019
2.2 Frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent	1023
2.3 Utilisation du diagramme	1025
3 Diagramme E -pH du zinc	1028
3.1 Conventions, diagramme de situation	1028
3.2 Équations des frontières	1030

TABLE DES MATIÈRES

3.3	Utilisation du diagramme	1031
4	Diagramme <i>E</i> -pH du cuivre	1032
4.1	Conventions, diagramme de situation	1032
4.2	Équations des frontières	1034
5	Utilisation : analyse d'un protocole expérimental	1038
5.1	Protocole expérimental et résultat obtenu	1038
5.2	Interprétation, lecture de diagrammes <i>E</i> -pH	1038
6	Généralisation : diagrammes <i>E</i> -pL	1040
6.1	Exemple simple, diagramme <i>E</i> -pSCN	1041
6.2	Présentation du diagramme complet	1043
	Synthèse	1044
	Exercices et problèmes	1045
	Corrigés	1061
17	Activation et protection de groupes caractéristiques	1077
1	Activation nucléophile	1077
1.1	Nucléophilie et basicité	1077
1.2	Comparaison nucléophilie/basicité	1078
1.3	Application aux alcools et phénols	1080
1.4	Alcools et alcoolates comme réactifs nucléophiles	1082
2	Activation électrophile : principes généraux	1085
2.1	Mesure et prévision de la nucléofugacité	1085
2.2	Activation <i>in situ</i>	1086
2.3	Exaltation du caractère nucléofuge du groupe partant	1088
3	Activation électrophile des alcools	1092
3.1	Déshydratation acido-catalysée des alcools	1092
3.2	Synthèse d'halogénoalcane à partir d'alcools	1095
3.3	Utilisations d'esters sulfoniques et composés apparentés	1096
4	Activation électrophile des carbonyles	1098
4.1	Équation de réaction et exemples	1098
4.2	Mécanisme réactionnel	1099
4.3	Importance de l'acétalisation en chimie des carbohydrates	1100
5	Protection de groupe caractéristique	1102
5.1	Principes de la protection	1102
5.2	Les (a)cétals, protecteur des carbonyles	1103
5.3	Les éthers-oxydes, protecteur des alcools	1104
	Synthèse	1106
	Activité documentaire : protection de fonctions	1107
	Exercices	1114

18 Réactions d'oxydoréduction en chimie organique	1139
1 Utilisation des concepts de l'oxydoréduction	1139
1.1 Écriture de demi-équations d'oxydoréduction	1139
1.2 Utilisation des nombres d'oxydation en chimie organique	1140
1.3 Potentiels standard d'oxydoréduction	1140
2 Oxydations des alcools	1141
2.1 Oxydation ménagée des alcools	1141
2.2 Oxydation des alcools primaires en acides carboxyliques	1143
2.3 Autres oxydations chimiosélectives	1143
3 Oxydation des alcènes	1144
3.1 <i>Syn</i> -dihydroxylation en présence de tétraoxyde d'osmium	1144
3.2 Coupure oxydante des diols vicinaux par l'ion periodate	1145
4 Réduction des composés carbonylés	1146
4.1 Équation de réaction et exemples	1146
4.2 Addition non perpendiculaire de DUNITZ-BÜRGI	1147
4.3 Autres hydrures réducteurs	1148
4.4 Sélectivité aldéhyde/cétone pour la réduction en alcool	1148
Synthèse	1149
Exercices	1150
 Index	 1173



Transformation de la matière

La matière est naturellement présente de façon courante sous forme solide, liquide ou gazeuse et ces états de la matière possèdent des propriétés physiques propres que nous nous attacherons à décrire. À de très hautes températures (typiquement plusieurs millions de degrés), les constituants de l'atome se séparent, noyaux et électrons se déplacent indépendamment et forment un mélange globalement neutre : on parle alors de plasma. Ce quatrième état de la matière, que l'on retrouve dans les étoiles et le milieu interstellaire, constitue la majorité de notre univers (autour de 99 %). Sur Terre, on ne le rencontre pas à l'état naturel mais on le produit artificiellement en appliquant des champs électriques suffisamment puissants pour séparer le noyau de ses électrons dans les gaz.

La matière subit des transformations de façon permanente, celles-ci peuvent être de nature **physique** (changement d'état physique), **nucléaire** (transformation du noyau des atomes), ou **chimique** (modification de l'enchaînement des atomes au sein des entités chimiques présentes). Nous introduirons les grandeurs permettant la description d'un système (composition du système).

La transformation chimique revêt une importance particulière, en raison de l'étendue de son champ d'application : élaboration de nouveaux matériaux, utilisation de l'énergie libérée par la réorganisation des atomes. Une **équation chimique** permet de rendre compte de l'évolution constatée à l'occasion de la transformation chimique. L'**avancement** évalue l'état d'évolution du système siège d'une réaction chimique dont l'équation est donnée. Nous étudierons ici l'évolution d'un système lors d'une transformation chimique, en nous attachant à déterminer l'état final du système. L'issue d'une transformation chimique peut correspondre à l'**équilibre chimique** ou à une situation **hors équilibre chimique** (cas des transformations totales).

1 Les états de la matière

1.1 États d'agrégation de la matière, notion de phase

L'eau H_2O peut être observée de façon courante dans **trois états d'agrégation différents** : la glace (eau solide), l'eau liquide et la vapeur d'eau. La transformation de l'un de ces états en un autre peut être facilement observée. Par exemple en élevant la température du corps pur H_2O , la glace fond à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et l'eau liquide bout (vapeur d'eau) à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (sous pression atmosphérique). Toutes les espèces chimiques peuvent exister sous ces trois états d'agrégation, même si les conditions d'observation (pression et température) ne sont pas toujours facile-

ment accessibles à l'expérience. Nous résumons ci-après (figure 1.1) les noms des différents changements d'état d'agrégation de la matière.

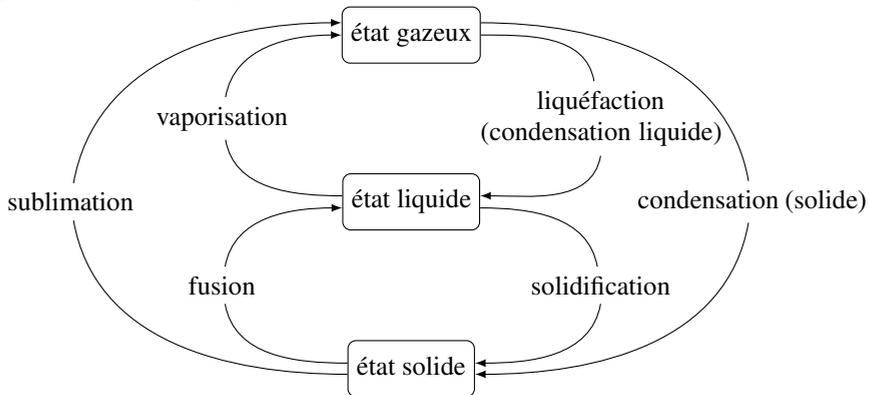


FIGURE 1.1 – Les différents changements d'état de la matière

Définition

On appelle **phase** une forme de la matière qui est uniforme en tout point par sa composition chimique et par son état physique.

Nous parlerons donc de **phase** gazeuse, liquide ou solide d'un corps ou bien des différentes phases solides d'un corps. Par exemple, le phosphore P est rencontré sous forme d'une première phase solide (phosphore noir) ou d'une deuxième phase solide (phosphore blanc). Le phosphore blanc est une phase solide du phosphore, de couleur blanche, très fortement inflammable et dégageant alors des vapeurs corrosives. Le phosphore noir est une phase solide du phosphore, de couleur noire, très peu réactive.

1.2 Distinction microscopique entre états d'agrégation

Il n'est pas forcément évident de distinguer à l'échelle microscopique les différents états d'agrégation de la matière, en particulier l'état liquide et l'état gazeux. Dans un **solide cristallisé**, il existe un **ordre de position** : chaque atome, ion ou molécule occupe une position bien définie. Il existe aussi un **ordre d'orientation** pour les édifices polyatomiques : les molécules ou les ions occupent une direction fixe, il n'y a pas de libre rotation. Les ordres de position et d'orientation sont observés sur des distances très grandes devant les distances intermoléculaires ou interatomiques. Ainsi, dans la glace, on trouve des molécules d'eau qui occupent des positions bien précises les unes par rapport aux autres, et qui s'orientent réciproquement de façon définie et prévisible, sur des distances qui peuvent dépasser 1000 fois la distance entre deux molécules voisines. À l'**état fluide**, il n'y a pas d'ordre de position ni d'orientation à grande distance. Connaître l'environnement d'une molécule d'eau de référence ne permet pas de savoir ce qui est observé à quelques diamètres moléculaires de distance. La différence entre l'**état liquide** et l'**état gazeux** peut se faire microscopiquement par la comparaison de deux distances :

- la distance a caractéristique d'une molécule ;
- la distance moyenne d entre deux molécules.

Si $d \gg a$, on rencontre des molécules à l'état gazeux, tandis que si $d \approx a$, on rencontre des molécules à l'état liquide (les molécules sont alors en contact). Il existe différentes situations d'ordre entre **état solide cristallisé** (ordre de position et d'orientation) et **état fluide** (désordre de position et d'orientation). On observe ainsi l'existence de **cristaux plastiques** pour lesquels il existe un ordre de position mais un désordre d'orientation (les molécules tournent sur elles-mêmes). Il s'agit d'une phase intermédiaire entre le solide et le liquide. On observe aussi l'existence de **cristaux liquides** pour lesquels il existe un ordre d'orientation, mais une mobilité possible des molécules (absence d'ordre de position).

1.3 Propriétés des gaz

Définition

Un **gaz** est une substance fluide qui occupe uniformément tout contenant.

Un gaz se **comprime** facilement et se **mélange complètement** avec tous les autres gaz. Une des propriétés les plus évidentes de cet état physique (et de l'état fluide de façon générale) est la suivante : un gaz exerce une **pression** sur son environnement.

Caractère moléculaire des gaz, modèle cinétique

Les propriétés caractéristiques des gaz permettent de construire un **modèle du gaz** à l'échelle moléculaire :

- un gaz se dilate pour immédiatement occuper tout contenant : les interactions entre molécules sont *a priori* de faible intensité, et la vitesse de déplacement des molécules est importante.
- un gaz est facilement compressible : il existe un grand espace entre molécules de gaz (on observe bien $d \gg a$ avec a la distance caractéristique d'une molécule et d la distance moyenne entre deux molécules).

Le modèle prenant en considération ces propriétés est le **modèle cinétique**. Il décrit le gaz comme un ensemble de molécules éloignées se déplaçant sans cesse de façon aléatoire. La température du gaz est liée à la vitesse moyenne des molécules du gaz. Plus la température est élevée, plus les molécules du gaz s'agitent à vitesse importante.

Pression d'un gaz

La pression p est le rapport de la force F exercée par le gaz à la surface s sur laquelle elle s'exerce :

$$p = \frac{F}{s}.$$

La pression exercée par un gaz sur une surface provient des collisions de ses molécules avec la surface. La pression exercée par l'atmosphère est mesurée par un **baromètre**. La pression à l'intérieur d'une enceinte est mesurée par un **manomètre**. L'unité du système international (S.I.) pour la pression est le pascal (Pa) : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$. Il est parfois

commode d'utiliser le bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) qui est représentatif de la pression atmosphérique à altitude nulle.

Modèle du gaz parfait, équation d'état

Le gaz parfait est un **modèle de gaz** qui suppose que les molécules de gaz sont **sans interaction** les unes avec les autres, plongées dans un milieu **homogène** et **isotrope**. Le modèle sera d'autant mieux vérifié que l'on a de bonnes raisons de penser que les forces entre molécules de gaz sont de faible intensité. Les interactions entre molécules sont étudiées au chapitre 6 (*Forces intermoléculaires*).

Les molécules gazeuses sont supposées dépourvues de **volume propre** (le volume occupé par les molécules, dit volume propre, est négligeable devant le volume disponible). Dans le modèle du gaz parfait, il existe une relation, dite **équation d'état des gaz parfaits**, liant pression p , volume V , température T et quantité de matière n^{gaz} du gaz :

$$pV = n^{\text{gaz}}RT$$

avec $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (constante des gaz parfaits).



Dans cette équation, il faut prendre garde à utiliser un système cohérent d'unités. La pression est exprimée en Pa (pascal), le volume est exprimé en m^3 et la température est exprimée en K (kelvin).

L'équation des gaz parfaits est considérée comme une loi limite, elle exprime le comportement vers lequel les gaz réels tendent à basse pression et température élevée. Notons que les gaz obéissent assez bien à cette équation lorsque la pression est inférieure à 10^5 Pa , de sorte que l'hypothèse d'un comportement de gaz parfait n'occasionne généralement que de faibles erreurs.



Sauf avis contraire, tous les gaz considérés dans les problèmes et les exercices sont des gaz parfaits.

Exercice résolu

Pression exercée par un gaz

Calculer la pression exercée par 1,25 g de diazote N_2 contenu dans un flacon de volume $V_0 = 250 \text{ mL}$ à la température $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (masse molaire du diazote $M = 28,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Réponse :

La quantité de matière gazeuse est calculée par :

$$n^{\text{gaz}} = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = 4,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

La température en kelvin est calculée par : $T = \theta + 273,15 \approx 293 \text{ K}$.

L'application de l'équation d'état des gaz parfaits fournit :

$$p = \frac{n^{\text{gaz}}RT}{V_0} = \frac{4,46 \cdot 10^{-2} \times 8,31 \times 293}{250 \cdot 10^{-6}} = 434 \cdot 10^3 \text{ Pa.}$$

Définition

Le **volume molaire** V_m^* d'un corps pur est le volume occupé par mole de constituant chimique pur.

Dans le cas d'un gaz parfait pur, le volume molaire s'exprime par :

$$V_m^* = \frac{V}{n^{\text{gaz}}} = \frac{RT}{p}.$$

Application numérique : dans le cas d'un gaz parfait pur, pour :

$\theta = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ (273,15 K) et $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (pression atmosphérique), $V_m^* = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298,15 K) et $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (pression atmosphérique), $V_m^* = 24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Il est souhaitable de retenir l'ordre de grandeur de ce résultat (vingtaine de litres).

Cas des gaz réels

Les écarts de comportement des gaz réels par rapport au modèle du gaz parfait ont pour origine les faits suivants :

- les molécules de gaz ne sont pas ponctuelles, elles possèdent un volume propre. Le volume offert au gaz est par conséquent inférieur au volume V total ;
- Les molécules de gaz ne sont pas sans interaction. Il existe entre elles des forces d'attraction réciproque (forces de VAN DER WAALS, liaisons hydrogène, voir chapitre 6, *Forces intermoléculaires*).

VAN DER WAALS a proposé en 1873 une équation d'état décrivant les gaz réels, sous la forme :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = n^{\text{gaz}}RT$$

pour laquelle a et b sont des termes constants propres à chaque gaz. Le terme b (covolume) est assimilé au volume propre de l'ensemble des molécules de gaz. En cas d'insuffisance de cette dernière équation d'état, il sera possible d'utiliser l'équation d'état dite du Viriel, sous la forme :

$$pV_m^* = RT \left(1 + \frac{A}{V_m^*} + \frac{B}{V_m^{*2}} + \dots\right)$$

pour laquelle A, B, \dots sont des fonctions de la température.

Mélange de gaz parfaits, pression partielle

Nous envisageons ici le mélange de plusieurs gaz parfaits constituant un **mélange parfait de gaz parfaits**. Dans un mélange parfait de gaz parfaits, le mélange de gaz est un gaz parfait et chaque gaz exerce une pression propre égale à celle qu'il exercerait s'il était seul dans le conteneur. Dans le cas du mélange parfait de deux gaz parfaits, nous observons :

$$p = p_1 + p_2 = \sum_{i=1}^{i=2} p_i.$$



Pour observer un mélange parfait de gaz parfaits, il ne suffit pas de mélanger deux gaz parfaits : ainsi le mélange de $\text{HCl}(\text{g})$ supposé gaz parfait avec $\text{NH}_3(\text{g})$ supposé gaz parfait n'engendre pas un gaz parfait. En effet, on observe une réaction chimique (réaction acido-basique) conduisant à la formation de cristaux de chlorure d'ammonium NH_4^+Cl^- .

Définition

La **pression** p_i exercée par le gaz $n^\circ i$ considéré individuellement est appelée **pression partielle** du gaz $n^\circ i$.

Dans le cas du mélange de deux gaz (quantité de matière n_1^{gaz} et n_2^{gaz}) dans une enceinte de volume V à la température T , chaque gaz obéit à l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p_1 = \frac{n_1^{\text{gaz}}RT}{V} \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{n_2^{\text{gaz}}RT}{V}.$$

Ainsi :

$$p = p_1 + p_2 = \frac{(n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}})RT}{V} = \frac{n^{\text{gaz}}RT}{V}$$

avec n^{gaz} la quantité de matière totale gazeuse. Le rapport $\frac{p_i}{p}$ s'exprime par :

$$\frac{p_1}{p} = \frac{n_1^{\text{gaz}}}{n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}} = x_1^{\text{gaz}} \quad \text{et} \quad \frac{p_2}{p} = \frac{n_2^{\text{gaz}}}{n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}} = x_2^{\text{gaz}}.$$

Les grandeurs x_1^{gaz} et x_2^{gaz} sont appelées **fractions molaires** en gaz 1 ou 2 dans le mélange gazeux. Nous remarquons que $x_1^{\text{gaz}} + x_2^{\text{gaz}} = 1$. Les grandeurs x_i^{gaz} sont sans dimension, leur rôle sera développé et généralisé aux phases autres que les phases gazeuses plus loin dans le chapitre.

Nous généralisons au mélange de N gaz constituant un mélange parfait de gaz parfaits les relations mises en évidence dans le cas du mélange de deux gaz. Dans le cas d'un mélange de N gaz parfaits, nous retiendrons les relations suivantes :

$$p = \sum_{i=1}^{i=N} p_i \quad \text{avec :} \quad p_i = \frac{n_i^{\text{gaz}} RT}{V} = x_i^{\text{gaz}} p \quad \text{et} \quad x_i^{\text{gaz}} = \frac{n_i^{\text{gaz}}}{\sum_{i=1}^{i=N} n_i^{\text{gaz}}}.$$

Exercice résolu

Composition d'un mélange gazeux

Un mélange gazeux est constitué de diazote N_2 et de dioxygène O_2 , la composition de ce mélange est inconnue. La pression du mélange gazeux est égale à $p = 385 \cdot 10^5$ Pa. Grâce à une réaction adaptée, la totalité du dioxygène est écartée du mélange, alors que le diazote demeure inaltéré. On mesure une nouvelle pression $p' = 250 \cdot 10^5$ Pa. Calculer la fraction molaire en diazote et en dioxygène dans le mélange initial.

Réponse :

La pression du mélange initial s'exprime par :

$$p = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2)$$

tandis que la pression après disparition du dioxygène s'écrit $p' = p(\text{N}_2)$. Il vient donc dans le mélange initial :

$$x_{\text{N}_2}^{\text{gaz}} = \frac{p(\text{N}_2)}{p} = \frac{p'}{p} \quad \text{et} \quad x_{\text{O}_2}^{\text{gaz}} = 1 - x_{\text{N}_2}^{\text{gaz}}.$$

Application numérique : $x_{\text{N}_2}^{\text{gaz}} = 0,649$ et $x_{\text{O}_2}^{\text{gaz}} = 0,351$.

1.4 L'état liquide

Caractéristiques physiques de l'état liquide

L'état liquide possède une **faible compressibilité**, un manque de rigidité et une masse volumique élevée par rapport à un gaz. Ainsi dans le cas de l'eau liquide, le passage d'une pression égale à 1 bar à une pression égale à 2 bar ne réduit que faiblement le volume d'eau (environ 0,01 %).

Il existe au sein de la phase liquide des forces attractives qui maintiennent les molécules proches les unes des autres (forces de cohésion type VAN DER WAALS ou liaisons hydrogène, voir chapitre 6, *Forces intermoléculaires*). L'état liquide est un état **fluide condensé, désordonné** sur une grande distance : même s'il peut arriver que quelques molécules s'organisent de façon régulière sous l'effet des forces de cohésion (forces attractives entre molécules), les molécules d'un liquide possèdent encore une certaine mobilité les unes par rapport aux autres. Trois caractéristiques propres aux liquides peuvent être développées : existence d'une **tension superficielle**, de **capillarité** et d'une **viscosité**.

Définition

On appelle **tension superficielle** la résistance qu’oppose un liquide à l’augmentation de sa surface.

La tension superficielle est une force linéique (force répartie le long d’une ligne), elle est d’autant plus importante que les forces de cohésion internes au liquide sont intenses. Les liquides tendent à adopter des formes qui minimisent leur surface. Les gouttes de liquide tendent par conséquent vers une forme sphérique (forme présentant le plus petit rapport surface/volume).

Définition

On appelle **capillarité** d’un liquide l’ascension spontanée du liquide dans un tube capillaire dans le champ de pesanteur.

Le phénomène de capillarité est imputable à l’existence de forces de cohésion dans le liquide et à l’existence de forces d’adhésion (interaction attractive entre les molécules du liquide et celles de la paroi du récipient contenant le liquide). Si le diamètre du tube contenant le liquide est faible (capillaire), les forces d’adhésion dominent et peuvent permettre une ascension du liquide à une hauteur détectable. Une indication des forces relatives d’adhésion et de cohésion du liquide est la formation d’un **ménisque**, la surface courbe d’un liquide dans un tube étroit.

Ainsi, les bords du ménisque de l’eau dans un capillaire de verre sont courbés vers le haut (ils forment une surface concave) parce que les forces d’adhésion entre les molécules d’eau et les atomes d’oxygène ou les groupements -OH présents à la surface du verre ordinaire ont une intensité comparable (voire supérieure) aux forces de cohésion entre molécules d’eau. Dans un liquide comme le mercure, le **ménisque** est convexe (voir figure 1.2). Ce comportement est significatif d’un liquide dont les forces de cohésion sont supérieures aux forces d’adhésion au verre.

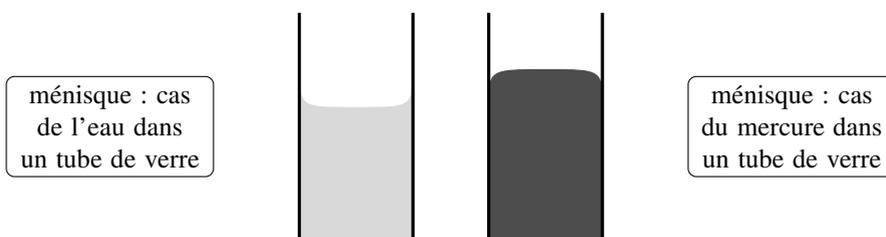


FIGURE 1.2 – Formes possibles du ménisque d’un liquide dans un tube de verre

Définition

La **viscosité** d’un liquide est une mesure de la résistance du liquide à l’écoulement.

Plus la viscosité est élevée, plus l’écoulement du liquide est lent. La viscosité du liquide est une indication de la force des interactions attractives entre molécules liquides. Ainsi, les

liquides bénéficiant d'importantes forces de cohésion internes ont souvent une viscosité élevée. Il est cependant difficile de prédire la viscosité parce qu'elle ne dépend pas seulement de la force des interactions, mais aussi de l'aptitude des molécules liquides à changer de position lorsque le fluide s'écoule. Nous citerons à titre d'exemple le glycérol liquide, ou propane-1,2,3-triol, dont les molécules sont fortement associées par liaison hydrogène (cette interaction attractive est décrite au chapitre 6, *Forces intermoléculaires*) et se révèlent lentes à former de nouvelles liaisons hydrogène lorsque le fluide s'écoule. À titre de comparaison, l'eau liquide se révèle peu visqueuse alors que les molécules sont largement liées par liaisons hydrogène. Dans le cas de l'eau, les molécules sont capables de réajuster rapidement le système de liaisons hydrogène qu'elles établissent avec les molécules voisines. La viscosité diminue habituellement lorsque la température augmente. Ainsi, l'eau s'écoule à travers un tube six fois plus vite à 100 °C qu'à 0 °C.

Pression de vapeur saturante d'un liquide

Nous envisageons un liquide A pur placé dans un cylindre fermé et maintenu à la température T . Le cylindre est muni d'un piston initialement au contact de la surface du liquide. En exerçant une force de traction sur le piston de façon à créer un espace vide au-dessus du liquide, on constate l'apparition de A à l'état gazeux au-dessus du liquide, remplissant l'espace dégagé par le mouvement du piston. La pression du gaz A situé au-dessus du liquide se stabilise à une valeur constante qui ne dépend que de la nature du liquide et de la température.

Définition

On appelle **pression de vapeur saturante** (ou tension de vapeur) d'un liquide A pur, et on note $p^*(A)$ (ou $p^{\text{sat}}(A)$), la pression du gaz sous laquelle on observe la coexistence entre la forme liquide et la forme gazeuse de A .

Plus la *valeur numérique* de la pression de vapeur saturante p^* est élevée, plus le liquide présente une forte aptitude à se transformer en gaz. À une température donnée, plus cette pression est élevée, plus le liquide est qualifié de **volatil**. À titre d'exemple, la pression de vapeur saturante de l'éther diéthylique est égale à 587 mbar à $\theta = 20$ °C tandis que la pression de vapeur saturante de l'eau est égale à 23 mbar à la même température. L'éther diéthylique se révèle donc être un liquide bien plus volatil que l'eau, cette conclusion est facilement vérifiable expérimentalement en laissant une bouteille d'éther diéthylique ouverte : en quelques heures la totalité de l'éther diéthylique se sera évaporée.

Cas particulier : les liquides ioniques

Les solvants liquides sont massivement utilisés dans l'industrie chimique (extraction de produits naturels, synthèse organique). De nombreux solvants présentent des risques d'intoxications car ils possèdent une pression de vapeur saturante élevée : à l'état liquide, ils sont par conséquent capables d'émettre une quantité notable de molécules à l'état gazeux. On a développé une nouvelle classe de liquides appelés **liquides ioniques**. Ces liquides sont capables de dissoudre des composés organiques mais se retrouvent très peu à l'état gazeux. Un liquide

ionique typique est constitué par l'association d'un petit anion et d'un cation organique relativement grand. Nous proposons à la figure 1.3 un exemple de ce type d'association.

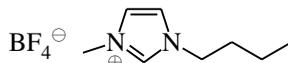


FIGURE 1.3 – Exemple de liquide ionique

Ce composé ne cristallise pas facilement, d'où son état de liquide à température ambiante et pression atmosphérique. L'attraction entre les cations et les anions a pour effet de diminuer considérablement la valeur de la pression de vapeur saturante, réduisant de ce fait la pollution de l'air par le solvant.

Cas particulier : les cristaux liquides

Un liquide, milieu isotrope, est transparent à la lumière (sauf dans le cas où les molécules constitutives du liquide absorbent celle-ci). En 1888, le botaniste Friedrich REINITZER constate que le benzoate de cholestéryle passe à la température de 145,5 °C de l'état solide à un état opaque mais liquide ; il se transforme à 178,5 °C en une phase liquide et transparente. Après avoir vérifié la pureté de son échantillon, il postule que le passage de l'état solide à l'état liquide procède ici en deux étapes, mettant en évidence la formation d'une nouvelle phase aux propriétés intermédiaires entre l'état liquide et l'état solide, appelée **crystal liquide**. L'arrangement spatial des molécules n'est ni celui du solide tridimensionnel ni celui du liquide : les cristaux liquides sont des substances qui **coulent** à la manière de liquides visqueux, mais dont les molécules présentent une **disposition ordonnée**. Ce sont des exemples de **mésophases**, états de la matière intermédiaires entre le liquide et le solide. Un exemple typique de cristal liquide est le *para*-azoxyanisole (voir figure 1.4), dont la structure en bâtonnet permet un agencement parallèle.

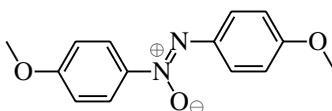


FIGURE 1.4 – Formule du *para*-azoxyanisole

Trois classes de cristaux liquides diffèrent par la disposition de leurs molécules constitutives.

- Phase nématique : il existe une direction de l'espace privilégiée et les molécules sont orientées préférentiellement selon cette direction. Il n'existe pas d'ordre de position mais un ordre d'orientation.
- Phase smectique : l'arrangement spatial s'organise par plans. Dans un plan, les molécules occupent des positions fixes (dans un plan, l'ordre est du type de celui observé dans les solides). Les plans sont indépendants les uns des autres.
- Phase cholestérique : les molécules forment des couches ordonnées, mais les molécules des couches voisines forment des angles différents et la disposition des molécules est hélicoïdale.

La figure 1.5 présente différents types de cristaux liquides, en représentant les molécules de façon simplifiée sous forme de bâtonnets.

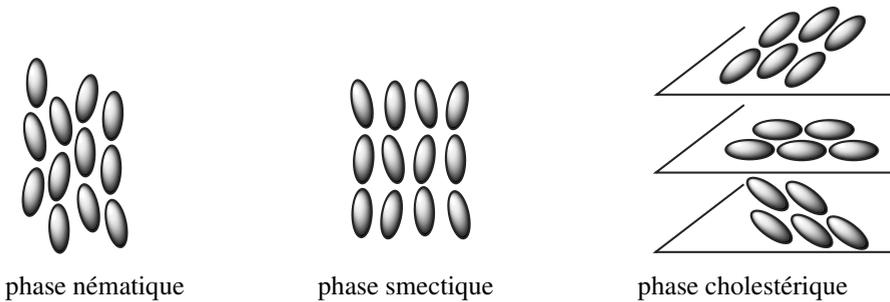


FIGURE 1.5 – Trois types de cristaux liquides

 Le changement d'orientation des molécules d'un cristal liquide peut être provoqué par un champ électrique. Cette propriété est utilisée dans tous les dispositifs LCD (affichage par cristaux liquides : *Liquid Crystal Display*).

1.5 États solides

Le refroidissement d'un liquide conduit à sa solidification.

Solide cristallin

Dans un **solide cristallin**, les molécules, atomes ou ions constitutifs se rangent les uns par rapport aux autres selon une position géométrique **régulière**. Le solide est ainsi constitué par la répétition régulière de **motifs structuraux**. Il est possible de déterminer expérimentalement la position des atomes, ions ou molécules dans un solide cristallin en dirigeant des rayons X sur le cristal. Les électrons de la matière qui reçoivent ces ondes électromagnétiques réémettent des ondes et le signal reçu par l'observateur contient des informations exploitables qui permettent de déterminer la position des atomes dans le solide. Les solides cristallins peuvent être classés en fonction des forces qui unissent les particules dont ils sont constitués.

- Cristaux métalliques : un **solide métallique** est cristallin. La liaison métallique peut être appréhendée en première approximation par l'interaction coulombienne attractive entre les électrons de valence (électrons externes) des atomes métalliques, délocalisés sur la totalité du système cristallin et les ions métalliques positifs résultant du détachement des électrons de valence à partir des atomes du métal.
- Cristaux ioniques : la cohésion d'un **solide ionique** peut s'expliquer par l'attraction électrostatique entre des ions de charges opposés. Dans un cristal ionique, chaque ion est entouré par des ions de charge opposée.
- Cristaux moléculaires : un **solide moléculaire** est constitué par des molécules neutres liées par des forces attractives de type VAN DER WAALS ou liaisons hydrogène (voir chapitre 6, *Forces intermoléculaires*).
- Cristaux covalents : un **solide covalent** (ou macrocovalent) est constitué par des particules maintenues ensemble par liaisons covalentes. Le carbone solide, à l'état de diamant ou de graphite, est un exemple de ce type de structure.

Le solide cristallin donne lieu à une étude précise en deuxième période (voir chapitre 11, *Le solide cristallin*).

Existence de variétés allotropiques

Ce paragraphe est en lien direct avec le paragraphe précédent. Certains solides peuvent exister sous plusieurs formes cristallines aux propriétés physiques pouvant se révéler très différentes alors que la seule modification structurale provient de la disposition spatiale relative des atomes de la phase solide. On parle de **variétés allotropiques**, formes allotropiques, ou allotropes. Les espèces chimiques présentant la propriété d'exister sous plusieurs variétés allotropiques sont dites **polymorphes**.

Ainsi, le carbone solide peut exister notamment sous forme de diamant ou de graphite. Le diamant est un matériau d'une très grande dureté, isolant électrique, utilisé par exemple comme abrasif durable ou couche protectrice des trépan (forets dans l'industrie pétrolière). Le graphite est un solide noir, conducteur électrique, utilisé par exemple dans les mines de crayons. Dans les cristaux métalliques, il peut exister plusieurs variétés allotropiques d'un même élément chimique. Elles sont en général repérées par une lettre grecque. On rencontre ainsi le fer α et le fer γ qui se distinguent par l'arrangement des atomes dans le cristal.

Solide amorphe

Lorsqu'on refroidit rapidement un liquide visqueux, on assiste à la formation d'une structure rigide avant que les molécules n'aient eu le temps de s'orienter de façon régulière et ordonnée. Il s'agit d'un **liquide désordonné figé** par le froid. De tels matériaux sont appelés **solides amorphes**, ou **solides vitreux**. Les solides amorphes se distinguent par l'absence d'un point de fusion net. Un exemple typique de solide de ce type est le verre, obtenu par solidification de la silice fondue. De nombreux polymères donnent lieu à l'état solide à la formation de solides amorphes.

Solide semi-cristallin

La situation du solide semi-cristallin peut être observée dans le cas de phases solides polymères. En effet, la majorité des polymères est incapable de former un solide entièrement cristallin et présente une phase solide intermédiaire entre le solide cristallin et le solide amorphe. Cet état est appelé **état semi-cristallin**.

Le **taux de cristallinité** massique (x_m) correspond à la masse de polymère à l'état cristallin (m_c) rapportée à la masse totale de polymère (m_t) :

$$x_m = \frac{m_c}{m_t}.$$

Lorsque le taux de cristallinité est faible, il se forme des domaines de petites dimensions appelés **cristallites** dispersés dans une matrice amorphe. Ces cristallites correspondent à l'arrangement régulier et ordonné des molécules de polymères. Lorsque le taux de cristallinité est élevé, les zones cristallines s'organisent sous forme de lamelles, la phase amorphe étant rejetée en dehors de ces zones lamellaires.