

CHIMIE

PCSI

Bruno Fosset | Jean-Bernard Baudin | Frédéric Lahitète

CHIMIE

PCSI

TOUT-EN-UN

6^e édition

DUNOD

L'intelligence

Couverture : création Hokus Pokus, adaptation Studio Dunod

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

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

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, 2021

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-082110-5

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

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

Table des matières

1	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, exemples	13
2.2	Transformations chimiques	14
2.3	Description d'un système physico-chimique	21
3	Étude de la transformation chimique	26
3.1	Équilibre chimique, constante d'équilibre	26
3.2	Évolution d'un système vers l'équilibre chimique	30
3.3	Calcul des activités à l'équilibre	36
3.4	Cas des équilibres physiques, coefficient de partage	40
3.5	Cas des systèmes hétérogènes	42
3.6	Optimisation d'un procédé chimique	43
	Synthèse	51
	Activité Python	52
	Exercices	59
	Corrigés	70
2	Cinétique chimique	83
1	Concepts fondamentaux de la cinétique chimique	83
1.1	Système considéré	83
1.2	Vitesse de formation d'un produit, de disparition d'un réactif	84
1.3	Vitesse de réaction	85
1.4	Équation empirique de vitesse, notion d'ordre	86
1.5	Types de réactions chimiques	88
2	Méthodes expérimentales	89
2.1	Méthodes physiques et chimiques en cinétique	90

TABLE DES MATIÈRES

2.2	Exemples de méthodes physiques	92
3	Analyse des résultats expérimentaux	94
3.1	Méthode différentielle	95
3.2	Méthode des vitesses initiales	101
3.3	Méthode d'intégration	102
3.4	Temps de demi-réaction, temps de demi-vie	109
3.5	Analyse des données	110
4	Influence de la température sur la vitesse	113
4.1	Résultats expérimentaux	113
4.2	Équation d'ARRHENIUS	114
4.3	Autres facteurs influençant la vitesse des réactions	118
	Synthèse	119
	Exercices	121
	Corrigés	131
3	Modèle de LEWIS des molécules et des ions	141
1	Structure des atomes	141
1.1	L'échelle atomique	141
1.2	Cadre théorique de la description de la structure des atomes	142
1.3	Les électrons dans les atomes	142
1.4	La classification périodique	143
1.5	Électronégativité des atomes	145
2	Association d'atomes : molécules et ions	146
2.1	Stabilité des structures polyatomiques ; énergie de liaison	146
2.2	Géométrie des molécules et des ions	147
3	Modèle de LEWIS des molécules et des ions	148
3.1	Introduction : les modèles de la liaison chimique	148
3.2	Électrons de valence des atomes des blocs <i>s</i> et <i>p</i>	148
3.3	Octet des composés monoatomiques stables	148
3.4	Partage des électrons de valence ; symbolisme de LEWIS	148
3.5	Règle de l'octet	149
3.6	Symboles de LEWIS	149
3.7	Nombre total d'électrons et de paires de valence	150
3.8	Représentation de LEWIS des molécules simples	150
3.9	Liaisons multiples	151
3.10	Composés déficitaires en électrons	153
3.11	Charges formelles	153
3.12	Composés présentant des électrons non appariés	156
3.13	Dépassement de la règle de l'octet ; hypervalence	158
3.14	Molécules possédant des atomes du bloc <i>d</i>	160
3.15	Représentations de LEWIS et réactivité chimique	160
4	Mésomérie	161
4.1	Plusieurs représentations de LEWIS possibles	161
4.2	Délocalisation des électrons	161

4.3	Formes mésomères et structure électronique	162
4.4	Symbole de mouvement électronique	162
4.5	Systèmes conjugués usuels en chimie organique	165
4.6	Symbole de mouvement monoélectronique	166
4.7	Système conjugué et longueur de liaison	166
5	Prévision de la géométrie des molécules et des ions	167
5.1	Principe de la méthode VSEPR	168
5.2	Polyèdre de coordination	168
5.3	Nomenclature de GILLESPIE et géométrie	168
5.4	Intensité relative de la répulsion	171
5.5	Conséquences sur les propriétés physiques	173
5.6	Les limites de la méthode	174
6	Polarité des molécules	174
6.1	Notion de moment dipolaire électrostatique	175
6.2	Moment dipolaire d'une distribution de charge	175
6.3	Moment dipolaire des molécules diatomiques	176
6.4	Molécules polyatomiques	176
6.5	Influence de la géométrie sur le moment dipolaire	176
	Synthèse	178
	Activité Python	179
	Exercices	183
	Corrigés	188
4	Forces intermoléculaires	197
1	Existence de forces intermoléculaires	197
1.1	La nécessaire modélisation des systèmes étudiés	197
1.2	Interactions engageant un ion	198
1.3	Interactions entre un ion et un dipôle mobile	199
1.4	Interactions entre molécules polaires	199
1.5	Interactions entre molécules polaires et non polaires	200
1.6	Interaction de dispersion	202
1.7	Interaction d'attraction totale, interaction de répulsion	203
1.8	Existence de la liaison hydrogène	204
1.9	Effets des différentes interactions intermoléculaires	205
2	Caractéristiques des solvants, dissolution	211
2.1	Caractéristiques d'un solvant	211
2.2	Dissolution d'un composé, solvation	214
2.3	Solubilité d'un constituant, miscibilité entre deux solvants	217
2.4	Propriétés de conduction électrique dans un solvant	218
2.5	Choix d'un solvant, chimie verte	222
3	Utilisations des solvants (extraction, purification)	223
3.1	Extraction liquide-liquide	223
3.2	Recristallisation	228
3.3	Chromatographie sur couche mince (CCM)	229

TABLE DES MATIÈRES

3.4	Catalyse par transfert de phase (CTP)	231
4	Molécules amphiphiles, formation de colloïdes	233
4.1	Définitions, exemples, molécule tensioactive	233
4.2	Auto-association	234
4.3	Concentration micellaire critique et température de Krafft	236
4.4	Colloïdes et stabilisation d'un colloïde	238
	Synthèse	240
	Exercices	242
	Corrigés	251
5	Configurations et conformations des molécules	257
1	Représentations des molécules organiques	257
1.1	Représentations non structurales	257
1.2	Représentations structurales non spatiales	258
1.3	Représentations plane des molécules	260
2	Stéreochimie de configuration	263
2.1	Configuration d'une molécule	263
2.2	Descripteurs stéréochimiques	266
2.3	Comparaison des propriétés des énantiomères	272
2.4	Diastéréomérie	276
2.5	Comparaison des propriétés des diastéréomères	280
2.6	Activation optique	281
3	Analyse conformationnelle	284
3.1	Analyse conformationnelle de la molécule d'éthane	284
3.2	Analyse conformationnelle de la molécule de butane	288
3.3	Configuration ou conformation ?	292
	Synthèse	294
	Activité Python	295
	Exercices	304
	Corrigés	311
6	Substitutions nucléophiles et β-éliminations	321
1	Théories de la réaction chimique	321
1.1	Acte élémentaire, molécularité	322
1.2	Modélisation de l'acte élémentaire	324
1.3	Chemin d'énergie minimale et coordonnée réactionnelle	327
1.4	Cas des systèmes complexes	330
1.5	Aspect dynamique de l'acte élémentaire	331
1.6	Signification de l'équation d'ARRHENIUS	333
1.7	Postulat de HAMMOND	334
2	Données structurales	337
2.1	L'atome de carbone, la brique élémentaire de la chimie organique	337
2.2	Les liaisons interatomiques en chimie organique	338
2.3	Nucléophilie et électrophilie	340

3	Réactions de substitution nucléophile aliphatique	343
3.1	Équation de réaction et exemples	343
3.2	Mécanisme bimoléculaire	346
3.3	Mécanisme monomoléculaire	349
3.4	Compétition entre les mécanismes mono- et bimoléculaires	354
3.5	Autres évolutions possibles du carbocation	364
4	Réactions de β -éliminations	365
4.1	Équation de réaction et exemples	365
4.2	Régiosélectivité des réactions de β -éliminations	366
4.3	Mécanisme bimoléculaire et cinétique de réaction	368
4.4	Stéréosélectivité	368
4.5	Influence de quelques facteurs	371
5	Compétition entre substitution et β -élimination	374
5.1	Effets structuraux	374
5.2	Autres paramètres : milieu, température	375
	Synthèse	376
	Exercices	377
	Corrigés	383
7	Réactions d'additions nucléophiles	391
1	Données structurales	391
1.1	La double liaison C=O	391
1.2	Les liaisons carbone-métal	392
1.3	Schéma d'une addition nucléophile sur une liaison C=O	393
2	Les réactifs de GRIGNARD	394
2.1	Un mot d'histoire	394
2.2	Présentation et nomenclature	394
2.3	Équation de réaction	395
2.4	Mise en œuvre expérimentale	396
2.5	Structure des réactifs de GRIGNARD	398
2.6	Nucléophilie et basicité des organomagnésiens	400
3	Addition nucléophile (A_N) sur le groupe C=O	404
3.1	Addition nucléophile sur un aldéhyde ou une cétone	404
3.2	Addition nucléophile sur le dioxyde de carbone	409
3.3	Addition nucléophile sur un nitrile	410
	Synthèse	412
	Exercices	413
	Corrigés	418
8	Cinétique des réactions complexes	423
1	Réactions complexes	423
1.1	Types de réactions complexes	423
1.2	Réactions en séquence ouverte	425
1.3	Réactions en séquence fermée	427

TABLE DES MATIÈRES

1.4	Intermédiaires réactionnels	428
1.5	Mécanisme réactionnel et diagrammes d'énergie potentielle	431
2	Lois cinétiques des systèmes complexes	433
2.1	Méthode d'établissement des lois cinétiques	433
2.2	Analyse cinétique du système $A \rightarrow B \rightarrow C$	434
2.3	Approximation des états stationnaires	437
2.4	Étape cinétiquement déterminante	445
2.5	Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique	450
3	La catalyse	460
3.1	Mise en évidence du phénomène de la catalyse	461
3.2	Caractéristiques de la catalyse	462
3.3	La catalyse enzymatique	468
	Synthèse	475
	Activité Python	476
	Exercices	489
	Corrigés	507
9	Le solide cristallin	523
1	La cristallographie	523
1.1	Aperçu historique	523
1.2	L'étude expérimentale des cristaux	524
2	Le cristal parfait	526
2.1	Définitions	526
2.2	Mailles	527
2.3	Motif	529
3	Origine de la cohésion des solides	530
3.1	Unité et diversité des solides	532
3.2	Cristaux métalliques	532
3.3	Cristaux ioniques	534
3.4	Cristaux covalents	536
3.5	Cristaux moléculaires	538
3.6	Validité des modèles structuraux	540
4	Cristaux métalliques	541
4.1	Définitions	542
4.2	Principe de construction des assemblages compacts	543
4.3	Structure cubique faces centrées (<i>c.f.c.</i>)	544
4.4	Structure hexagonale compacte (<i>h.c.</i>)	550
4.5	Assemblage non compact : structure cubique centrée (<i>c.c.</i>)	554
4.6	Structures cristallines des principaux métaux	556
4.7	Les alliages	558
5	Cristaux covalents	561
5.1	Le diamant	561
5.2	Le graphite	563
6	Cristaux ioniques	565

6.1	Généralités	565
6.2	Structures AB	566
6.3	Structure type CsCl	567
6.4	Structure type NaCl	568
6.5	Structure type ZnS	569
7	Cristaux moléculaires	570
	Synthèse	573
	Exercices	575
	Corrigés	587
10	Équilibres acido-basiques – Titrages	603
1	Équilibres acido-basiques, généralités	603
1.1	Définitions préliminaires, constantes d'équilibre	603
1.2	Force d'un acide ou d'une base	608
1.3	Diagrammes de prédominance	610
1.4	Diagramme de distribution des espèces	611
1.5	Échange de proton H^+ : prévision du sens d'échange	614
2	Méthode de la réaction prépondérante	616
2.1	Définitions : réaction prépondérante, solution équivalente	617
2.2	Mise en œuvre simplifiée de la méthode	617
2.3	Un premier exemple simple	619
3	État final d'équilibre : acides et bases	620
3.1	Monoacides et monobases forts dans l'eau	620
3.2	Acides faibles, bases faibles	620
4	État final d'équilibre : ampholytes, mélanges	624
4.1	Ampholyte (espèce amphotère)	624
4.2	Mélange acide faible/base conjuguée	625
4.3	Mélange acide faible/base non conjuguée	626
4.4	Mélange quelconque : exemple	628
5	Titrages acido-basiques	628
5.1	Généralités sur les titrages	628
5.2	Incertitudes en chimie des solutions	630
5.3	Suivi pH-métrique ou conductimétrique d'un titrage	635
5.4	Titration acide fort/base forte	636
5.5	Titration d'un acide faible par une base forte	644
5.6	Solutions tampons, pouvoir tampon	650
5.7	Titration de polyacides (polybases) ou de mélanges d'acides (de bases)	651
6	Détermination d'une constante d'acidité	657
6.1	Résultat conductimétrique, titrages	657
6.2	Méthode spectrophotométrique	658
7	Mise en œuvre expérimentale et simulation, première étude d'un déchet minier acide	659
7.1	Expérience réalisée, résultats	659
7.2	Interprétation, incertitude par la méthode Monte-Carlo	660

TABLE DES MATIÈRES

7.3	Simulation du titrage d'un acide sulfurique au contact d'ions sulfure	662
	Synthèse	664
	Exercices	666
	Corrigés	681
11	Équilibres de solubilité	699
1	Équilibre hétérogène en solution aqueuse	699
1.1	Conditions d'existence d'un solide	699
1.2	Diagrammes d'existence/absence de solide	702
1.3	Un premier diagramme de distribution des espèces	703
1.4	Solubilisation d'un gaz	704
1.5	Solubilité, calcul de solubilité dans l'eau pure	706
2	Effet d'ion commun. Influence sur la solubilité	707
2.1	Exemple, mise en évidence	707
2.2	Généralisation, loi de modération	707
3	Intervention des réactions de complexation	708
3.1	Existence de complexes	708
3.2	Mise en évidence expérimentale	709
3.3	Généralisation, écriture de la réaction prépondérante	710
3.4	Application : solubilité en milieu complexant	711
3.5	Exploitation d'une réaction prépondérante de redissolution	711
4	Influence du pH sur la solubilité	712
4.1	Loi de modération - Réaction prépondérante généralisée	712
4.2	Exemples	713
4.3	Cas des hydroxydes - Hydroxydes amphotères	718
5	Titrages par précipitation	724
5.1	Principe du titrage	724
5.2	Expression $pAg = f(v)$	726
5.3	Détermination du point équivalent, suivi du titrage	727
5.4	Méthode de VOHLARD	729
5.5	Titrage de mélanges	730
5.6	Titrage du mélange H_3O^+/Mg^{2+}	732
6	Mise en œuvre expérimentale	733
6.1	Résultats expérimentaux	733
6.2	Interprétation	734
	Synthèse	737
	Exercices	739
	Corrigés	753
12	Oxydoréduction	769
1	Généralités sur l'oxydoréduction	769
1.1	Transfert électronique, vocabulaire	769
1.2	Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction	772
1.3	Nombres d'oxydation	774

1.4	Vocabulaire	780
2	Étude des piles	781
2.1	Définitions, structure d'une pile	781
2.2	Étude de la pile DANIELL	782
2.3	Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction	784
2.4	Application à la pile DANIELL, capacité d'une pile	788
3	Types d'électrodes	790
3.1	Électrodes de première espèce	790
3.2	Électrodes de deuxième espèce	792
3.3	Électrodes de troisième espèce	794
4	Prévision du sens de réaction	795
4.1	Diagrammes de prédominance ou d'existence	795
4.2	Tracé d'un diagramme de distribution (répartition)	797
4.3	Prévision du sens d'échange d'électrons, calculs de K_T°	799
4.4	Stabilité d'un nombre d'oxydation	804
4.5	Détermination d'un potentiel standard inconnu	805
5	Titrages par réaction d'oxydoréduction	809
5.1	Titrage d'une solution d'ions Fe^{2+} par des ions Ce^{4+}	809
5.2	Titrage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^-	814
6	Mise en œuvre expérimentale	816
6.1	Buts, expériences réalisées	816
6.2	Exploitations des expériences réalisées	820
	Synthèse	826
	Exercices	828
	Corrigés	838
13	Diagrammes potentiel-pH	855
1	Tracé du diagramme E -pH de l'eau	855
1.1	Convention de tracé	856
1.2	Diagramme E -pH de l'eau, tracé du diagramme	857
2	Diagramme E -pH du fer	859
2.1	Conventions, diagramme de situation	859
2.2	Frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent	863
2.3	Utilisation du diagramme	865
3	Diagramme E -pH du zinc	868
3.1	Conventions, diagramme de situation	868
3.2	Équations des frontières	870
3.3	Utilisation du diagramme	871
4	Diagramme E -pH du cuivre	872
4.1	Conventions, diagramme de situation	872
4.2	Équations des frontières	873
5	Utilisation : analyse d'un protocole expérimental	877
5.1	Protocole expérimental et résultat obtenu	877
5.2	Interprétation, lecture de diagrammes E -pH	878

TABLE DES MATIÈRES

	Synthèse	881
	Exercices	882
	Corrigés	897
14	Spectroscopies	911
1	Interaction matière-rayonnement	911
1.1	Énergie d'un système microscopique	911
1.2	Transition entre niveaux d'énergie	912
2	Spectroscopie infrarouge	915
2.1	Le modèle de l'oscillateur harmonique quantique	915
2.2	Cas des molécules polyatomiques	916
2.3	Vibration de valence caractéristique	919
2.4	Exemples d'analyse de spectres	922
3	Résonance magnétique nucléaire	923
3.1	Moments cinétiques et moments magnétiques de spin	923
3.2	Principe d'un spectromètre de RMN à onde continue	925
3.3	Informations données par un spectre	927
3.4	Le déplacement chimique	933
3.5	Couplages spin-spin	939
3.6	Marche à suivre pour l'analyse d'un spectre	949
	Synthèse	953
	Exercices	954
	Corrigés	962
15	Activation et protection de groupes caractéristiques	971
1	Activation nucléophile	971
1.1	Nucléophilie et basicité	971
1.2	Comparaison nucléophilie/basicité	972
1.3	Application aux alcools et phénols	974
1.4	Alcools et alcoolates comme réactifs nucléophiles	977
2	Activation électrophile : principes généraux	979
2.1	Mesure et prévision de la nucléofugacité	980
2.2	Activation <i>in situ</i>	981
2.3	Exaltation du caractère nucléofuge du groupe partant	982
3	Activation électrophile des alcools	987
3.1	Déshydratation acido-catalysée des alcools	987
3.2	Synthèse d'halogénoalcanes à partir d'alcools	989
3.3	Utilisations d'esters sulfoniques et composés apparentés	991
4	Activation électrophile des carbonyles	992
4.1	Équation de réaction et exemples	992
4.2	Mécanisme réactionnel	994
4.3	Importance de l'acétalisation en chimie des carbohydrates	995
5	Protection de groupe caractéristique	997
5.1	Principes de la protection	997

5.2	Les (a)cétals, protecteur des carbonyles	998
5.3	Les éthers-oxydes, protecteur des alcools	999
	Synthèse	1000
	Exercices	1001
	Corrigés	1016
16	Réactions d'oxydoréduction en chimie organique	1031
1	Utilisation des concepts de l'oxydoréduction	1031
1.1	Écriture de demi-équations d'oxydoréduction	1031
1.2	Utilisation des nombres d'oxydation en chimie organique	1032
1.3	Potentiels standard d'oxydoréduction	1032
2	Oxydations des alcools	1033
2.1	Oxydation ménagée des alcools	1033
2.2	Oxydation des alcools primaires en acides carboxyliques	1035
2.3	Autres oxydations chimiosélectives	1035
3	Réduction des composés carbonyles	1036
3.1	Équation de réaction et exemples	1036
3.2	Addition non perpendiculaire de DUNITZ-BÜRGI	1037
3.3	Autres hydrures réducteurs	1037
3.4	Sélectivité aldéhyde/cétone pour la réduction en alcool	1038
4	Synthèse et rétrosynthèse en chimie organique	1039
4.1	Deux grandes catégories de réactions	1039
4.2	La formation des liaisons carbone-carbone	1040
4.3	Un exemple	1041
	Synthèse	1043
	Exercices	1044
	Corrigés	1057
	Index des scripts Python	1071
	Index	1073

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 en donnent une description 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 découvrirez 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 conviendra donc d'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. Enfin, la science moderne utilise les ressources de l'informatique et de la programmation. Ces outils sont une aide puissante dans plusieurs domaines : les calculs numériques pour résoudre des problèmes qui n'ont pas de solutions analytiques, le traitement des données expérimentales pour vérifier une loi présumée et l'aide à la représentation graphique. Vous devrez acquérir une maîtrise raisonnable du langage de programmation Python. Ce cours comprend de nombreux programmes qui illustrent les points précédents.

Le programme est divisé en seize 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 en marge. Les scripts Python présentés dans l'ouvrage ont été testés par les auteurs et sont accompagnés de commentaires pour en faciliter la compréhension. Nous vous invitons à tester vous-mêmes les scripts afin de maîtriser la programmation. 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.

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

Bon travail et bonne réussite.

Les auteurs.

« Mode d'emploi » d'un chapitre

Une introduction présente le sujet traité et le plan suivi.

Forces intermoléculaires et propriétés des solvants



Les **liaisons physiques** résultent des forces intermoléculaires qui s'exercent entre molécules, atomes ou ions distincts, par opposition à la liaison chimique qui s'exerce entre atomes dans la molécule (ou l'ion). L'intensité des liaisons physiques est moindre que celle des liaisons covalentes, mais leur portée s'étend sur de grandes distances pouvant atteindre l'intégralité d'un milieu. Nous étudions dans ce chapitre l'existence des interactions physiques, en abordant notamment le cas particulier important de la **liaison hydrogène**. Nous développerons comment la présence de liaisons physiques explique la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. Les solvants moléculaires sont étudiés ici, en abordant un

Les définitions importantes sont encadrées, certaines remarques sont repérées par une loupe et certaines erreurs fréquentes sont signalées par un symbole de danger.

Définition

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



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

Une synthèse détaille les savoirs, savoir-faire et mots-clés à maîtriser...

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Définir les termes liaison polarisée, liaison polarisable.
- Définir les termes nucléophile, électrophile, nucléofuge.
- Les règles du formalisme des flèches de mécanisme.
- Définir une réaction de substitution nucléophile aliphatique et une réaction de β -élimination.
- Les mécanismes limites S_N1 et S_N2 , les lois de vitesse associées et le déroulement stéréochimique.
- Les diagrammes d'énergie associés aux mécanismes S_N1 , S_N2 , E1 et E2.
- Les facteurs influençant la stabilité des carbocations.

Une « activité Python » spécifique peut compléter les applications Python présentes dans le chapitre.

Activité Python : utilisation de simulations numériques en cinétique chimique : étude du craquage thermique de l'éthane

La description des transformations chimiques en terme de mécanismes réactionnels a été une étape importante dans la compréhension des réactions chimiques. C'est aussi l'une des premières tentatives de passage d'une description macroscopique à une échelle microscopique. Nous analysons dans l'étude suivante la démarche qui vise à trouver, à partir le comportement macroscopique d'un système chimique décrit par une succession d'actes élémentaires, censés représenter les résultats de collisions au niveau microscopique.

En plus des exercices résolus se trouvant au sein du cours, des tests ainsi que des exercices dont la difficulté est traduite par des étoiles sont proposés en fin de chapitre.

6.1 Étude d'une substitution nucléophile (concours ENSIETA) (★★)

Dans certaines conditions, le (*R*)-1-bromo-1-phényléthane traité par le méthanolate de sodium ($\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$) en solution diluée dans le méthanol, donne un mélange de 77,5 % de stéréoisomère *S* et 22,5 % du même stéréoisomère *R* par un processus de substitution nucléophile.

1. Représenter les deux stéréoisomères du produit (représentation de CRAM).
2. Que peut-on conclure quant au mécanisme de la réaction ?
3. Évaluer la part relative des processus impliqués dans cette réaction.

Tous les exercices sont entièrement corrigés.

CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.B ; 2.B (l'atome d'azote d'un sel d'ammonium quaternaire) ; 3.A ; 4.B ; 5.A ; 6.B ; 7.A ; 8.A ; 9.C ; 10.B ; 11.A ; 12.A ; 13.A ; 14.B.

15.1 Racémisation

En milieu acide, l'alcool se protone. Le départ d'une molécule d'eau se traduit par la formation d'un carbocation qui présente un plan de symétrie (le plan défini par le carbone portant la charge positive et les trois atomes qui lui sont liés). L'eau se comporte comme un nucléophile vis-à-vis du carbone électrophile du carbocation pour redonner l'alcool. Le nucléophile arrive de façon équiprobable par une face ou l'autre : il y a donc racémisation.



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) 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). L'utilisation du langage de programmation Python sera présenté, il permet de déterminer facilement l'état final d'un système siège d'une transformation chimique.

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

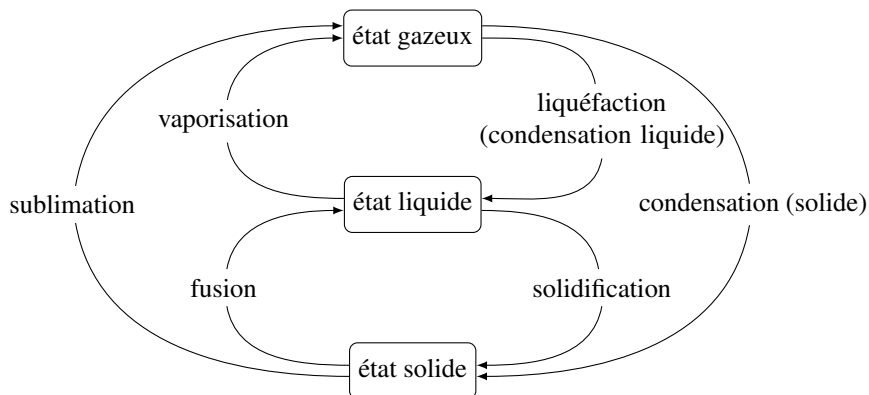


FIGURE 1.1 – Les différents changements d'état de la matière

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 4 (*Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*).

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 4, *Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*).

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 HCl(g) supposé gaz parfait avec NH₃(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 NH₄⁺Cl⁻.

Définition

La **pression** p_i exercée par le gaz n° i considéré individuellement est appelée **pression partielle** du gaz n° 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 $p = 385.10^5$ 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 $p' = 250.10^5$ Pa. Calculer la fraction molaire en diazote et en dioxygène dans le mélange initial.

Réponse :

La pression du mélange initial s'exprime par :

$$p = p(O_2) + p(N_2)$$

tandis que la pression après disparition du dioxygène s'écrit $p' = p(N_2)$. Il vient donc dans le mélange initial :

$$x_{N_2}^{\text{gaz}} = \frac{p(N_2)}{p} = \frac{p'}{p} \quad \text{et} \quad x_{O_2}^{\text{gaz}} = 1 - x_{N_2}^{\text{gaz}}.$$

Application numérique : $x_{N_2}^{\text{gaz}} = 0,649$ et $x_{O_2}^{\text{gaz}} = 0,351$.

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 4, *Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*). 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.

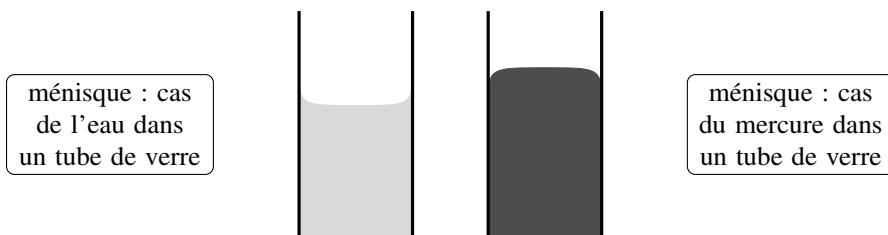


FIGURE 1.2 – Formes possibles du ménisque d’un liquide dans un tube de verre

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 4, *Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*) 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.

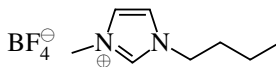


FIGURE 1.3 – Exemple de liquide ionique

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.

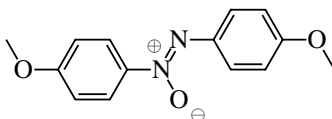


FIGURE 1.4 – Formule du *para*-azoxyanisole

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.