Introduction à la Chimie

	Préface des auteurs
	Sommaire
	Structure des atomes
	Particules élémentaires et secondaires
	Atome
	Noyau de l'atome
	Modèle quantique actuel des électrons
	Structure électronique de l'atome
	Mole
	Propriétés des atomes
	Classification périodique des éléments
	Ions et degrés d'oxydation
	Exercices
	Applications pratiques
	Datation par mesure de la décroissance radioactive
	Production d'énergie nucléaire (fission et fusion)
	Liaisons chimiques
	Pourquoi les atomes cherchent-ils à former des liaisons?
	Types de liaisons intramoléculaires
	Liaison covalente
	Liaison ionique
	Résumé des liaisons
	Liaisons intermoléculaires
	Longueurs de liaisons
	Tableau résumé des liaisons intra- et intermoléculaires
	Propriétés des matériaux
	Exercices
	Applications pratiques
	Nouveaux types de caoutchouc
	Différence entre graphite et diamant
	Exemples de ponts hydrogène
	CO_2 supercritique – exemple d'utilisation de diagrammes d'état
	La réaction chimique
	Un peu de nomenclature des réactions
	Types de réactions courantes
	Equilibration d'une réaction – Stœchiométrie
	Eléments de nomenclature minérale
	Notions de thermodynamique
	Etats d'équilibre

	Etats de la matière	105
	Les gaz	106
	Système ouvert, fermé ou isolé	108
	Enthalpie	108
	Désordre ou entropie	112
	Spontanéité des réactions	113
	Cinétique de réaction	114
	Energie d'activation	114
	Vitesse et ordre de réaction	115
	Catalyseurs	119
	Notions de mécanismes réactionnels	119
	Equilibres chimiques	121
	Le concept d'équilibre dynamique	123
	Lien entre enthalpie libre et équilibre	124
	Loi d'action de masse (Guldberg et Waag)	126
	Paramètres agissant sur l'équilibre – Principe de Le Chatelier	129
	Exercices	133
	Applications pratiques	135
	Explosifs (aspects thermodynamiques et cinétiques)	135
	Catalyseurs automobiles (cinétique)	137
	Fabrication de l'ammoniac – Procédé de Haber-Bosch (déplacement d'équilibres)	138
Ŀ	Les réactions acide-base	
	Définition d'un acide et d'une base	140
	Force d'un acide ou d'une base dans l'eau	151
	Réactions acide-base	160
	Mesure du pH	165
	Calcul de pH	
	Courbes de titrage	193
	Exercices	202
	Applications pratiques	204
	Acidification des océans	204
	pKa des molécules pharmaceutiques	205
	Acides et bases comme accélérateurs de réactions chimiques	206
	Savons et détergents	207
Ó	Les réactions d'oxydoréduction ou réactions rédox	
	Introduction	210
	Analyse des réactions rédox	211
	Réactions rédox en milieu acide ou basique	228
	Réactions organiques rédox	232
	Thermodynamique de la réaction rédox	234

Р	iles ou cellules galvaniques
C	forrosion de métaux
E	lectrolyse
R	ésumé et différences entre les cellules électrolytiques et les cellules galvaniques
	xercices
A	pplications pratiques
	L'accumulateur au plomb
	Pile à combustible
	Autres exemples de piles
	La galvanoplastie
	Autres applications de l'électrolyse
A	autres applications des équilibres
P	roduits de solubilité
C	Observations
N	lécanisme de solvatation
P	roduit de solubilité
P	récipitation
	xercices
A	pplications pratiques
	Recristallisation
	La mer Morte, le lac Natron et le lac Mono
C	onstantes de complexation
D	efinition des complexes
D	efinition de la complexation
C	Constante de complexation
A	pplications pratiques
	Applications des constantes de complexation
A	ffinités enzymatiques
	nzymes
	linétique enzymatique
	hibition des enzymes
	pplications pratiques
4 J	Exemple d'inhibition: l'anhydrase carbonique
	Recherche de nouveaux médicaments
	Reflerenc de nouveaux incurcaments
A	nnexes
C	orrigés
Ιı	ndex

Chapitre 1 Structure des atomes

L'atome est le constituant de base des molécules et donc de toute la chimie. Luimême composé de particules indiscernables d'un atome à l'autre, les protons, neutrons et électrons, il est le premier niveau organisationnel de la matière à l'origine des propriétés chimiques. En fait, c'est précisément l'organisation interne du noyau atomique ainsi que celle du nuage électronique l'entourant qui confère à chaque atome et par là chaque élément ses propriétés.

La compréhension de la structure de l'atome ainsi que le développement de classifications cohérentes telles que celle proposée par Mendeleïev ont été essentiels aux chimistes pour comprendre la matière et développer de nouvelles molécules et matériaux.

L'étude de la structure de l'atome a passé par une série de modèles de plus en plus complexes et performants. De nos jours, nous utilisons un modèle basé sur la mécanique quantique, le modèle orbitalaire de l'atome. Ce modèle, présenté de manière simplifiée dans ce chapitre, permet notamment de traiter efficacement de la liaison chimique.

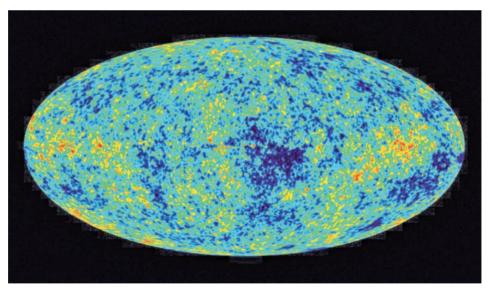


Image de la répartition du rayonnement résiduel du BIG BANG dans l'univers-source: http://www.gsfc.nasa.gov/gsfc/spacesci/pictures/2003/0206mapresults/Full_m.jpg NASA.gov

Commençons tout d'abord par nous intéresser aux constituants fondamentaux de la matière, les atomes et plus particulièrement les particules élémentaires qui les composent. Ces particules élémentaires possèdent des propriétés physiques (charge, masse...) qui doivent être décrites et si possible comprises, afin de pouvoir jouer avec les atomes et produire les molécules qui nous intéressent en chimie.

Pour ce faire, nous allons commencer par présenter les particules élémentaires de manière relativement simple. Ensuite, nous allons voir comment ces particules s'assemblent pour former les atomes. Là, nous ferons une petite digression historique pour présenter le développement des modèles atomistiques au travers des différentes époques. Cet historique des modèles nous amènera nécessairement à la situation actuelle qui est celle que nous utiliserons tout au long de ce livre: le modèle quantique de l'atome. En fait, le traitement quantique, dans le cas de la chimie, s'applique principalement à l'électron et permet d'expliquer la formation de liaisons chimiques.

Il convient ici d'expliquer en quelques mots l'origine du développement de la mécanique quantique. Son aspect pratique et théorique (de base) sera présenté plus en détail dans la suite de ce chapitre. La mécanique quantique s'est développée de manière relativement brutale au début du XX^e siècle en réponse à un certain nombre d'observations non expliquées par la mécanique classique disponible à la fin du XIX^e siècle (effet photoélectrique, rayonnement du corps noir, spectre discontinu d'émission des atomes...). A cette période, les ondes et les particules sont conçues de manière totalement séparées, chacune possédant son propre champ d'application. Un des premiers apports de la mécanique quantique a été de rassembler ces deux concepts en établissant la dualité « onde-particule » (De Broglie). Suivant ce modèle, un électron, par exemple, peut être perçu tant comme une particule que comme une onde.

Cela a permis de remplacer une vision essentiellement déterministe des particules, c'est-à-dire où les propriétés (position, vitesse, énergie...) sont parfaitement connues, par une vision probabiliste, normalement associée aux ondes, dans laquelle ces grandeurs sont données sous forme de probabilités et ne peuvent pas nécessairement être connues simultanément avec précision (ce que l'on appelle le principe d'incertitude d'Heisenberg).

Cette dualité « onde-particule » ainsi que la plupart des concepts et résultats de la mécanique quantique ne sont pas imaginables par un esprit humain « normal ». Nous ne pouvons qu'en produire des images approximatives et obligatoirement fausses. Aussi le développement de la mécanique quantique nécessita l'établissement de tout un arsenal mathématique de haut niveau (opérateurs, matrices de densités...) permettant d'extraire l'information sans pouvoir se la représenter mentalement. Bien entendu, nous ne traiterons pas de ces outils dans ce livre. Nous nous contenterons d'en présenter quelques-uns de manière extrêmement simplifiée et vous proposerons un certain nombre d'images mentales qui permettent de s'en faire une idée.

Nous pensons toutefois qu'il est intéressant de tenter cette approche car ce modèle quantique est essentiel pour expliquer un grand nombre d'outils actuels de la chimie et même de la vie de tous les jours tels que la spectroscopie, l'imagerie médicale, les ordinateurs ou les lecteurs DVD.

cosmique (émission de particules par le soleil). En respirant et en consommant de la nourriture, l'organisme stocke une certaine quantité de carbone 14. Dès le décès de l'organisme (végétal ou animal), l'absorption cesse et la décroissance radioactive peut commencer à être mesurée. Il n'est donc pas possible de mesurer une poterie en carbone 14.

En revanche, il est possible de mesurer un résidu organique (bois, pollen, os...) se trouvant à proximité de la poterie et par là de définir l'âge de l'enfouissement.

Le potassium 40

Le potassium, grâce à sa demi-vie de 1,25 milliard d'années, permet de dater des roches couvrant la totalité des âges géologiques avec toutefois une précision un peu plus faible que celle du carbone 14. La grosse différence avec le carbone 14, en plus de sa durée d'activité, est que le potassium se trouve naturellement piégé dans certains types de roches. Le potassium 40 permet donc de mesurer de la matière minérale non organique. Cette fois-ci, le processus de datation sera inverse: un éventuel organisme sera daté par comparaison avec les roches environnantes. Les minéraux les mieux adaptés à cette méthode sont la biotite, la muscovite et les feldspaths. La datation au potassium-argon permet de dater les minéraux des roches métamorphiques et des roches volcaniques. Elle est particulièrement précieuse en archéologie préhistorique, notamment en Afrique de l'Est où les couches de cendres volcaniques sont fréquentes dans



Photo de J.-L. Villon. Grotte Cosquer (France). Main en négatif utilisée pour la datation en carbone 14. Ce sont les pigments organiques qui ont été datés.

les sites archéologiques. Elle a notamment permis de dater les sites d'Olduvai et les empreintes de pas de Laetoli.

Processus de calcul

Pour les deux radioéléments, le principe est le même. Il suffit de mesurer l'activité radioactive actuelle dans le terrain correspondant d'un objet sélectionné, puis de remonter par calcul la courbe de désintégration afin de retrouver la concentration initiale. Ceci correspond à l'âge du décès de l'organisme ou de solidification de la roche.

Production d'énergie nucléaire (fission et fusion)

La production d'énergie basée sur les réactions nucléaires peut être envisagée selon 2 principes: la fission et la fusion.

Actuellement, seule la fission est exploitée industriellement alors que la fusion existe à l'état naturel (les étoiles) ou à l'état de prototype (Tokamak et futur ITER).

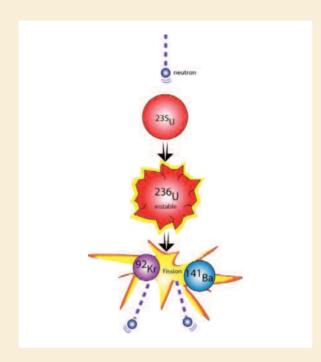
Principe de la fission

Des atomes très lourds (²³⁸U, ²⁴¹Pu) sont globalement instables et peuvent se stabiliser en émettant des radiations ainsi que nous l'avons vu pour la radioactivité.

Chaîne de désintégration de ²³⁸U:

$$^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} \rightarrow ^{234}\text{Pa} \rightarrow ^{234}\text{U} \rightarrow ^{230}\text{Th} \rightarrow ^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{218}\text{Po} \rightarrow ^{214}\text{Pb} \rightarrow ^{214}\text{Bi} \rightarrow ^{214}\text{Po} \rightarrow ^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb} \text{ stable}$$

Lorsqu'un neutron vient percuter l'un de ces atomes lourds (²³⁵U par ex.) cette instabilité énergétique peut être libérée par le fractionnement du noyau en deux noyaux plus légers, on parle alors de fission nucléaire.



Lorsque le noyau d'uranium se fissionne, il libère à son tour en moyenne 2,3 neutrons de relativement haute énergie ainsi qu'une forte énergie sous forme de chaleur. Si on place cet uranium en présence d'un milieu ralentisseur (eau lourde D_2O par ex.), on obtient des neutrons capables d'activer à leur tour la fission de nouveaux noyaux qui libéreront alors de nouveaux neutrons, etc. C'est le principe de la **réaction en chaîne**.

A partir de là, deux options sont possibles, soit on laisse aller le système et on obtient une bombe atomique, soit on contrôle le rythme de fission en plongeant des barres (bore, graphite) dans le milieu

qui vont absorber une partie des neutrons lents formés et limiter le nombre de réactions. On peut alors récupérer la chaleur dissipée dans le liquide (circuit primaire radioactif) par un échangeur de chaleur vers un circuit secondaire (non radioactif). Ce circuit secondaire sert ensuite à faire fonctionner, à l'aide de la vapeur d'eau produite, des turbines qui vont produire de l'électricité.

Les centrales nucléaires classiques fonctionnent avec de l'uranium (²³⁵U), il existe également des variantes

expérimentales utilisant le plutonium et d'autres encore un mélange provenant du retraitement des déchets de centrales fonctionnant à l'uranium et qui s'appelle le MOX.

Une centrale nucléaire actuelle de taille standard a une puissance de l'ordre de 1000 MW. C'est le cas par exemple de la centrale de Gösgen (1979) en Suisse.

Principe de la fusion

Si la fission consiste à casser les atomes pour en récupérer l'énergie libérée, la fusion typique implique d'assembler des noyaux d'hydrogène pour créer des noyaux d'hélium.

Schéma de fusion

La particularité de ce procédé est que la masse du noyau final est plus petite que la somme des deux masses des noyaux de départ. En se basant sur l'équation bien connue d'Einstein

$$E = mc^2$$

on comprend que la différence de masse observée ${\bf m}$, se transforme en énergie ${\bf E}$ multipliée par un facteur valant la vitesse de la lumière ${\bf c}$ au carré. Sachant que ${\bf c}^2=9\cdot 10^{16}~{\rm m}^2/{\rm s}^2$, on comprend que l'énergie produite est considérable quand bien même la variation de masse est petite.

Le soleil, comme l'ensemble des étoiles, fonctionne selon ce procédé en transformant principalement de l'hydrogène en hélium. Savoir cela nous informe que les conditions nécessaires à la réalisation de la

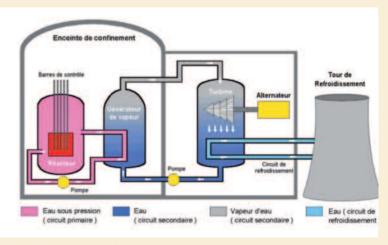
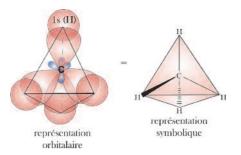


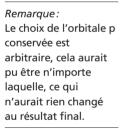
Schéma d'une centrale nucléaire

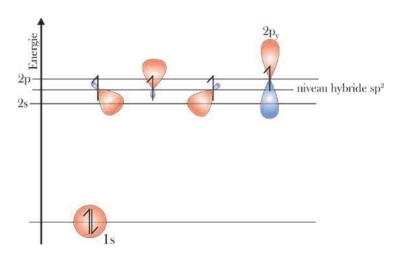
Cette organisation de 4 liaisons de même énergie réparties géométriquement selon un tétraèdre est en bonne adéquation avec les mesures conformationnelles. Nous pouvons maintenant représenter les liaisons au sein de la molécule de méthane en utilisant les 4 orbitales hybrides sp³ du carbone et les orbitales 1s des hydrogènes.



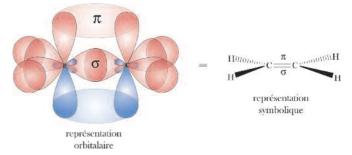
Cas de l'hybridation sp²

Imaginons maintenant qu'au lieu d'hybrider les 3 orbitales p avec l'orbitale s, nous conservons une orbitale p native et hybridons seulement deux orbitales p avec la s. Nous obtenons le schéma suivant





Nous avons, cette fois-ci, 3 orbitales hybrides sp^2 et 1 orbitale p à placer en minimisant la répulsion. La meilleure orientation est une répartition plane des sp^2 avec un angle de 120° et la p perpendiculaire au plan formé.

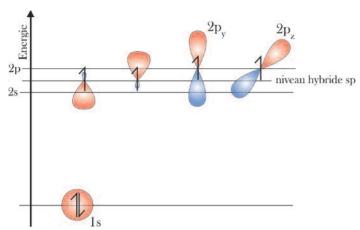


En liant deux carbones d'hybridation sp^2 , comme dans le cas de l'éthylène présenté ici, on obtient deux orbitales p qui peuvent faire un **recouvrement latéral** donnant une **orbitale moléculaire** π . En s'additionnant à l'orbitale moléculaire σ liée au

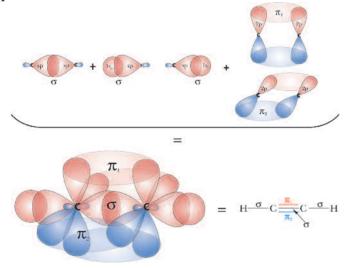
recouvrement axial, on obtient une **double liaison** carbone-carbone. Ces doubles liaisons jouent un rôle essentiel en chimie organique.

Cas de l'hybridation sp

Reprenons le même raisonnement que pour le cas sp² mais cette fois-ci laissons **deux orbitales p natives**.



Organisons ces éléments en minimisant la répulsion, nous obtenons un arrangement linéaire (180°) des deux orbitales sp et réciproquement perpendiculaires aux deux orbitales p natives.



Dans ce cas, on voit que la liaison formée est une **triple liaison** également essentielle en chimie organique. La molécule présentée est l'éthyne, mieux connue sous le nom d'acétylène.

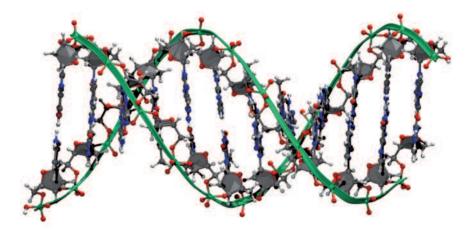
Recette pour la représentation à l'aide des orbitales hybrides de molécules contenant H, B, C, N, O

En observant la structure de Lewis déduite des règles précédentes, il convient d'observer le nombre de double ou triple liaisons que forme un atome. En effet, pour chaque double liaison formée, il faut sur chaque atome une orbitale p. Pour

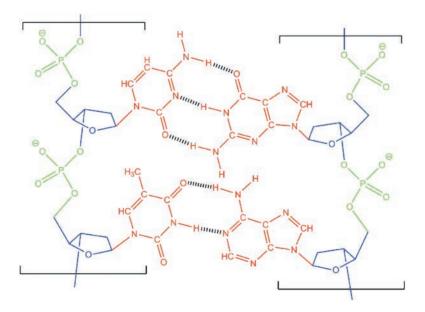
Acides nucléiques

ADN est l'abréviation d'Acide DésoxyriboNucléique. L'importance de cette structure est fondamentale: elle dicte les grandes étapes de notre développement et de nombreuses réactions biochimiques au sein de la cellule.

Un fragment d'ADN a la forme générale suivante :

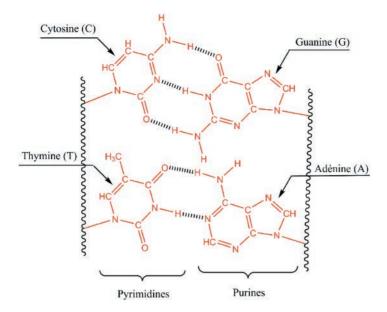


Le squelette de l'ADN est composé de sucres reliés entre eux par des phosphates et portant chacun une base, selon le schéma global suivant:



Les sucres sont représentés en bleu. Le phosphate, représenté en vert, est la forme totalement déprotonée de l'acide phosphorique. Il permet de lier les sucres pour former une longue chaîne phosphatée. Les bases nucléiques sont représentées en rouge. L'ADN comporte quatre types de bases, qui sont regroupées en deux familles: les purines et les pyrimidines.

Les différents noms des bases sont indiqués ci-dessous:



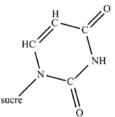
Les purines interagissent toujours avec des pyrimidines. Plus spécifiquement, dans l'ADN la guanine G interagit toujours avec la cytosine C et l'adénine A avec la thymine T. Ces interactions se font par l'intermédiaire de liaisons hydrogène (représentées en pointillés, voir chapitre 2). Ce sont les atomes d'azote qui donnent leurs propriétés basiques à ces molécules: certains d'entre eux sont en effet capables de capter un proton.

Il existe d'autres types d'acides nucléiques: on peut citer par exemple l'Acide Ribo-Nucléique ou ARN. Il a pour fonction de faire le lien entre l'information contenue dans l'ADN et la synthèse de protéines. Sa structure est très semblable à celle de l'ADN: des sucres sont reliés entre eux par des phosphates, et des bases sont attachées aux sucres. Cependant, le sucre présent dans l'ARN est légèrement différent de celui présent dans l'ADN, et la base thymine est remplacée par la base uracile, dont la structure est présentée à la page précédente.

Quelques produits courants

Les acides et les bases sont présents dans notre quotidien. Un premier exemple concerne les produits de ménage, qui contiennent souvent des bases mélangées à des savons et à des agents tensio-actifs. Ces agents sont en fait des molécules qui aident à solubiliser les graisses dans l'eau. Le rôle de la base, souvent l'hydroxyde de sodium NaOH, est d'empêcher l'acidité du produit de varier et de solubiliser les graisses.

Cette base est également utilisée en grande quantité pour la production de l'eau de Javel. Lorsqu'elle est combinée avec le gaz dichlore Cl₂, il se produit une réaction chimique qui génère de l'hypochlorite de sodium NaClO. C'est l'espèce active de l'eau de Javel, elle détruit les micro-organismes et constitue un agent de blanchiment.



Base uracile

Définition:
Une pile, ou cellule
galvanique, exploite
le transfert
d'électron qui a lieu
lors d'une réaction
rédox et peut ainsi
fournir un courant
électrique utilisable.
Dans une pile, de
l'énergie chimique
est transformée en
énergie électrique.

Piles ou cellules galvaniques

Le concept de pile ou cellule galvanique a déjà été présenté au paragraphe «Thermodynamique de la réaction rédox». En effet, pour mesurer le potentiel standard de réduction d'un couple Ox/Red, nous construisons une pile. Nous avons alors vu que des réactions rédox spontanées entre espèces pouvaient être séparées physiquement, le tout étant de permettre le transfert d'électrons et d'ions grâce à un conducteur électrique et un pont salin. Le courant électrique généré par la différence de potentiel est exploité dans la pile.

Comme vous le savez certainement, les piles sont utilisées pour faire fonctionner toutes sortes d'appareils. Le principe de la pile est de transformer de l'énergie chimique en énergie électrique. L'énergie chimique provient de la réaction rédox qui a lieu et l'énergie électrique est définie par le produit du nombre d'électrons total par la différence de potentiel. L'énergie électrique est utilisée pour faire fonctionner l'appareil.



La découverte de Luigi Galvani en 1786 marque les débuts de l'histoire de la pile. Il remarque qu'une cuisse de grenouille se contracte lorsqu'elle est mise en contact avec des fils de métaux différents connectés ensemble. Les tissus sont remplis d'électrolytes (ions) de toutes sortes et en présence de fil métallique servant ici d'électrodes, une réaction rédox peut avoir lieu. Le déplacement de ces ions provoque la contraction musculaire.

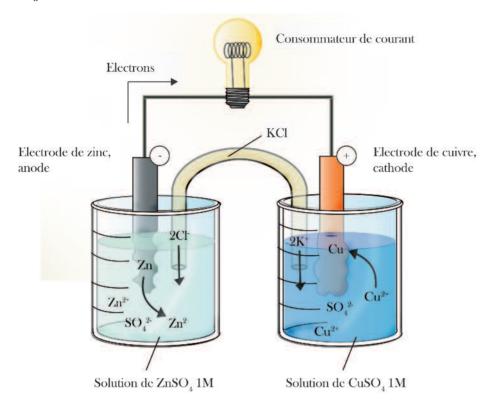
L'inventeur de ce qu'on recense comme la première pile est **Alessandro Volta** (voir illustration). Il crée en 1800 un système constitué d'un empilement de disques de deux métaux différents séparés par des disques de feutre imbibés d'acide. Par la suite, de nombreux inventeurs se succèdent. La **pile de Daniell,** developpée en 1836, est présentée au chapitre suivant.

Pile de Daniell

Deux demi-piles constituées des couples $\mathrm{Cu^{2+}/Cu}$ et $\mathrm{Zn^{2+}/Zn}$ composent la pile de Daniell. Le compartiment de gauche sur le schéma ci-après est composé d'une électrode de zinc plongée dans du sulfate de zinc $\mathrm{ZnSO_4}$ (1 mol/l). Dans le compartiment de droite sur le schéma suivant, nous pouvons voir une électrode de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre $\mathrm{CuSO_4}(1\,\mathrm{mol/l})$. Les électrodes métalliques sont reliées entre elles par un fil électrique. Un pont salin est ajouté entre les deux compartiments.

Sur le schéma ci-contre, nous voyons qu'un consommateur électrique peut être branché au circuit électrique externe (dans ce cas une ampoule). Notons qu'un voltmètre peut être utilisé pour mesurer la f.é.m. de la pile comme décrit au

paragraphe « Mesure des potentiels standard de réduction ». La pile fournit de l'énergie électrique grâce à la réaction rédox qui a lieu entre les deux cellules. Notons encore que la pile de Daniell est une référence historique, qui n'est plus utilisée de nos jours.



Décharge de la pile de Daniell

Une pile peut se décharger. C'est le cas quand elle fournit de l'énergie électrique, donc lors de la réaction rédox spontanée. Les deux demi-réactions qui ont lieu dans la pile de Daniell sont les suivantes:

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$

Le cuivre est l'électrode positive, la cathode. En effet, des ions Cu^{2+} sont réduits en Cu à cette électrode. Il y a donc un appauvrissement en électrons. Le volume de l'électrode de cuivre augmente à cause des atomes de cuivre produits qui se déposent progressivement à sa surface. Le zinc est l'électrode négative, l'anode. Les atomes de zinc métallique de l'électrode cèdent des électrons et s'oxydent ainsi en ions Zn^{2+} , qui vont dans la solution. L'électrode de zinc diminue ainsi de volume. Le mouvement des électrons est indiqué sur le schéma précédent.