

INTRODUCTION

Cet ouvrage est le premier des deux volumes intitulés *Éléments de chimie-physique*. Les notions qui y sont exposées constituent la base indispensable, non seulement pour les étudiants qui se spécialiseront en chimie, mais encore pour ceux qui poursuivront des études dans des disciplines scientifiques différentes : physique, biologie, géologie, médecine, etc. Ces livres sont donc particulièrement destinés aux élèves de première année du premier cycle des Universités scientifiques et médicales, les sujets traités étant au programme des DEUG SSM, SNV, du PCEM et du CPEBH.

Si le programme officiel ne diffère que peu pour ces différentes sections, l'esprit dans lequel doit être fait l'enseignement n'est certes pas le même. L'orientation choisie par les étudiants de SNV ou de PCEM nécessite une formation physico-chimique, qui doit leur permettre d'aborder, plus spécialement, les problèmes posés par les sciences biologiques. Par contre, les étudiants du DEUG SSM se destinent plus généralement à une licence ou à une maîtrise de sciences physiques.

Nous avons tenu compte de ces divergences d'intérêt et de formation, et il sera facile à un étudiant d'omettre certains développements qui dépasseraient le cadre de ses préoccupations du moment, sans être néanmoins gêné dans la compréhension générale du texte.

Notre expérience de l'enseignement nous a montré tout l'intérêt que portent les étudiants aux notions, nouvelles pour eux, de structure atomique et moléculaire : la formation des molécules, leur forme géométrique, leur réactivité, leur avaient souvent été présentées de façon arbitraire. Ces notions deviennent plus cohérentes et s'éclairent à la lumière des théories modernes de la liaison chimique.

INTRODUCTION

Cet ouvrage est le premier des deux volumes intitulés *Eléments de chimie physique*. Les notions qui y sont exposées constituent la base indispensable, non seulement pour les étudiants qui se spécialisent en chimie, mais encore pour ceux qui poursuivront des études dans des disciplines scientifiques différentes: physique, biologie, géologie, médecine, etc. Ces livres sont donc particulièrement destinés aux élèves de première année du premier cycle des Universités scientifiques et médicales, les sujets traités étant au programme des DEUG SSM, SNV, du PCEM et du CPEBH.

Si le programme officiel ne diffère que peu pour ces différentes sections, l'esprit dans lequel doit être fait l'enseignement n'est certes pas le même. L'orientation choisie par les étudiants de SNV ou de PCEM nécessite une formation physico- chimique, qui doit leur permettre d'aborder, plus spécialement, les problèmes posés par les sciences biologiques. Par contre, les étudiants du DEUG SSM se destinent plus généralement à une licence ou à une maîtrise de sciences physiques.

Nous avons tenu compte de ces divergences d'intérêt et de formation, et il sera facile à un étudiant de mettre certains développements qui dépasseraient le cadre de ses préoccupations du moment, sans être néanmoins gêné dans la compréhension générale du texte.

Notre expérience de l'enseignement nous a montré tout l'intérêt que portent les étudiants aux notions, nouvelles pour eux, de structure atomique et moléculaire : la formation des molécules, leur forme géométrique, leur réactivité, leur avaient souvent été présentées de façon arbitraire. Ces notions deviennent plus cohérentes et s'éclairent à la lumière des théories modernes de la liaison chimique.

C'est une des raisons pour lesquelles nous avons choisi d'étudier, en premier lieu, la structure de la matière à l'échelle microscopique. Nous abordons, ensuite, le problème des transformations dont elle est le siège, transformations dont les manifestations se décèlent à l'échelle macroscopique. Ce tome comprend donc une première partie consacrée à la structure de la matière; elle est suivie d'une étude de la réaction chimique, envisagée d'un point de vue cinétique.

Ce premier ouvrage est divisé en quatre chapitres : l'atome, la liaison, les états de la matière, la cinétique chimique. L'aspect thermodynamique de la réaction chimique fait l'objet du tome II. Il comprend l'étude des principes de la thermodynamique et des différents types d'équilibres chimiques, en particulier des équilibres acido-basiques et des équilibres d'oxydo-réduction.

Dans cette deuxième édition, nous avons donné un développement beaucoup plus important aux théories modernes relatives à la structure électronique des atomes et des molécules, sans pour autant introduire de développements mathématiques qui auraient nécessité un formalisme difficilement accessible à des étudiants de première année.

Nous avons donc insisté essentiellement sur les concepts et les méthodes de la chimie moderne. L'étude de l'atome d'hydrogène a permis d'introduire les concepts essentiels de la mécanique ondulatoire, ce que nous avons fait avec un constant souci de rigueur dans le langage. Le passage aux atomes polyélectroniques fournit par ailleurs un bon exemple de la nécessité d'utiliser des méthodes d'approximation lors de l'application des théories modernes.

Cette étude de l'atome n'avait d'autre but que d'introduire celle des molécules. Nous avons alors utilisé la méthode des orbitales moléculaires qui semble à l'heure actuelle la mieux adaptée à l'étude des structures électroniques. Nous nous sommes limités à l'étude des molécules diatomiques en insistant sur la relation structure électronique-propriétés chimiques. L'application de la méthode des orbitales moléculaires aux molécules polyatomiques dépassant nettement le cadre d'un exposé élémentaire, nous nous sommes, pour ces molécules, intéressés essentiellement au problème de leur géométrie. Nous avons pour cela utilisé d'une part le concept d'hybridation et fait appel, d'autre part à la méthode V. S. E. P. R. qui a l'avantage de présenter un caractère prévisionnel (du moins en ce qui concerne les molécules simples). Nous n'avons pas cru néanmoins devoir passer sous silence la notion d'hybridation qui est à la base du langage utilisé de nos jours par la grande majorité des chimistes organiciens.

Nous espérons que cet aperçu sur les conceptions modernes de la structure moléculaire éveillera l'intérêt des étudiants et les incitera à approfondir ces notions.

C'est une des raisons pour lesquelles nous avons choisi d'étudier, en premier lieu, la structure de la matière à l'échelle microscopique. Nous abordons, ensuite, le problème des transformations dont elle est le siège, transformations dont les manifestations se décèlent à l'échelle macroscopique. Ce tome comprend donc une première partie consacrée à la structure de la matière; elle est suivie d'une étude de la réaction chimique, envisagée d'un point de vue cinétique.

Ce premier ouvrage est divisé en quatre chapitres : l'atome, la liaison, les états de la matière, la cinétique chimique. L'aspect thermodynamique de la réaction chimique fait l'objet du tome II. Il comprend l'étude des principes de la thermodynamique et des différents types d'équilibres chimiques, en particulier des équilibres acido-basiques et des équilibres d'oxydo-réduction. Dans cette deuxième édition, nous avons donné un développement beaucoup plus important aux théories modernes relatives à la structure électronique des atomes et des molécules, sans pour autant introduire de développements mathématiques qui auraient nécessité un formalisme difficilement accessible à des étudiants de première année.

Nous avons donc insisté essentiellement sur les concepts et les méthodes de la chimie moderne. L'étude de l'atome d'hydrogène a permis d'introduire les concepts essentiels de la mécanique ondulatoire, ce que nous avons fait avec un constant souci de rigueur dans le langage. Le passage aux atomes polyélectroniques fournit par ailleurs un bon exemple de la nécessité d'utiliser des méthodes d'approximation lors de l'application des théories modernes. Cette étude de l'atome n'avait d'autre but que d'introduire celle des molécules. Nous avons alors utilisé la méthode des orbitales moléculaires qui semble à l'heure actuelle la mieux adaptée à l'étude des structures électroniques. Nous nous sommes limités à l'étude des molécules diatomiques en insistant sur la relation structure électronique-propriétés chimiques. L'application de la méthode des orbitales moléculaires aux molécules polyatomiques dépassant nettement le cadre d'un exposé élémentaire, nous nous sommes, pour ces molécules, intéressés essentiellement au problème de leur géométrie. Nous avons pour cela utilisé d'une part le concept d'hybridation et fait appel, d'autre part à la méthode V. S. E. P. R. qui a l'avantage de présenter un caractère prévisionnel (du moins en ce qui concerne les molécules simples). Nous n'avons pas cru néanmoins devoir passer sous silence la notion d'hybridation qui est à la base du langage utilisé de nos jours par la grande majorité des chimistes organiciens.

Nous espérons que cet aperçu sur les conceptions modernes de la structure moléculaire éveillera l'intérêt des étudiants et les incitera à approfondir ces notions.

TABLE

INTRODUCTION	xiii
------------------------	------

I. ATOME

1. Constituants de l'atome	2
1.1. L'électron et le proton	2
1.2. Le neutron	3
2. Structure de l'atome	3
2.1. Les premiers modèles de structure atomique	3
2.1.1. Modèle de Rutherford-Perrin	3
2.1.1.1. Expérience de Rutherford	3
2.1.1.2. Numéro atomique	4
2.1.1.3. Notion d'isotope. Nombre de masse	6
2.1.1.4. Insuffisance de l'hypothèse de Rutherford	8
2.1.2. Modèle de Bohr	9
2.1.2.1. Théorie quantique	9
2.1.2.2. Modèle de Bohr	10
2.2. Le concept de l'atome d'après la mécanique ondulatoire	13
2.2.1. Théorie de l'électron de de Broglie	13
2.2.2. Principes de base de la mécanique ondulatoire	13
3. L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire	15
3.1. Équation de Schrödinger et fonctions d'onde	15

INTRODUCTION..

I. ATOME

1. Constituants de l'atome
 - 1.1. L'électron et le proton..
 - 1.2. Le neutron.....
2. Structure de l'atome
 - 2.1. Les premiers modèles de structure atomique
 - 2.1.1. Modèle de Rutherford-Perrin.
 - 2.1.1.1. Expérience de Rutherford....
 - 2.1.1.2. Numéro atomique.
 - 2.1.1.3. Notion d'isotopie. Nombre de masse
 - 2.1.1.4. Insuffisance de l'hypothèse de Rutherford...
 - 2.1.2. Modèle de Bohr.
 - 2.1.2.1. Théorie quantique.
 - 2.1.2.2. Modèle de Bohr.
 - 2.2. Le concept de l'atome d'après la mécanique ondulatoire.
 - 2.2.1. Théorie de l'électron de de Broglie
 - 2.2.2. Principes de base de la mécanique ondulatoire.
3. L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire.
 - 3.1. Équation de Schrödinger et fonctions d'onde.

TABLE

3.2. Fonctions d'onde $1s$ et $2s$	19
3.3. Fonctions d'onde $2p$	22
3.4. Notion de spin	25
3.5. Les ions hydrogénoïdes	26
4. Atomes polyélectroniques	27
4.1. Atome d'hélium	27
4.2. Généralisation aux atomes polyélectroniques	29
4.2.1. Fonction d'onde et d'énergie des systèmes poly- électroniques	29
4.2.2. Configuration électronique d'un atome poly- électronique	30
4.2.3. Classification périodique des éléments	32
4.2.4. Propriétés des atomes	38
4.2.4.1. Dimension des atomes	38
4.2.4.2. Énergie d'ionisation	39
4.2.4.3. Affinité électronique	41
5. Étude du noyau et des réactions nucléaires	41
5.1. Le noyau	41
5.2. Réactions nucléaires et énergies mises en jeu	42
5.3. Radioactivité naturelle	44
5.4. Transmutations artificielles	46

II. LIAISONS CHIMIQUES

1. Molécules diatomiques homonucléaires	50
1.1. Schémas de Lewis	50
1.2. L'ion moléculaire H_2^+ (théorie des orbitales moléculaires)	51
1.2.1. Théorie des orbitales moléculaires	51
1.2.2. Approximation L.C.A.O.	53
1.2.2.1. Expressions et représentation des orbi- tales moléculaires	53
1.2.2.2. Étude des densités de probabilité	54
1.2.2.3. Niveaux d'énergie correspondant aux orbitales moléculaires	56
1.2.2.4. Généralisation	57

- 3.2. Fonctions d'onde 1s et 2s . .
- 3.3. Fonctions d'onde 2p.
- 3.4. Notion de spin.
- 3.5. Les ions hydrogénoïdes.
- 4. Atomes polyélectroniques
 - 4.1. Atome d'hélium . . .
 - 4.2. Généralisation aux atomes polyélectroniques.
 - 4.2.1. Fonction d'onde et d'énergie des systèmes polyélectroniques.
 - 4.2.2. Configuration électronique d'un atome polyélectronique .
 - 4.2.3. Classification périodique des éléments.
 - 4.2.4. Propriétés des atomes
 - 4.2.4.1. Dimension des atomes.
 - 4.2.4.2. Énergie d'ionisation.
 - 4.2.4.3. Affinité électronique.
- 5. Étude du noyau et des réactions nucléaires ..
 - 5.1. Le noyau
 - 5.2. Réactions nucléaires et énergies mises en jeu..
 - 5.3. Radioactivité naturelle..
 - 5.4. Transmutations artificielles.
- II. LIAISONS CHIMIQUES
 - 1. Molécules diatomiques homonucléaires.
 - 1.1. Schémas de Lewis.
 - 1.2. L'ion moléculaire H₂ (théorie des orbitales moléculaires). . .
 - 1.2.1. Théorie des orbitales moléculaires.
 - 1.2.2. Approximation L.C.A.O..
 - 1.2.2.1. Expressions et représentations des orbitales moléculaires.
 - 1.2.2.2. Étude des densités de probabilité
 - 1.2.2.3. Niveaux d'énergie correspondant aux orbitales moléculaires
 - 1.2.2.4. Généralisation.

TABLE

1.3. La molécule H_2 . Comparaison avec H_2^+	58
1.3.1. Fonction d'onde et densité électronique	58
1.3.2. Niveaux d'énergie moléculaires	61
1.3.3. Comparaison de H_2^+ et H_2 . Ordre de liaison	62
1.4. Les molécules diatomiques N, O, F.	63
1.4.1. Orbitales moléculaires σ et π	64
1.4.1.1. Orbitales moléculaires σ	64
1.4.1.2. Orbitales moléculaires π	64
1.4.2. Configurations électroniques des molécules diatomiques	66
1.4.3. La molécule N_2	66
1.4.4. La molécule O_2	67
1.4.5. La molécule F_2	68
2. Molécules diatomiques hétéronucléaires	69
2.1. Électronégativité d'un atome.	69
2.2. Orbitales moléculaires des molécules diatomiques hétéronucléaires	70
2.3. Notion de moment dipolaire.	71
2.4. Caractère ionique de la liaison dans les molécules hétéronucléaires	73
3. Molécules polyatomiques.	74
3.1. Schémas de Lewis des molécules polyatomiques.	74
3.1.1. Liaisons simples.	75
3.1.2. Liaisons multiples.	77
3.2. Aperçu sur la théorie des orbitales moléculaires dans le cas des molécules polyatomiques non conjuguées. Hybridation	78
3.3. Géométrie des molécules formées autour d'un atome central	86
3.3.1. Théorie de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence.	86
3.3.2. Prédiction de la géométrie moléculaire. Règles de Gillespie.	88
3.4. Géométrie de molécules comportant un enchaînement d'atomes de carbone.	93
3.4.1. Notions d'analyse conformationnelle.	93
3.4.1.1. Carbone tétraédrique. Libre rotation.	93

- 1.3. La molécule H₂. Comparaison avec H
 - 1.3.1. Fonction d'onde et densité électronique
 - 1.3.2. Niveaux d'énergie moléculaires.
 - 1.3.3. Comparaison de H₂ et H₂. Ordre de liaison.
- 1.4. Les molécules diatomiques N, O, F.
 - 1.4.1. Orbitales moléculaires σ et π .
 - 1.4.1.1. Orbitales moléculaires σ
 - 1.4.1.2. Orbitales moléculaires π
 - 1.4.2. Configurations électroniques des molécules diatomiques
 - 1.4.3. La molécule N₂.
 - 1.4.4. La molécule O₂.
 - 1.4.5. La molécule F₂.
- 2. Molécules diatomiques hétéronucléaires
 - 2.1. Électronégativité d'un atome.
 - 2.2. Orbitales moléculaires des molécules diatomiques hétéro- nucléaires ...
 - 2.3. Notion de moment dipolaire. . .
 - 2.4. Caractère ionique de la liaison dans les molécules hétéro- nucléaires.
- 3. Molécules polyatomiques.
 - 3.1. Schémas de Lewis des molécules polyatomiques.
 - 3.1.1. Liaisons simples.
 - 3.1.2. Liaisons multiples.
 - 3.2. Aperçu sur la théorie des orbitales moléculaires dans le cas des molécules polyatomiques non conjuguées. Hybridation . . .
 - 3.3. Géométrie des molécules formées autour d'un atome central
 - 3.3.1. Théorie de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence.
 - 3.3.2. Prédiction de la géométrie moléculaire. Règles de Gillespie..
 - 3.4. Géométrie de molécules comportant un enchaînement d'atomes de carbone.
 - 3.4.1. Notions d'analyse conformationnelle...
 - 3.4.1.1. Carbone tétraédrique. Libre rotation.

TABLE

3.4.1.2. Liaison multiple. Rotation empêchée.	97
3.4.2. Stéréoisomérisie	97
3.5. Molécules conjuguées. Orbitales moléculaires délocalisées. Résonance.	103
3.5.1. Orbitales moléculaires délocalisées.	103
3.5.2. Méthode de la mésomérisie	105
4. Liaisons intermoléculaires	109
4.1. Nature des forces intermoléculaires	110
4.2. Liaison hydrogène	111

III. ÉTATS DE LA MATIÈRE

1. Généralités sur la matière	113
1.1. Différents états de la matière.	113
1.2. Constitution de la matière, corps pur et mélange	114
1.3. Unité de quantité de matière.	114
2. État gazeux	115
2.1. Lois des gaz parfaits	115
2.1.1. Loi de Boyle-Mariotte.	115
2.1.2. Loi de Charles	116
2.1.3. Loi de Gay-Lussac	117
2.2. Équation d'état d'un gaz parfait	118
2.2.1. Équation d'état.	118
2.2.2. Loi de Dalton. Pression partielle	120
2.3. Théorie cinétique des gaz	121
2.3.1. Interprétation cinétique de la température absolue.	121
2.3.2. Vitesses des molécules	122
2.3.3. Loi d'Avogadro.	122
2.4. Loi de distribution des vitesses	123
2.5. Gaz réels	125
2.5.1. Résultats expérimentaux	125
2.5.2. Équation de Van der Waals	125
2.6. Détermination des masses moléculaires à l'état gazeux.	129

- 3.4.1.2. Liaison multiple. Rotation empêchée. .
- 3.4.2. Stéréoisomérisie .
- 3.5. Molécules conjuguées. Orbitales moléculaires délocalisées. Résonance.
- 3.5.1. Orbitales moléculaires délocalisées.
- 3.5.2. Méthode de la mésomérisie
- 4. Liaisons intermoléculaires..
- 4.1. Nature des forces intermoléculaires . .
- 4.2. Liaison hydrogène.

III. ÉTATS DE LA MATIÈRE

- 1. Généralités sur la matière..
- 1.1. Différents états de la matière. .
- 1.2. Constitution de la matière, corps pur et mélange.
- 1.3. Unité de quantité de matière. .
- 2. État gazeux.
- 2.1. Lois des gaz parfaits
- 2.1.1. Loi de Boyle-Mariotte.
- 2.1.2. Loi de Charles .
- 2.1.3. Loi de Gay-Lussac.
- 2.2. Équation d'état d'un gaz parfait .
- 2.2.1. Équation d'état. .
- 2.2.2. Loi de Dalton. Pression partielle .
- 2.3. Théorie cinétique des gaz.
- 2.3.1. Interprétation cinétique de la température absolue.
- 2.3.2. Vitesses des molécules.
- 2.3.3. Loi d'Avogadro. .
- 2.4. Loi de distribution des vitesses.
- 2.5. Gaz réels
- 2.5.1. Résultats expérimentaux.
- 2.5.2. Équation de Van der Waals
- 2.6. Détermination des masses moléculaires à l'état gazeux.

TABLE

3. État liquide	127
3.1. Comparaison de l'état liquide avec les états solide et gazeux	127
3.2. Structure des liquides	127
4. État solide	128
4.1. Systèmes cristallins	128
4.2. Détermination des structures cristallines par les rayons X	131
4.3. Différents types de solides cristallins	133
4.3.1. Solides ioniques	133
4.3.2. Solides covalents	138
4.3.3. Solides moléculaires	139
4.3.4. Solides métalliques	142
4.3.4.1. Conducteur	145
4.3.4.2. Isolants	146
4.3.4.3. Semi-conducteurs	146
4.4. Relation entre les propriétés d'un solide et sa structure	147

IV. CINÉTIQUE CHIMIQUE

1. Vitesse des réactions chimiques	150
1.1. Définition	150
1.2. Mesure de la vitesse des réactions	153
2. Influence de la concentration des réactifs sur la vitesse des réactions	154
2.1. Ordre d'une réaction	154
2.2. Ordre et mécanisme des réactions	157
2.2.1. Processus élémentaires	157
2.2.2. Processus complexes	160
2.3. Détermination expérimentale du mécanisme des réactions	161
2.4. Relations quantitatives entre la vitesse d'une réaction et les concentrations des réactifs	164
2.4.1. Réactions du premier ordre	164
2.4.2. Réactions du deuxième ordre	166
3. Influence de la température sur la vitesse des réactions	169
3.1. Énergie d'activation. Équation d'Arrhénius	170

3. Etat liquide

3.1. Comparaison de l'état liquide avec les états solides et gazeux. 127

3.2. Structure des liquides..

4. État solide..

4.1. Systèmes cristallins.

4.2. Détermination des structures cristallines par les rayons X

4.3. Différents types de solides cristallins..

4.3.1. Solides ioniques.

4.3.2. Solides covalents

4.3.3. Solides moléculaires.

4.3.4. Solides métalliques

4.3.4.1. Conducteur.

4.3.4.2. Isolants

4.3.4.3. Semi-conducteurs

4.4. Relation entre les propriétés d'un solide et sa structure . . .

IV. CINÉTIQUE CHIMIQUE

1. Vitesse des réactions chimiques.

1.1. Définition.

1.2. Mesure de la vitesse des réactions.

2. Influence de la concentration des réactifs sur la vitesse des réactions.

2.1. Ordre d'une réaction.

2.2. Ordre et mécanisme des réactions.

2.2.1. Processus élémentaires.

2.2.2. Processus complexes.

2.3. Détermination expérimentale du mécanisme des réactions.

2.4. Relations quantitatives entre la vitesse d'une réaction et les concentrations des réactifs..

2.4.1. Réactions du premier ordre.

2.4.2. Réactions du deuxième ordre..

3. Influence de la température sur la vitesse des réactions.

3.1. Énergie d'activation. Équation d'Arrhenius

TABLE

3.2. Théorie des collisions	174
3.3. Théorie de l'état de transition	176
4. Influence des radiations sur la vitesse des réactions. Réactions en chaîne	179
5. Catalyse	181
5.1. Catalyse homogène	181
5.2. Catalyse hétérogène.	182
5.3. Catalyseur enzymatique	184
6. Problèmes.	186
6.1. Réaction du premier ordre.	186
6.2. Réaction du deuxième ordre	187
INDEX.	190
CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS.	<i>dépliant I</i>
CLASSIFICATION PÉRIODIQUE ET PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS	<i>dépliant II</i>

- 3.2. Théorie des collisions.
- 3.3. Théorie de l'état de transition
- 4. Influence des radiations sur la vitesse des réactions. Réactions en chaîne
- 5. Catalyse ..
 - 5.1. Catalyse homogène.
 - 5.2. Catalyse hétérogène. .
 - 5.3. Catalyseur enzymatique.
- 6. Problèmes. .
 - 6.1. Réaction du premier ordre..
 - 6.2. Réaction du deuxième ordre..

INDEX.

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS. dépliant I

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE ET PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS . . dépliant II