

# CHIMIE GÉNÉRALE

TOUT LE COURS EN FICHES

Licence • PACES • CAPES

*Sous la direction d'Alain Sevin*  
Directeur de recherche émérite au CNRS

■ Françoise Brochard-Wyart  
Professeur à l'université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris)

■ Christine Dezarnaud Dandine  
Maître de conférences à l'université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris)

■ Sophie Griveau  
Maître de conférences à Chimie-ParisTech

■ Richard Portier  
Professeur émérite à Chimie-ParisTech

■ François Volatron  
Professeur à l'École supérieure de Physique et de Chimie  
Industrielles de la ville de Paris (ESPCI ParisTech)

DUNOD

Illustration de couverture : papier indicateur de pH  
© Christelle Daubignard

<p>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.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> 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</p>	 <p><b>DANGER</b> LE PHOTOCOPIAGE TUE LE LIVRE</p>	<p>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).</p>
--	---	---

© Dunod, 2016  
5 rue Laromiguière, 75005 Paris  
www.dunod.com  
ISBN 978-2-10-074369-8

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

<i>Avant-propos</i>	VIII
<i>Comment utiliser cet ouvrage ?</i>	X

## Chapitre 1 La boîte à outils du chimiste

Fiche 1	La molécule	2
Fiche 2	La mole	4
Fiche 3	Les conventions de représentation	6
Fiche 4	Unités et équations aux dimensions	8
Fiche 5	Les fonctions utiles	10
Fiche 6	Les dérivées, primitives et intégrales	12
Fiche 7	Les dérivées partielles	14
Fiche 8	Les symétries moléculaires	16
Fiche 9	Moyennes et calcul d'erreur	18
Fiche 10	Statistique et méthode des moindres carrés ordinaire (MCO)	20
Focus	<i>D'Euclide à Fibonacci, histoire du nombre d'or <math>\phi</math></i>	22
QCM		23
Exercices		25

## Chapitre 2 Atomistique

Fiche 11	Les atomes	28
Fiche 12	Les éléments	30
Fiche 13	Énergétique du noyau atomique	32
Fiche 14	La radioactivité	34
Fiche 15	Les isotopes	36
Fiche 16	L'équation de Schrödinger	38
Fiche 17	La particule dans une boîte	40
Fiche 18	Ressorts classique et quantique	42
Fiche 19	L'atome de Bohr	44
Fiche 20	L'atome hydrogénoïde	46
Fiche 21	Les nombres quantiques	48
Fiche 22	Les formes des orbitales atomiques (OA)	50
Fiche 23	Le spin électronique	52
Fiche 24	L'atome polyélectronique	54
Fiche 25	Les configurations électroniques	56
Fiche 26	Les orbitales de Slater	58
Fiche 27	La représentation des orbitales atomiques	60
Fiche 28	Énergies et tailles des OA	62
Fiche 29	Le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE)	64
Fiche 30	L'électronégativité	66
Fiche 31	Les valences usuelles des éléments	68
Fiche 32	Les grandes familles d'éléments	70
Focus	<i>L'uranium et l'énergie nucléaire</i>	72
QCM		73
Exercices		75

## Chapitre 3 La liaison chimique

Fiche 33	Les structures de Lewis et la règle de l'octet	80
Fiche 34	Les structures de Lewis : applications	82

Fiche 35	Les liaisons covalentes, polaires et ioniques	84
Fiche 36	La mésomérie : principe	86
Fiche 37	La mésomérie : applications	88
Fiche 38	Les distances de liaisons	90
Fiche 39	L'énergie de liaison	92
Fiche 40	Les orbitales moléculaires	94
Fiche 41	Interactions de deux OA situées sur deux centres	96
Fiche 42	OM liante, antiliante et non liante	98
Fiche 43	Le recouvrement de deux OA	100
Fiche 44	Les systèmes simples	102
Fiche 45	Les molécules A-H	104
Fiche 46	Les molécules diatomiques homonucléaires	106
Fiche 47	Les molécules diatomiques homonucléaires (suite)	108
Fiche 48	La notion d'hybridation	110
Fiche 49	Les alcanes, les alcènes, les alcynes	112
Fiche 50	La conjugaison, l'aromaticité	114
Fiche 51	L'hétéroconjugaison et l'hétéroaromaticité	116
Fiche 52	Les liaisons hydrogène	118
Fiche 53	Les liaisons hydrogène en biologie	120
Fiche 54	Les liaisons de van der Waals	122
Fiche 55	La solvatation	124
Fiche 56	Les solvants protiques et aprotiques polaires	126
Fiche 57	Les solvants aprotiques et apolaires	128
Focus	<i>Les solvants dans l'industrie des peintures</i>	130
QCM		131
Exercices		133

## Chapitre 4 La forme des molécules

Fiche 58	La méthode VSEPR	138
Fiche 59	La méthode VSEPR (suite)	140
Fiche 60	Les composés organométalliques	142
Fiche 61	Les stéréoisoméries, la chiralité	144
Fiche 62	Les configurations absolues	146
Fiche 63	La synthèse asymétrique	148
Fiche 64	Les molécules de base en biologie	150
Fiche 65	Les structures des protéines	152
Fiche 66	Les peptides : feuillets $\beta$ , hélices $\alpha$	154
Fiche 67	L'ADN et l'ARN	156
Fiche 68	Les hydrates de carbone	158
Focus	<i>L'origine du feuillet <math>\beta</math> et de l'hélice <math>\alpha</math></i>	160
QCM		161
Exercices		163

## Chapitre 5 Thermodynamique

Fiche 69	Le système thermodynamique	168
Fiche 70	Les variables et fonctions d'état	170
Fiche 71	Les transformations	172
Fiche 72	Les gaz parfaits	174
Fiche 73	La chaleur	176
Fiche 74	Le travail et la pression	178
Fiche 75	Le premier principe, l'énergie interne	180
Fiche 76	Premier principe, et transformations particulières	182

Fiche 77	L'enthalpie	184
Fiche 78	L'enthalpie standard de formation	186
Fiche 79	La loi de Hess	188
Fiche 80	Les applications de la loi de Hess	190
Fiche 81	L'énergie de liaison	192
Fiche 82	Les applications de l'énergie de liaison	194
Fiche 83	La capacité calorifique	196
Fiche 84	La loi de Kirchoff	198
Fiche 85	Le second principe, l'entropie par la thermodynamique statistique	200
Fiche 86	L'entropie par la thermodynamique classique	202
Fiche 87	L'entropie, divers aspects	204
Fiche 88	Le troisième principe, l'entropie absolue	206
Fiche 89	Variation d'entropie standard pour une réaction chimique	208
Fiche 90	Fonctions d'énergie libre	210
Fiche 91	Énergie libre de Helmholtz, de Gibbs	212
Fiche 92	L'énergie libre standard de Gibbs de réaction	214
Fiche 93	Retour sur les principes, compléments mathématiques	216
Focus	<i>Transformation ordre-désordre</i>	218
QCM		219
Exercices		221

## Chapitre 6 Les états de la matière

Fiche 94	Généralités sur les états de la matière	226
Fiche 95	Les équilibres entre phases et les diagrammes de phases	228
Fiche 96	L'état gazeux	230
Fiche 97	La théorie cinétique des gaz	232
Fiche 98	L'état liquide	234
Fiche 99	L'état solide	236
Fiche 100	Les diagrammes de phases de H <sub>2</sub> O et CO <sub>2</sub>	238
Fiche 101	L'état solide cristallin	240
Fiche 102	Les différents types d'empilements	242
Fiche 103	Les réseaux de Bravais	244
Fiche 104	Les réseaux cubique à faces centrées et hexagonal	246
Fiche 105	Les solides covalents	248
Fiche 106	Les solides ioniques	250
Focus	<i>Les quasicristaux</i>	252
QCM		253
Exercices		255

## Chapitre 7 Les équilibres chimiques

Fiche 107	La spontanéité d'une réaction chimique	260
Fiche 108	Le potentiel chimique	262
Fiche 109	Le potentiel chimique en phase condensée	264
Fiche 110	L'activité d'un constituant	266
Fiche 111	L'enthalpie libre de réaction chimique à $T$ et $P$ constantes	268
Fiche 112	Prévoir l'évolution d'une réaction chimique	270
Fiche 113	Les équilibres chimiques	272
Fiche 114	L'expression de la constante d'équilibre	274
Fiche 115	La loi de Le Châtelier	276
Fiche 116	Les équilibres d'oxydo-réduction	278
Fiche 117	Le nombre d'oxydation	280
Fiche 118	Équilibrer une réaction redox	282

Fiche 119	La cellule électrochimique	284
Fiche 120	Le potentiel standard d'un couple redox	286
Fiche 121	L'équation de Nernst	288
Fiche 122	Prévoir des réactions d'oxydo-réduction	290
Fiche 123	L'amphotérisation et la dismutation	292
Fiche 124	Les diagrammes potentiel-pH	294
Fiche 125	Les dosages redox	296
Fiche 126	Les piles électrochimiques	298
Fiche 127	Les électrodes de référence	300
Fiche 128	Les acides et les bases	302
Fiche 129	Les réactions acide-base dans l'eau	304
Fiche 130	La force des acides et des bases dans l'eau	306
Fiche 131	La force des acides et des bases dans l'eau (suite)	308
Fiche 132	L'échelle de pH	310
Fiche 133	Prévoir les réactions entre acides et bases	312
Fiche 134	Prévoir le pH de solutions aqueuses d'acides	314
Fiche 135	Prévoir le pH de solutions aqueuses de bases	316
Fiche 136	La loi d'Ostwald	318
Fiche 137	pH de solutions d'ampholytes et des sels d'acide et de base faibles	320
Fiche 138	Le titrage des acides et des bases	322
Fiche 139	Le titrage des acides forts et des bases fortes	324
Fiche 140	Le titrage des acides faibles et des bases faibles	326
Fiche 141	Le titrage de deux acides faibles ou de polyacides faibles	328
Fiche 142	Les solutions tampons	330
Fiche 143	Préparer des solutions tampons	332
Fiche 144	Le dosage colorimétrique	334
Fiche 145	La solubilité et le produit de solubilité	336
Fiche 146	La précipitation dans l'eau pure	338
Fiche 147	Les équilibres de complexation	340
Fiche 148	La complexation : prédominance et effet de l'acidité	342
Fiche 149	L'effet d'ion commun et de la complexation sur la précipitation	344
Fiche 150	Les équilibres de solubilité des gaz	346
Focus	<i>Acides et bases durs et mous : théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)</i>	348
QCM		349
Exercices		351

## Chapitre 8 La cinétique chimique

Fiche 151	Les bases de la cinétique chimique	354
Fiche 152	La relation d'Arrhenius	356
Fiche 153	L'énergie d'activation	358
Fiche 154	Étude de l'activation de réactions modèles	360
Fiche 155	Réactions successives et réactions réversibles	362
Fiche 156	Les réactions du premier ordre	364
Fiche 157	Cinétiques du premier ordre et du deuxième ordre	366
Fiche 158	Le principe de Bodenstein	368
Fiche 159	La catalyse	370
Fiche 160	La catalyse homogène	372
Fiche 161	La catalyse hétérogène	374
Fiche 162	Les polymérisations	376
Fiche 163	Les enzymes	378
Fiche 164	L'équation de Michaelis-Menten	380
Focus	<i>L'état de transition</i>	382
QCM		383
Exercices		385

## Chapitre 9 Les méthodes d'analyse

Fiche 165	Les spectroscopies d'absorption atomique et d'émission de flamme	390
Fiche 166	La fluorescence X	392
Fiche 167	La spectroscopie d'absorption dans le visible et dans l'ultraviolet (UV)	394
Fiche 168	La spectroscopie infrarouge (IR)	396
Fiche 169	La spectroscopie Raman	398
Fiche 170	La spectroscopie de masse	400
Fiche 171	La résonance magnétique nucléaire (RMN)	402
Fiche 172	La chromatographie, généralités	404
Fiche 173	La chromatographie ionique (CI)	406
Fiche 174	L'électrophorèse	408
Fiche 175	La polarimétrie et le pouvoir rotatoire	410
Focus	<i>Du laboratoire à l'hôpital : IRM et PET scanner</i>	412
QCM		413
Exercices		415

## Chapitre 10 La matière molle

Fiche 176	La matière molle, objets fragiles	420
Fiche 177	Les systèmes colloïdaux	422
Fiche 178	Les molécules amphiphiles	424
Fiche 179	La tension superficielle	426
Fiche 180	La capillarité, formule de Laplace	428
Fiche 181	La montée capillaire	430
Fiche 182	Le mouillage	432
Fiche 183	La physico-chimie du mouillage	434
Fiche 184	Les cristaux liquides	436
Fiche 185	Les nématiques	438
Fiche 186	Les propriétés physiques des polymères	440
Fiche 187	Les brosses de polymères	442
Focus	<i>Pierre-Gilles de Gennes, le bâtisseur de la matière molle</i>	444
QCM		445

## Annexes

Fiche 188	Noms et masses atomiques relatives des éléments	448
Fiche 189	Périodes de quelques isotopes radioactifs	449
Fiche 190	Fonctions d'onde hydrogénoïdes normalisées	450
Fiche 191	Formes géométriques des orbitales atomiques	451
Fiche 192	Énergies des orbitales atomiques des éléments de H à Ne	452
Fiche 193	Configurations électroniques des éléments	453
Fiche 194	Rayon covalent des éléments de H à Ar	454
Fiche 195	Électronégativité	455
Fiche 196	Conversions et rapports au SI de quelques unités usuelles	455
Fiche 197	$pK_a$ de quelques couples en solution aqueuse à 298 K	456
Fiche 198	Produits de solubilité de quelques solides en solution aqueuse à 298 K	457
Fiche 199	Potentiels standards de quelques couples redox en solution aqueuse à 298 K	458
Fiche 200	Classification des aminoacides	459

<b>Corrigés des exercices</b>	461
-------------------------------	-----

<b>Index</b>	512
--------------	-----

# Avant-propos

Les progrès incessants de la chimie et l'extension constante de ses thèmes d'études à des domaines nouveaux font que, si les concepts restent les mêmes, leurs domaines d'application sont rapidement renouvelés et les frontières avec les autres disciplines s'estompent. Ce sont les bases communes à tous les domaines de la chimie et de la biochimie qui sont exposées dans les fiches qui suivent. Leur regroupement répond à une tradition longuement maintenue dans l'enseignement des sciences de la matière :

- La boîte à outils du chimiste (rappels de mathématiques)
- L'atomistique
- La liaison chimique
- La forme des molécules
- La thermodynamique chimique
- Les états de la matière
- Les équilibres en solution
- La cinétique chimique
- Les méthodes d'analyse

Un dernier chapitre propose une introduction à la « matière molle », domaine d'étude dont les développements et les applications pratiques sont innombrables et en pleine expansion.

Les fiches, à de rares exceptions près justifiées par l'importance du thème traité, sont indépendantes. Toutefois, leur succession au sein d'un chapitre suit une progression didactique allant de l'exposé des notions de base aux applications variées.

Cette nouvelle édition, remaniée et mise à jour, tient compte des remarques et suggestions qui nous avaient été adressées lors de la parution de la première édition en 2012. Sous une présentation nouvelle, nous avons gardé le plan général et la suite logique des fiches. À la demande de nos étudiants, nous avons ajouté de nouveaux QCM et des exercices corrigés supplémentaires. De nouveaux Focus sont également proposés, en relation avec des applications récentes des matières traitées.

La présentation de l'ouvrage est adaptée aux méthodes actuelles de lecture et aux contraintes des étudiants : lecture rapide, nombreux schémas et illustrations, QCM corrigés pour s'auto-évaluer, exercices d'application corrigés, bonus web accessibles sur le site compagnon [www.chimie-generale.net](http://www.chimie-generale.net).

Ces bonus web, véritables compléments de l'ouvrage regroupent :

- des quiz interactifs par chapitre ;
- des sites web spécialisés ;
- des vidéos documentaires ;
- des schémas supplémentaires.

L'ouvrage s'adresse aux étudiants en Licences (L1, L2, L3) de Sciences de la Matière ou de Sciences de la Vie, à ceux abordant les études de santé (PACES, concours paramédicaux), aux élèves des classes préparatoires et des grandes écoles, ainsi qu'aux candidats aux concours de l'enseignement.

Les ressources numériques mentionnées en début de chapitre sont disponibles en complément en ligne sur le site compagnon de cet ouvrage sur [www.chimie-generale.net](http://www.chimie-generale.net).



## Remerciements

Nous tenons à remercier chaleureusement pour leurs critiques et conseils prodigués au cours de la rédaction de cet ouvrage :

- Xavier Assfeld professeur, université de Nancy ;
- Fethi Bedioui, DR1, CNRS, Chimie-ParisTech ;
- Fabrice Bournel, maître de conférences, université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris) ;
- Jacqueline Bouvier, institut Curie ;
- Sophie Cassaignon, maître de conférences, université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris) ;
- Paul Fleurat-Lessard, professeur, université de Dijon ;
- Stéphane Humbel, professeur, université de saint Jérôme, Marseille ;
- Mathieu Lazerges, maître de conférences, université Paris Descartes ;
- Claude Leforestier, professeur, université de Montpellier ;
- Pierre Nassoy, institut Curie ;
- César Poupaud, professeur à l'ESCOM ;
- Philippe Vermaut, Chimie-ParisTech.

Au Laboratoire de Chimie Théorique, nous remercions particulièrement le professeur Patrick Chaquin et Frank Fuster (maître de conférences à l'université Pierre et Marie Curie) d'avoir accepté que nous utilisions leur programme de dessin des molécules et des OM calculées pour la rédaction des ressources numériques. Nous remercions le professeur Bernard Silvi pour nous avoir donné accès à ses films et montages animés. Nous remercions également le professeur Hélène Gérard pour nous avoir procuré des reproductions de protéines et pour ses reproductions de surfaces périodiques. Enfin, Christine Dezarnaud Dandine, François Volatron et Alain Sevin tiennent à exprimer leur gratitude pour l'aide, l'attention et la patience dont le directeur du laboratoire de Chimie Théorique de l'université Pierre et Marie Curie, Olivier Parisel, a su faire preuve à leur égard au cours de ce travail.

Nous exprimons notre gratitude à notre collègue, le professeur Françoise Brochard-Wyart pour nous avoir donné accès à l'une de ses animations pour la réalisation des bonus web.

Enfin, l'ensemble de cet ouvrage n'aurait pas pu être réalisé sans l'attention constante et les conseils de nos éditrices Mmes Anne Bourguignon, Lætitia Hérin, Clémence Mocquet et Astrid de Roquemaurel, qu'elles soient ici remerciées.

# Comment utiliser

## Chapitre 3 La liaison chimique

Le cours est structuré en 10 chapitres

Les objectifs du chapitre

### Objectifs

Ce chapitre décrit les liaisons entre espèces chimiques. Nous exposons dans un premier temps l'approche classique (fiches 33 à 39) de la théorie de Lewis selon laquelle toute liaison entre deux atomes dans une molécule résulte du partage d'une paire électronique, théorie fondamentale dont est issue la notion de mésomérie qui permet de préciser de nombreuses propriétés chimiques des molécules insaturées.

Nous traitons ensuite de l'approche quantique (fiches 40 à 51) en montrant comment les orbitales atomiques se combinent entre elles pour former des orbitales moléculaires. Les principes de construction des OM sont exposés sur des systèmes simples tels que  $H_2$  ou  $HeH$  et sont ensuite appliqués à des molécules plus complexes comme le benzène.

Enfin nous présentons les deux forces (les liaisons hydrogène et les forces de van der Waals) qui permettent d'établir des liaisons entre les molécules (fiches 51 à 57). Ces liaisons intermoléculaires, particulièrement déterminantes en biologie, permettent également d'expliquer les phénomènes de solvation.

Les bonus web sur [www.chimie-generale.net](http://www.chimie-generale.net)

Testez vos connaissances sur ce chapitre avec le quiz en ligne corrigé et commenté !

Retrouvez les adresses web correspondant aux contenus suivants :

- Programmes de type Hückel pour le calcul des OM, disponible sur le site HuLIS (ISm2 de Marseille). Utile pour effectuer très simplement des calculs élémentaires sur les orbitales moléculaires des polyènes.
  - Vidéo d'une quarantaine de minutes sur la liaison chimique proposée par le Laboratoire de Chimie théorique de l'université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris).
  - Base de données du Laboratoire de Chimie théorique de l'université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris) pour le calcul des structures et des orbitales moléculaires.
  - Film sur la structure électronique des molécules.
  - Films montrant quelques exemples de réactions chimiques.
- Retrouvez les figures en couleurs des orbitales moléculaires de la molécule  $N_2$  et des orbitales moléculaires de type  $\pi$  du butadiène.

## Une signalétique claire :



Points clés



À noter

Exemples

Exemples



Renvois aux fiches

Des compléments en ligne sur le site [www.chimie-generale.net](http://www.chimie-generale.net)

De très nombreux schémas

fiche 102

## Les différents types d'empilements

Considérons quelques exemples de réseaux formés par un seul type d'atome, assimilé à une sphère.

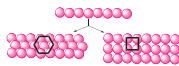
### 1. L'empilement compact

Cherchons à empiler des sphères jointes.

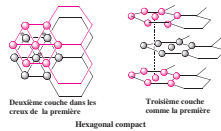
On construit un réseau par couches planes.

On distingue deux grands types de réseaux.

- À une première ligne de sphères jointes, on place une deuxième ligne de sphères jointes dans les intervalles libres de la précédente (motif hexagonal).
- La deuxième façon consiste à répéter le même motif sans le décaler (motif carré).



Les remplissages de l'espace les plus compacts sont décrits dans la figure ci-dessous.



À la première couche, A, on superpose une deuxième couche, B, en répétant le motif ABABAB, etc., on obtient un réseau cubique à faces centrées. En répétant le motif ABCABC, etc., on obtient un réseau cubique à faces centrées.

200 fiches de cours en double-page

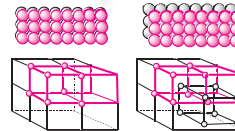
Des exemples d'application

Des remarques et conseils méthodologiques

### 2. Les empilements non compacts

Partant de la première couche (motif carré), il existe deux possibilités pour superposer une deuxième couche :

- soit on construit le système cubique primitif (simple), du type AAAA ;
- soit on place les couches successives dans les intervalles de la précédente (type ABAB), conduisant au système cubique centré.



### 3. La notion de maille

Les exemples précédents sont des réseaux à un type de maille.

Des renvois pour naviguer d'une fiche à l'autre

Le volume de la matière est égal au volume des sphères de rayon  $r$  contenues dans la maille élémentaire de rayon  $a$  :  $(4\pi r^3/3)$ . Ce paramètre sera calculé pour les réseaux étudiés dans les fiches suivantes.

#### Exemple

Soit  $a$  le côté de la maille cubique. Le volume associé est  $V_{\text{maille}} = a^3$ . Pour deux sphères tangentes, nous avons  $a = 2r$  donc :  $V(\text{sphère}) = (4/3)\pi r^3 = \pi a^3/6$ . Le réseau comporte 8 sphères appartenant chacune à 8 mailles soit  $8 \times 1/8 = 1$  sphère par maille, d'où  $C = 8 \times \pi r^3/6 = \pi r^3 = 0,524$ .



La description des différents types d'empilements précédents suppose que tous les éléments constituant la maille soient identiques et puissent être ramenés à des sphères jointives comme, par exemple, dans le cas des métaux. La compacité n'est plus la même quand la maille est constituée par des molécules ou des ions de tailles différentes.

# cet ouvrage ?

**FOCUS** Les quasicristaux

Le prix Nobel de chimie 2011 a été attribué à l'Américain Shechtman pour la découverte des quasicristaux. En 1984, après avoir refroidi très rapidement un alliage d'aluminium et de manganèse depuis l'état liquide, il avait obtenu un solide dur. L'observation par microscopie électronique montrait des diagrammes de diffraction de symétrie d'ordre 5, ce qui est incompatible avec les cristaux ordinaires.

**Des focus techniques ou historiques à la fin de chaque chapitre**

Image en microscopie électronique de la microstructure et diagramme de diffraction pris sur un individu sombre et présentant une symétrie d'ordre 5.

Les pics de diffraction sont parfaitement ponctuels, signature de l'ordre topologique à grande distance que l'on rencontre pour les cristaux. Or, il est bien connu que les cristaux sont constitués par des motifs d'atomes qui se répètent périodiquement dans l'espace, ce qui permet de définir un réseau, et que les seules symétries du réseau compatibles avec la périodicité sont d'ordre 2, 3, 4 et 6 (songez à la symétrie des carreaux utilisés pour recouvrir un sol). La symétrie d'ordre 5, interdite en cristallographie, est néanmoins fascinante : la matrice représentative d'un axe d'ordre 5, qui agissant sur un vecteur le transforme en un vecteur équivalent, est constituée d'entiers et d'un nombre irrationnel ( $2 \cos \pi/5$ ), le fameux nombre d'or, celui des « divines proportions » (l'homme de Vitruve de Léonard de Vinci, également une proportion importante pour les bâtisseurs de cathédrales).

Fin 1984, l'article fondateur est publié (D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn). Il est déclencheur d'une formidable émulation scientifique. Une contribution fondamentale vient de mathématiciens et donne la clé de cette nouvelle organisation de la matière, la quasi-périodicité : une structure aperiodique dans notre espace de dimension 3 peut être assimilée à une coupe irrationnelle d'une structure virtuelle périodique, mais dans un espace de dimension supérieure à 3. Pour les cristaux icosaédriques, l'hyperespace est de dimension 6.

Cette découverte a fondamentalement changé la description de la nature du cristal.

Un cristal qui présente un diagramme de diffraction formé de pics de Bragg est un individu topologiquement ordonné à grande distance, mais si cet ordre peut être obtenu par la répétition périodique du motif d'atomes, il peut l'être aussi par la quasi-périodicité.

**QCM** Pour chaque question, une seule réponse est exacte (les réponses sont au verso).

**Des QCM en fin de chapitre pour s'auto-évaluer**

- On passe d'un solide à un gaz par :
  - a. évaporation
  - b. ébullition
  - c. sublimation
- Dans l'équation des gaz de van der Waals  $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$ , on définit :
  - a.  $V_m$  = volume molaire :  $V/n$  (n mole)
  - b.  $V_m$  = nombre de moles
  - c.  $V_m$  = volume d'une molécule
- Selon Boltzmann, l'énergie cinétique de translation d'un gaz est :
  - a.  $3k_B T$
  - b.  $k_B T$
  - c.  $3/2 k_B T$
- Les coefficients de dilatation volumique  $\alpha_V$  et linéaire  $\alpha_L$  sont comme :
  - a.  $\alpha_V = 3\alpha_L$
  - b.  $\alpha_V = 2\alpha_L$
  - c.  $\alpha_V = 3/2 \alpha_L$
- La masse volumique  $\rho$  d'un solide cristallin est :
  - a.  $\rho = MZ/VN_A$
  - b.  $\rho = MZ^2/VN_A$
  - c.  $\rho = MZ^2/VN_A$
- Il existe :
  - a. 14 réseaux de Bravais
  - b. 11 réseaux de Bravais
  - c. 16 réseaux de Bravais
- Le réseau cubique à faces centrées :
  - a. est plus compact que le réseau hexagonal
  - b. est de même compacité que le réseau hexagonal
  - c. est légèrement moins compact que le réseau hexagonal
- Le réseau cristallin du diamant :
  - a. est hexagonal
  - b. est cubique centré
  - c. est cubique à faces centrées

**Les réponses commentées au verso**

252
253

**Exercices** Les corrigés sont regroupés en fin d'ouvrage (p. 469).

**Des exercices en fin de chapitre pour réviser**

6.1 On se propose d'étudier la règle des phases ternaire en équilibre au sein d'une enceinte thermostatée.

Quelle est la variance ( $v = c - 2 - \phi$ ,  $c$  = composants,  $\phi$  = phases) dans chaque cas, et quelles sont les variables indépendantes ?

6.2

- Pourquoi l'eau bout-elle à une température fixe dans les conditions usuelles de pression ?
- Comment la température d'ébullition varie-t-elle quand on abaisse la pression dans un vase clos ?
- Faut-il plus ou moins de temps pour cuire ?

6.3

- Calculer la pression exercée par une mole d'eau à 100 °C.
- Quelle est cette pression exprimée en bar ?
- Calculer la même pression avec l'équation de van der Waals :
 
$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$
 On donne :  $0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$ ,  $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0,008314\text{ L}\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  avec  $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$ . Dans l'équation de van der Waals, prendre  $a = 0,2464$  et  $b = 0,02666$  si  $V$  est en L et  $P$  en bar.
 

6.4 La théorie cinétique des gaz de Boltzmann établit que l'énergie interne d'un gaz parfait est donnée par  $U = 3/2 nRT$  et que l'énergie cinétique par atome est  $E_c = 3/2 k_B T$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Dans toute la suite, nous prendrons  $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $N_A = 6,022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ .

Considérons une mole d'hélium à volume constant.

  - Dans ce gaz, les atomes ne sont pratiquement pas liés par les forces de van der Waals. Pourquoi ?
  - Pour augmenter la température du gaz de 1 °C, il faut fournir l'énergie  $C_V \Delta T$  avec  $\Delta T = 1$ .

**Les corrigés en fin d'ouvrage**

255
6. Les états de la matière

**fiche 195** **Électronégativité**

Variations de l'électronégativité en fonction de la position dans la classification périodique (échelle de Pauling)

**fiche 196** **Conversions et rapports au SI de quelques unités usuelles**

Unités utilisées avec le SI		
Grandeur physique	Unité	Sym
temps	minute	
temps	heure	
temps	jour	
angle plan	degré	
volume	litre	
masse	tonne	
longueur	ångström	Å
pression	bar	10 <sup>5</sup> Pa
énergie	electronvolt	eV
masse	unité de masse atomique unifiée	u
		1,602 18 × 10 <sup>-19</sup> J
		1,660 54 × 10 <sup>-27</sup> kg

Autres unités			
force	dyn	10 <sup>-5</sup>	N
pression	atmosphère	atm	101 325 Pa
	de référence	Torr	133,322 Pa
	longueur	mmHg	133,322 Pa
	erg	erg	10 <sup>-7</sup> J
	calorie	cal <sub>th</sub>	4,184 J
	thermochimique		

**En annexes, des tableaux de constantes...**

455
6. Les états de la matière

Pour aller plus loin :  
le site compagnon de la chimie générale

[www.chimie-generale.net](http://www.chimie-generale.net)



Retrouvez sur [www.chimie-generale.net](http://www.chimie-generale.net) toutes les ressources numériques complémentaires de ce livre :

- quiz en ligne corrigés et commentés
- exercices corrigés téléchargeables
- focus documentaires
- figures
- sites web spécialisés

Les enseignants bénéficient également de figures de référence pour animer le cours.