

**Саратовский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского**

С.И. Богомолова

# **Чтения по химии**

## **Часть I**

Учебное пособие для студентов  
химического факультета

Саратов – 2019

**Université d'État de Saratov**

**N. G. Tchernychevski**

S.I. Bogomolova

# Lectures sur la chimie

## Partie I

Manuel de français

à l'attention des étudiants en chimie

Saratov – 2019

## SOMMAIRE

AVANT-PROPOS .....	3
LA CHIMIE PRATIQUE DANS L'ANTIQUITÉ.....	5
LES DOCTRINES CHIMIQUES ANTIQUES.....	7
LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS .....	9
LA CHIMIE D'AUJOURD'HUI.....	17
NOTIONS DE THERMOCHEMIE.....	22
LE DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.....	22
NOTIONS DE CINÉTIQUE CHIMIQUE. CATALYSE.....	24
LES ETATS PHYSIQUES DE LA MATIER.....	30
MELANGES. NOTION DE PHASE.....	32
ANALYSE IMMEDIATE.....	34
CORPS PURS. ELEMENTS .....	35
CLASSIFICATION DES ÉLÉMENTES. ....	39
CONSTITUTION DES ATOMES. ISOTOPES.....	40
LE NOYAU ATOMIQUE. ISOTOPES.....	41

## ВВЕДЕНИЕ

Основной целью настоящего пособия является развитие навыков ознакомительного, поискового и изучающего чтения, понимания и перевода специальных текстов и подготовке студентов к сдаче экзамена по специальности “Французский язык для специальных целей”.

Предлагаемое учебное пособие содержит аутентичные тексты для чтения и перевода и предназначены для студентов второго года обучения химического факультета и включает целые главы и отрывки из французских книг и статей, посвященных важным историческим этапам в формировании химии как науки, а также самым важным ее аспектам. Тексты, отобранные после консультаций со специалистами, насыщены достаточно богатой лексикой и сложными грамматическими явлениями. Большое внимание уделяется развитию у обучающихся понимания синтаксических связей в научном тексте. Кроме того, перед студентами ставятся такие задачи, как ознакомление с текстом, нахождение определенных фактов и сведений в тексте, чтение текста с глубоким проникновением в содержание, усвоение специальной терминологической лексики и т.д.

Материалы пособия могут быть использованы также для составления аннотаций и рефератов по специальности. Тексты имеют разный объем, что позволит преподавателю самостоятельно выбирать методические подходы для лучшего усвоения как лексических так и грамматических явлений.

Все тексты пособия составлены на основе аутентичных материалов и могут быть использованы при обучении французскому языку как студентов, так и магистрантов химического факультета.

Автор

## LA CHIMIE PRATIQUE DANS L'ANTIQUITE

*Les faits et les doctrines.* En manière de préambule à la première lecture sur l'histoire de la chimie, il convient de rappeler que toute science expérimentale, dans son développement, se présente sous le double aspect des faits et des doctrines.

Les faits résultent d'observations qui, dans les sciences primitives, laissent leur trace dans les recettes de métiers. Les doctrines, destinées à coordonner les faits et à en prévoir de nouveaux, représentent de vastes constructions logiques et cohérentes conçues par l'esprit et seiveil parfois d'assise à un véritable édifice philosophique.

La chimie n'échappe pas à cette dualité. Une histoire de cette science devrait ainsi comporter: d'une part, l'exposé des résultats expérimentaux acquis au cours des siècles (découverte de nouveaux corps ou de nouvelles propriétés appartenant à des corps connus, réalisation de réactions chimiques **Ignorées** jusqu'alors et mise en oeuvre de leurs éventuelles applications pratiques), et, d'autre part, l'exposé des doctrines chimiques successivement élaborées, qu'il s'agisse de l'atomisme, de la conservation de la matière, du phénomène de combustion, etc.

Mais les doctrines, beaucoup mieux que les faits, reflètent le cheminement de la pensée, ce qui explique la faveur dont elles jouissent auprès de l'historien et du philosophe. Cela explique aussi que, dans notre présente étude, nous nous attachions surtout à elles, délaissant souvent le simple phénomène chimique. On concevrait mal qu'une histoire de la chimie dût surtout consister en une longue énumération, vite fastidieuse, des faits lentement accumulés...

## LES DOCTRINES CHIMIQUES ANTIQUES

Les doctrines qui relèvent de la chimie antique n'offrent rien de comparable aux théories modernes assujetties à interpréter fidèlement certains faits expérimentaux. Le philosophe de jadis fondait des systèmes, aussi ambitieux que naïfs, logiques sans doute et satisfaisants pour l'esprit, mais dénués de toute valeur scientifique. Il construisait dans l'abstrait, soucieux seulement de l'harmonie de l'édifice philosophique qu'il élaborait. Très embarrassé pour comparer les conséquences de sa doctrine aux résultats de l'expérience, il ne pouvait parvenir à donner une assise solide à ses spéculations qui demeuraient étrangères à toute investigation expérimentale sérieuse.

Aussi, qu'il s'agisse de l'atomisme, de la théorie des quatre éléments ou de l'indestructibilité de la matière, les Anciens n'ont pu, dans le domaine doctrinal, apporter une contribution sérieuse au progrès de la science chimique des premiers âges.

La chimie du *Moyen Age*, c'est essentiellement l'alchimie.

Erasmus dépeint en ces termes nos malheureux alchimistes:

“La tête continuellement pleine de secrets nouveaux, ils cherchent à changer la nature des choses; ils veulent transmuier les métaux, et poursuivent par monts et par vaux je ne sais quelle quintessence chimérique qu'ils n'attraperont jamais...

Ce sont pourtant ces demi-fous, passionnés de leur art, qui, courageusement, jour après jour, ont accumulé quantité des matériaux qu'exploitera plus tard la véritable chimie, et conçu de nombreux appareils (éprouvettes, creusets, cornues, alambics) encore en usage aujourd'hui. Becher nous dira qu'il convient de distinguer deux sortes d'alchimistes:

“Les faux alchimistes ne cherchent qu'à faire de l'or, les vrais philosophes ne désirent que la science; les premiers ne font que teintures, sophistications,

inepties, les autres s'enquièreent du principe des choses"...

*Le XVI<sup>e</sup> siècle* constitue la période de transition entre l'alchimie et la véritable chimie. La vieille alchimie commence à se dépouiller du mysticisme qui l'entrave. Certes, on croit toujours sauf exception à la pierre philosophale et l'astrologie n'est pas morte, mais peu à peu l'idée s'impose qu'en matière scientifique l'expérience est la véritable source de vérité.

*L'apport de la Renaissance.* Le climat dans lequel les alchimistes vont désormais travailler va peu à peu se modifier sous l'influence de la renaissance expérimentale dont Galilée, mort en 1642 est l'un des promoteurs en physique. Descartes publie son *Discours de la méthode* en 1636. Les correspondances entre savants se multiplient; des "salons", à l'image des salons littéraires mais où l'on parle science, deviennent vite célébrés en Angleterre, en Italie, en France où le Père Mersenne acquiert une grande notoriété.

La création d'académies accélère la tendance nouvelle. L'Accademia del Cimento (l'Académie de l'Expérience) qui n'eut que dix ans d'existence est fondée à Florence 1657, la Royal Society à Londres en 1660, l'Académie des sciences à Paris en 1666. Ainsi, en moins de dix années, trois grandes compagnies savantes sont créées qui vont largement contribuer à la divulgation des découvertes. Puis ce sera en 1700 le tour de l'Académie de Berlin, et, en 1724, celui de l'Académie de Saint-Pétersbourg. D'un autre côté, cours publics, traités et revues assurent à la science une audience toujours plus large. On comprend, que dans ces conditions, l'alchimie abandonne progressivement son caractère ésotérique.

Au reste, depuis 1648, l'enseignement de la chimie est devenu officiel...

Toute la chimie du *XVIII<sup>e</sup> siècle* jusqu'à Lavoisier est dominée par la célèbre théorie du phlogistique du chimiste allemand Georges Stahl (1660—1734), médecin de Frédéric II. Bien que fautive dans sa nature profonde, cette théorie eut au moins le mérite d'être la première qui se montrât capable de coordonner l'ensemble des phénomènes essentiels de combustion et de

reduction...

La fin du *XVIIIe siècle* va voir, grâce au génie d'un homme, le glorieux épanouissement de la chimie. Combien passionnante est l'histoire de cette science qui, d'abord durement marquée de l'empreinte scolastique et embarrassée de conceptions mystiques, forge peu à peu ses propres armes, trouve dans la lumière de la Renaissance des forces nouvelles, se développe et atteint sa pleine maturité à l'époque où les Philosophes préparent un monde nouveau...

*Antoine-Laurent Lavoisier* (1743 – 1794) représente le plus grand nom de la chimie.

*“Rien ne se perd, rien ne se crée”* Nous, voudrions tout de suite relever une erreur très répandue qui fait de Lavoisier l'auteur du fameux principe de la conservation de la matière. Certes, le grand chimiste a écrit incidemment, à propos de la fermentation alcoolique:

*“Rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la Nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a égale quantité de matière avant et après l'opération. C'est sur ce principe qu'est fondé l'art de faire des expériences en chimie”.*

Mais, aussi importantes que soient ces réflexions, elles ne traduisent pas un fait essentiellement nouveau. Lavoisier lui-même n'a jamais prétendu avancer ici une idée originale. Mais son grand mérite et ce mérite est incontestable a été d'a- voir su apprécier l'extrême importance d'un principe que ses devanciers n'utilisaient qu'occasionnellement.

A partir de Lavoisier, la balance eut donc une place de choix dans tout laboratoire de chimie. Mais qu'on n'aille pas en déduire, comme on l'a fait parfois, que la balance date de Lavoisier, alors que cet instrument et les systèmes de poids remontent à la plus haute antiquité. L'outil était donc connu et utilisé: les premiers dosages quantitatifs sont même antérieurs à Lavoisier. Pourtant, on ne s'en était pas encore servi avec autant de bonheur. Pour tout

dire, personne avant Lavoisier ne concevant l'étonnante efficacité de cet instrument, n'avait songé à en faire un véritable appareil de recherche et de contrôle.

Lavoisier fut le premier à faire profiter la chimie de ce qu'on a appelé "la vertu mathématique de la balance"...

Depuis l'époque de Lavoisier, la chimie s'est développée et enrichie de façon continue, chaque décennie apportant sa large moisson d'expériences et de conceptions nouvelles...

Il nous faut dire tout de suite que, à partir de la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, les recherches de chimie ont été le plus en honneur dans de nombreux pays, chacun d'eux y apportant souvent la marque de son génie propre.

## **LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS**

*La découverte des éléments chimiques.* Peut-on conter, en chimie, récit plus captivant que celui de la naissance et du développement de la classification périodique des éléments?

On sait que le monde matériel qu'il s'agisse du monde animé ou du monde inanimé apparaît, dans sa structure profonde, d'une extraordinaire variété. Que l'on songe à la constitution des eaux naturelles, de l'air, des acides, des sels, des charbons, des pétroles, des explosifs, des engrais, des matières colorantes, des parfums, des roches, des tissus végétaux et animaux!

De toutes ces substances, les chimistes (et déjà les alchimistes, leurs ancêtres) ont réussi à extraire des combinaisons bien définies qui se chiffrent aujourd'hui par centaines de milliers. Or et c'est toujours là un sujet d'étonnement pour le chimiste qui s'arrête un instant au côté philosophique du problème toutes ces combinaisons se trouvent constituées, en dernière analyse, d'un nombre relativement restreint d'éléments, (inférieur à une centaine). Ces éléments forment ainsi les assises de tout l'édifice de la chimie.

L'identification de toute la série des éléments naturels a exigé des siècles de labeur. Nous disons toute la série, car il semble bien qu'à l'heure actuelle tous ces éléments soient effectivement connus (en délaissant ici les éléments artificiels sur lesquels nous reviendrons plus loin).

La découverte des premiers éléments remonte à des millénaires, sans que, du reste, on ait soupçonné à cette époque lointaine la simplicité de leur constitution. Le soufre, l'or, l'argent, appartiennent aux premiers âges de l'humanité. Au début de l'ère chrétienne, dix éléments étaient connus sinon identifiés comme tels, à savoir: l'antimoine, l'argent, le carbone, le cuivre, l'étain, le fer, le mercure, l'or, le plomb et le soufre (en faisant toutefois quelques réserves sur le premier de ces éléments: si les anciens ont connu plusieurs composés d'antimoine, on n'est pas sûr de leur connaissance du corps simple lui-même).

L'arsenic et le phosphore furent découverts avant 1700: le premier en 1250, le second en 1669.

A partir de cette date, et surtout à partir de la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, la liste des éléments va singulièrement allonger. Un tableau donne une vue d'ensemble de la répartition dans le temps de la découverte des 96 éléments actuellement connus y compris les éléments artificiels.

Il fait ainsi apparaître que 12 éléments étaient connus avant 1700, que 21 l'ont été dans le courant du XVII<sup>e</sup> siècle, 24 de 1800 à 1849, 23 de 1850 à 1899 et 16 dans le courant du XX<sup>e</sup> siècle.

*Les premières classifications.* - Lorsque le nombre d'éléments fut devenu assez important, les chimistes remarquèrent: vite les analogies existant entre certains d'entre eux.

Dès 1817, on observe l'existence de triades. On appelait ainsi des séries de trois éléments chimiquement voisins, dont le poids atomique de l'un se trouvait être la moyenne arithmétique des poids atomiques des deux autres. C'est ainsi que le calcium (Ca = 40), le strontium (Sr = 88) et le baryum (Ba = 137) forment une triade, car ces éléments appartiennent incontestablement à une

même famille chimique et le poids atomique du strontium est sensiblement la moyenne des poids atomiques du calcium et du baryum. Une autre triade est celle du lithium ( $\text{Li} = 7$ ), du sodium ( $\text{Na} = 23$ ) et du potassium ( $\text{K} = 39$ ).

Vers 1850, les chimistes étaient parvenus à identifier quelque 20 triades, première manifestation d'une certaine harmonie dans la répartition des éléments.

En 1830, J.-B. Dumas imagina de classer les métalloïdes par familles naturelles: famille des éléments chlore, brome et iode; famille des éléments oxygène, soufre et sélénium, etc.

Thénard, de son côté, proposa de classer les métaux en se fondant sur leur comportement en présence de l'air et de l'eau, obtenant ainsi quatre grands groupes. Le premier de ces groupes comprenait les métaux dits nobles (or et platine) qui sont inoxydables, le quatrième les métaux très oxydables dès la température ordinaire, les deux groupes intermédiaires recevant les autres métaux.

Mais, notons-le bien, aucune idée de périodicité n'était jusqu'ici apparue. C'est en 1862 seulement que Chancourtois, le premier, en disposant sur une sorte d'hélice les éléments par ordre de poids atomiques croissants, mit en évidence une certaine "répétition" dans les propriétés des éléments. La chose parut compliquée et artificielle: elle ne fixa pas l'attention.

Deux ans plus tard, Newlands, en Angleterre, se fit le défenseur de la loi dite de l'octave, selon laquelle les éléments, toujours rangés, de l'hydrogène au thorium, par ordre croissant de leurs poids atomiques, doivent présenter des termes semblables de 8 en 8, se succédant ainsi un peu à la façon des notes des gammes musicales. Autrement dit, si l'on donne le numéro I au lithium, le numéro 8 sera le sodium; si l'on donne le numéro I au sodium, le numéro 8 sera le potassium, et ainsi de suite. Or, lithium, sodium et potassium sont les représentants d'une même famille chimique: celle des métaux alcalins.

Le sort réservé à la découverte de Newlands fut plutôt malheureux. Cette périodicité de 8 parut si arbitraire, et pour tout dire si fantaisiste, que le président du congrès, auquel l'auteur de la nouvelle loi soumettait sa proposition, lui demanda si le classement des éléments par ordre alphabétique ne décèlerait pas,

tout aussi bien, quelque harmonie insoupçonnée parmi les éléments...

L'idée pourtant fit son chemin et, en 1869, un professeur de l'Université de Carlsruhe, Lothar Meyer (1830—1895), proposa à son tour une nouvelle classification. Le chimiste allemand eut l'idée de calculer, pour chaque élément, le rapport de son poids atomique à sa densité.

Or il se trouve que la variation de ce rapport, en fonction du poids atomique, affecte la forme d'une courbe en dents de scie sur laquelle les éléments semblables occupent des positions semblables. Les métaux alcalins, entre autres, se trouvent sur les pointes de la courbe.

Mais à peine cette curieuse loi était-elle énoncée qu'un autre chimiste, Russe celui-là, proposait une classification beaucoup plus audacieuse.

*La classification de MENDELEEF.* — **Dmitri Mendéléef** (ou Mendéléev) (1834—1907), qui avait terminé ses études à Paris où il fréquentait le laboratoire de Wurtz, illustra la chaire de chimie de l'Université de Saint-Pétersbourg et devint l'une des gloires de la science russe.

Ce grand chimiste réussit à mettre sur pied une classification des éléments appelée à une grande fortune, bien qu'à l'origine le monde des chimistes ne lui accorda guère d'attention. Faisant preuve d'une grande pénétration de pensée, il prit conscience, à partir des observations faites sur quelques séries d'éléments, de l'existence d'une loi naturelle fondamentale qu'il énonça en ces termes:

“Les propriétés des corps simples, comme les formes et les propriétés des combinaisons, sont une fonction périodique de la grandeur du poids atomique”.

Mendéléef disposa son tableau de manière que la périodicité apparût nettement. Dans ce tableau, les éléments sont classés verticalement (le plus souvent, ils sont disposés horizontalement dans les classifications actuelles). On y trouve naturellement les seuls éléments connus en 1869.

Convaincu de la portée générale de la loi qu'il avait conçue, Mendéléef n'hésita pas à laisser vides certaines places de son tableau, déclarant que tôt ou tard on finirait bien par découvrir les éléments faisant défaut. C'est ainsi que sur le tableau, nous relevons un point d'interrogation devant les poids atomiques 45,

68, 70 et 180.

Toujours guidé par la même idée, Mendéleev ne craignit pas non plus d'inverser l'ordre de certains éléments: le tellure Te (128), par exemple, se trouve placé avant l'iode J (127).

C'est grâce à ces "entorses" au principe même qu'il se proposait d'appliquer que Mendéleev parvint à obtenir une même ligne horizontale l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure qui sont chimiquement parents. Les halogènes: chlore, fluor, brome, iode, sont aussi disposés l'un à côté de l'autre; de même encore le calcium, le strontium et le baryum.

Nous avons dit que Mendéleev, afin de respecter l'analogie chimique des éléments disposés sur les mêmes lignes horizontales, avait dû "sauter" la place de certains éléments encore inconnus. Jouant le tout pour le tout, il poussa la témérité jusqu'à donner une description a priori des propriétés physiques et chimiques de ces éléments hypothétiques et cela par comparaison avec les propriétés des éléments voisins. Lui même écrit:

"Aucun chimiste ne s'était encore hasardé à prédire les propriétés des éléments non encore découverts, ni à modifier les poids atomiques adoptés et en général à considérer la loi périodique comme une nouvelle loi de la nature reposant sur des bases solides et pouvant embrasser des faits non encore généralisés, comme je l'ai fait dès le début".

Ainsi, tandis que jusqu'à Mendéleev, les classifications proposées, images fidèles des connaissances chimiques du moment, consacraient en quelque sorte un état de fait, la classification nouvelle, exprimant une idée générale, devenait un moyen de découverte. Jusqu'alors, on classait ce qu'on connaissait; désormais, on fera de la classification un moyen de connaissance.

Nous ne pouvons d'ailleurs mieux faire ici que de transcrire fidèlement les conclusions de l'auteur de la nouvelle classification, conclusions qui accompagnaient son tableau:

"1° Les éléments disposés d'après la grandeur de leur poids atomique

présentent une périodicité des propriétés.

“2° Les éléments qui se ressemblent par leurs fonctions chimiques présentent des poids atomiques voisins (Pt, Ir, Os), ou bien croissant uniformément (K, Rb, Cs).

“3° La disposition des éléments ou de leurs groupes d’après la grandeur du poids atomique correspond à leur valence.

“4° Les corps simples les plus répandus sur la terre ont un poids atomique faible et tous les éléments à poids atomiques faibles sont caractérisés par des propriétés bien tranchées. Ce sont des éléments typiques.

“5° La grandeur du poids atomique détermine le caractère de l’élément.

“6° Il faut attendre la découverte de plusieurs corps simples encore inconnus, ressemblant, par exemple, à Al et Si et ayant un poids atomique entre 65 et 75.

“7° La valeur du poids atomique d’un élément peut quelquefois être corrigée si l’on connaît ses analogues. Ainsi, le poids atomique de Te n’est pas 128, mais doit être compris entre 123 et 126.

“8° Certaines analogies des éléments peuvent être découvertes d’après la grandeur du poids de leurs atomes”.

Toute la classification périodique, en tant que théorie, se trouve renfermée dans ces lignes remarquables.

*Le sort réservé à la classification de Mendéléef.* — ...On peut dire que tout réussit à Mendéléef. Il avait proposé sa table périodique depuis quelques années et voici que le chimiste français Lecoq de Boisbaudran (1838—1912) c’était en 1875 — découvre dans un minéral de zinc un nouvel élément qu’il dénomme gallium.

Dès qu’il eut connaissance de la découverte, Mendéléef eut tôt fait d’établir que l’“ékaaluminium”, nom par lequel il avait désigné l’élément présumé de poids atomique 68, placé dans la table, près de l’aluminium, n’était autre que le gallium de Boisbaudran. Comment, en effet, refuser d’admettre

l'identité de ces deux éléments si, comme nous le faisons ici, on compare deux à deux les propriétés de l'ékaaluminium hypothétique et du gallium découvert?

Raisonnant par analogie, Mendéléef avait même prévu que le nouvel élément serait découvert par spectroscopie. Effectivement, ce sont bien des considérations, spectroscopiques qui amenèrent le chimiste français à rechercher un élément inconnu intermédiaire entre l'aluminium et l'indium sans que, d'ailleurs, il faut bien le dire, la table périodique ait, en quoi que ce soit, orienté les recherches.

Il est clair que la découverte de Lecoq de Boisbaudran constituait pour la classification de Mendéléef un incontestable succès. Ce succès s'affirma encore par la découverte du scandium faite en 1879 par le Norvégien Nilson (le scandium répondait à l'élément attendu de poids atomique 45), puis par celle du germanium qui revint à l'Allemand Winkler en 1885 {le germanium répondait à l'élément attendu de poids atomique 70). Toutes ces découvertes retentissantes étaient autant de triomphes pour la nouvelle classification qui, dès lors, suscita dans tout le monde savant un immense intérêt. Les mêmes chimistes, choqués autrefois de la systématisation de la chimie qui marquait la proposition de Mendéléef, étaient aujourd'hui séduits. Au reste, Mendéléef, en excellent homme de science qu'il était, avait lui-même déclaré indispensable au succès de sa théorie la confirmation de l'expérience: "Il est utile, écrit-il, de rappeler que jamais une loi générale ne s'établit d'emblée. Ce n'est qu'après avoir subi l'épreuve de l'expérience, cette juridiction suprême que doivent reconnaître tous ceux qui étudient la nature, qu'une loi reçoit sa sanction".

*La classification périodique et ses théories modernes.* — Pour respecter les analogies chimiques rapprochant certains éléments, Mendéléef avait dû consentir à quelques accommodements avec le principe même de la classification, plaçant par exemple le tellure (poids atomique 127) avant l'iode

(poids atomique 126).

Ces “difficultés” demeurèrent inexplicées jusqu’au jour où intervint un jeune physicien anglais de grand talent, Henri Moseley (1888—1915). Moseley avait observé que les spectres de rayons X des divers éléments se différenciaient non pas par leur constitution même, mais par un décalage, variable avec chaque élément, de ce spectre commun dans le domaine des longueurs d’onde. De cette observation découlait tout naturellement une nouvelle classification des éléments dans laquelle le rang occupé par chaque élément prit le nom de numéro atomique, depuis le numéro I attribué à l’hydrogène jusqu’au numéro 92 attribué à l’uranium. Le numéro atomique représente du reste le nombre de négatons planétaires de chaque atome.

Dés lors, la classification parut irréprochable: le tellure devançait l’iode comme il convient, et les rares anomalies du tableau disparaissaient, La physique apportait la preuve cruciale du bienfondé de l’idée originale de Mendéléef.

Quant à la périodicité des propriétés chimiques des éléments, dont cette classification est l’expression même, on sait qu’elle s’est trouvée expliquée d’une façon remarquablement simple: des éléments sont chimiquement voisins si les couches extérieures de leurs atomes offrent la même configuration.

Il n’est pas possible de montrer ici tout ce que la classification naturelle des éléments doit à la physique atomique et à la physique du noyau. Bornons-nous à dire qu’à l’heure actuelle, la classification où chaque case porte le symbole de l’élément et son nombre atomique — s’étage, sans solution de continuité, sur les 96 cases du tableau.

On remarque que le tableau s’étend au-delà de la case 92. Les quatre cases suivantes ont été occupées respectivement par le neptunium (n°93), le plutonium (n°94), l’américium (n°95) et le curium (n°96). Leur position après l’uranium leur a valu le nom de transuraniens.

Les transuraniens sont des éléments artificiels: créés de toutes pièces au laboratoire, ils n’ont jamais pu être identifiés dans la nature. C’est du reste aussi

le cas des éléments 43 (technetium) et 61 (prométhium).

## LA CHIMIE D'AUJOURD'HUI

*L'atomistique.* — Ce qui marque avant tout l'évolution de la chimie depuis le début de ce siècle est le fait que la théorie atomique a reçu pleine confirmation. Il convient même de ne plus parler de “théorie” atomique, mais d'atomistique, science non conjecturale traitant de la constitution des molécules et des atomes. Le microscope électronique n'a-t-il pas permis, en ces dernières années, de voir effectivement certaines molécules?

On est même allé très loin dans l'intimité de ces particules. Contentons-nous de rappeler ici que des méthodes, très différentes dans leur principe, ont permis de dénombrer les molécules contenues dans la molécule-gramme d'un gaz quelconque et de fixer le “nombre d'Avogadro” (qu'en Allemagne on appelle nombre de Loschmidt) à:

$$N = 6,02 \times 10^{23}$$

”Les atomes, disait déjà Henri Poincaré, ne sont plus une fiction commode; il nous semble pour ainsi dire que nous les voyons depuis que savons les compter”. Et Jean Perrin, plus persuasif encore: “Je crois impossible, dit-il, qu'un esprit dégagé de prévention n'éprouve pas une impression très forte en réfléchissant à l'extrême diversité des phénomènes qui convergent ainsi, précisément, vers le même nombre, alors que, pour chacun d'eux, si l'on n'était guidé par la théorie moléculaire, on pourrait s'attendre à n'importe quel jeu de valeurs de zéro à l'infini”.

On sait que le nombre d'Avogadro est devenu l'une des constantes

fondamentales de la physique moderne, une constante extraordinairement grande qui fixe à un degré inimaginable de petitesse la masse des molécules. On a calculé que si une goutte d'eau était grossie jusqu'à atteindre le volume du globe terrestre, chacune de ses molécules aurait tout au plus les dimensions d'un ballon de football. On a calculé aussi qu'en donnant à toutes les molécules d'eau contenues dans un verre d'eau la grosseur d'un grain de sable, la quantité de sable obtenue pourrait recouvrir toute la superficie de la France d'une couche supérieure à la hauteur de la Tour Eiffel...

Quant à l'atome, c'est aujourd'hui tout un monde en miniature qui semble avoir déjà livré bien des secrets. Dès 1911, le physicien anglais Rutherford (1871-1937) découvre le noyau.

Deux ans plus tard, le physicien danois Bohr (né en 1885) donne un schéma de modèle d'atome qui deviendra l'"atome de Bohr". Dans cette représentation, l'atome offre l'aspect d'un noyau central chargé positivement, accompagné d'un cortège d'électrons négatifs. L'ensemble de l'atome est électriquement neutre, puisque la matière n'est pas ordinairement chargée. Tous ces résultats sont devenus classiques.

Il faut observer que la masse de l'atome se trouve pratiquement concentrée dans le noyau, de sorte que le domaine de l'atome est surtout occupé par... du vide, comparable au vide interplanétaire. Voici, sur ce point, deux images saisissantes:

"Si nous supposons que l'atome d'hydrogène est grossi à la grandeur de Paris, le noyau serait à l'Arc de Triomphe, l'électron serait figuré par une bille située place de la Concorde et le surplus de l'atome serait du vide". (Thibaud).

"Si l'on amassait tous les noyaux et électrons qui constituent toutes les molécules d'un être humain, sans qu'il y ait de place perdue, on obtiendrait une petite sphère à peine visible au microscope". (J. Curie).

Il est clair que, dans ces conditions, la densité du noyau atteint une valeur fantastiquement grande: 1.000.000 milliards de fois celle de l'eau!

Quant au rayon de ce noyau, il ne dépasse guère  $10^{-8}$  cm, soit un dixième

de millionième de millimètre. Le rayon d'un électron est environ 100.000 fois plus petit encore.

Le noyau s'est révélé, à son tour, un monde complexe formé de protons, chargés positivement, et de neutrons. Les premiers ont été identifiés par Rutherford en 1919, les seconds par son compatriote Chadwick (né en 1891). Une science nouvelle — la physique nucléaire — est née, qui s'élabore aujourd'hui dans tous les laboratoires du monde.

*Les conceptions fondamentales sont remises en question.* — On assiste depuis une cinquantaine d'années à une cascade de magnifiques découvertes qui ont obligé les physiciens et les chimistes à reviser bien des notions qui leur étaient familières.

Plus que jamais, on s'aperçoit que, dans une science expérimentale, le définitif n'est jamais de mise. Il ne faut pas craindre de reprendre parfois de fond en comble les idées les plus habituelles. Il faut savoir démolir pour rebâtir, savoir aussi contraindre l'esprit à accepter des points de vue nouveaux. Ainsi se fait la science.

On croyait que la masse de tout système chimique demeure invariable. Survient, en 1905, la théorie de la relativité d'Einstein qui fait dépendre cette

$$m = \frac{W}{c^2},$$

masse de la variation d'énergie du système. Une libération d'énergie  $W$ , nous apprend cette théorie, entraîne une diminution de masse  $m$ , telle que: où  $c$  désigne la vitesse de la lumière. (Inversement, toute perte de matière  $m$  se traduit par une énorme libération d'énergie:  $W = mc^2$ ). Or, de nombreuses réactions chimiques sont précisément accompagnées d'une manifestation d'énergie calorifique: du même coup, la loi de conservation de la masse n'est plus théoriquement acceptable. En fait, les variations de masse qu'entraînent les manifestations énergétiques dans les réactions chimiques habituelles ne diminuent en rien l'importance pratique de la loi de Lavoisier. C'est ainsi que la diminution de masse corrélatrice du dégagement de chaleur apparu dans la

synthèse de l'eau (69 kilocalories) n'atteint que 3 milliardièmes de gramme: faut-il ajouter qu'aucune balance n'est susceptible de mettre en évidence une masse aussi infime?

On croyait à l'indestructibilité de l'atome: n'était-ce point là, depuis Dalton, l'assise fondamentale de la chimie classique? Mais tout est remis en question avec la découverte, en 1896, de la radioactivité, véritable transmutation naturelle qui fait du plomb un produit de désintégration du radium.

Mais puisque la nature offre ainsi le spectacle d'une transmutation, pourquoi l'homme de laboratoire ne parviendrait-il pas, lui aussi, à en provoquer à son gré?

La chose fut réussie pour la première fois en 1919 par le physicien anglais Rutherford: en bombardant des atomes d'azote avec des rayons  $\alpha$  lancés à 10 000 kilomètres par seconde, il réussit à "fabriquer" des noyaux d'oxygène.

Les transmutations devaient se multiplier rapidement dès que les chercheurs eurent mis au point, dès 1932, des "accélérateurs" capables de communiquer de très grandes vitesses aux projectiles bombardant les noyaux. Ainsi, de proche en proche, le physicien put transmuter à sa guise l'azote en bore, le glucinium en carbone, le soufre, l'aluminium en phosphore: on pourrait donner cent exemples.

Autre découverte d'importance: Frédéric et Irène Joliot-Curie annoncent, en 1934, l'obtention, par transmutation provoquée, de produits radioactifs. Il était donc au pouvoir de l'homme de créer des radioéléments. Du même coup, la physique nucléaire s'enrichissait d'un nouveau chapitre: la radioactivité artificielle.

Quelques années passent, et c'est la fission de l'uranium dont le chimiste allemand Otto Hahn (prix Nobel 1944) apporte la preuve chimique, bientôt suivie de la preuve physique grâce aux travaux du Danois Frish et de Joliot-Curie. On sait que, les circonstances aidant, la découverte de ce nouveau phénomène fut à l'origine de la bombe atomique:

...Hélas, qui sait encore, si la science à l'homme est un si grand trésor!—

disait déjà La Fontaine. Et pour l'homme de science d'aujourd'hui, c'est certes une grande pitié que d'assister impuissant à la mise en oeuvre, à des fins effroyablement meurtrières, des ressources d'une nouvelle science qui pourrait cependant n'apporter que bien-être à l'humanité.

On croyait encore à l'identité de structure de tous les atomes d'un même élément: qui eût pensé, au début de ce siècle qu'il existât plusieurs oxygènes, plusieurs soufres, plusieurs nickels, plusieurs mercures?

On sait aujourd'hui qu'en règle générale un élément est formé du mélange de plusieurs isotopes (parfois, plus de dix). Les isotopes d'un élément ont tous les mêmes propriétés chimiques, mais des masses atomiques légèrement différentes et toujours entières. Dans le langage de la physique nucléaire, les isotopes d'un élément ont le même "nombre de charge", mais des nombres de masse" différents: leurs atomes possèdent le même nombre de négatons planétaires et, par suite, le même nombre de protons dans les noyaux; seul le nombre de neutrons varie d'un isotope à l'autre.

L'hydrogène lui-même, le plus simple des éléments, possède 3 isotopes dont les nombres de masse sont respectivement 1, 2 et 3. C'est le second de ces isotopes —le deutérium D— qui entre dans la composition de l'eau lourde  $\text{OD}_2$  (comme le premier isotope H forme l'eau  $\text{OH}_2$ ). Mais tandis que  $\text{H} = 1$  et par suite  $\text{OH}_2 = 16+2 = 18$ , on a  $\text{D} = 2$  et  $\text{OD}_2 = 16+4 = 20$ .

Nul n'ignore que cette eau lourde a joué un rôle prépondérant dans la réalisation de la bombe atomique. C'est un liquide aujourd'hui très bien identifié: il se solidifie à  $3^\circ 8$  et bout à  $101^\circ 4$  sous la pression normale, comme l'eau  $\text{OH}_2$  se congèle à  $0^\circ$  et bout à  $100^\circ$ . La densité de l'eau lourde est 1,105 comme celle de l'eau  $\text{OH}_2$  est 1. Ces deux "eaux" présentent un maximum de densité: la première à  $11^\circ 6$ , la seconde à  $4^\circ$ .

Quelle belle leçon d'humilité pour le chimiste, lui qui, un siècle et demi durant, considéra l'eau comme l'exemple type du corps pur! Or, cette eau distillée qu'il croyait pure, est bel et bien un mélange d'eau  $\text{OH}_2$  et d'eau  $\text{OD}_2$ , la proportion d'eau lourde étant du reste extrêmement faible. Il existe d'ailleurs

aussi une eau “demi-lourde” OHD.

Pourtant, pas plus que la théorie de la relativité, pas plus que les phénomènes de transmutation, l’isotopie ne vient révolutionner les techniques en usage dans les laboratoires de chimie: les isotopes d’un même élément ne jouissent-ils pas, au point de vue chimique, de propriétés identiques?

## **NOTIONS DE THERMOCHIMIE**

L’une des branches les plus importantes de la chimie physique est l’étude des relations entre les phénomènes physiques. Les réactions chimiques s’effectuent avec dégagement ou absorption d’énergie: énergie calorifique, énergie électrique, énergie lumineuse. Il s’agit, pour le physico-chimiste, d’observer les phénomènes qui accompagnent les transformations chimiques, d’en mesurer la grandeur et, inversement, de rechercher l’influence des différentes formes d’énergie sur la marche des transformations chimiques. Le double but de ces études est de prévoir le sens de l’évolution d’un système chimique et d’essayer de trouver le mécanisme des transformations.

Parmi toutes ces manifestations énergétiques, les plus importantes sont constituées par les phénomènes thermiques.

Les réactions chimiques, en effet, s’accompagnent toujours d’un phénomène thermique. S’il y a dégagement de chaleur, la réaction est dite exothermique; dans le cas contraire: absorption de chaleur, la réaction est endothermique.

La thermochimie, cas particulier de la thermodynamique, étudié spécialement ces chaleurs de réaction.

## **LE DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE**

## AFFINITE CHIMIQUE

*Généralités et définitions.* — Le premier principe de la thermodynamique affirme qu'il existe une relation quantitative délinée entre les deux formes d'énergie mises en oeuvre lorsque, dans un système donné, de la chaleur est transformée en travail

ou inversement. Mais il ne donne aucun renseignement sur les conditions dans lesquelles ces transformations peuvent s'effectuer réellement.

C'est là, précisément, le but du deuxième principe qui énonce des restrictions sur les possibilités de transformation de l'énergie calorifique en énergie mécanique et permet de prévoir le sens dans lequel pourra évoluer un système donné.

Ce deuxième principe n'est qu'une généralisation de faits expérimentaux; plusieurs énoncés en ont été donnés, d'abord par Carnot (1824), puis par Clausius (1850).

Les travaux de Carnot se rapportent au fonctionnement d'un moteur thermique et l'énoncé qu'il a donné est le suivant: Un moteur thermique ne peut fonctionner qu'avec deux sources à température différente: il emprunte de la chaleur à la source chaude et en restitue nécessairement à la source froide.

Sous cette forme, ce principe ne se prête pas à l'interprétation des phénomènes chimiques, dans lesquels le système ne peut échanger de la chaleur qu'avec une seule source, constituée par la milieu extérieur et il est nécessaire, avant d'envisager ce cas particulier, de donner quelques définitions supplémentaires.

*Transformation monotherme.* — Une transformation s'effectuant en n'échangeant de la chaleur qu'avec une seule source est dite monotherme. Si l'on décrit un cycle fermé, lorsque le système sera revenu à son état initial, sa température aura repris sa valeur initiale qui est celle de la source, mais des variations de température, plus ou moins grandes, pourront se manifester au cours du cycle de transformation.

Transformation réversible isotherme. — Une transformation est dite réversible lorsqu'une intervention extérieure, aussi petite que l'on veut, permet d'inverser le sens de l'évolution. Dans ces conditions, si le système passe d'un état initial A à un état final B, il pourra subir la transformation inverse qui le ramènera de B à A en repassant exactement par tous les états intermédiaires.

Une telle transformation, rigoureusement réversible, ne peut être réalisée: elle est constituée par une suite d'états d'équilibre et serait pratiquement, infiniment lente. Elle représente donc une limite théorique, à laquelle il est commode de faire appel pour l'étude mathématique du phénomène.

Une transformation réversible est dite isotherme lorsque le système qui passe par une suite continue d'états d'équilibre est toujours exactement à la température de la source.

Un cycle monotherme, pour être réversible, devra être tout entier isotherme; s'il comprend une transformation réelle il est irréversible.

## NOTIONS DE CINÉTIQUE CHIMIQUE. CATALYSE

*Définition. Importance.* — La cinétique chimique s'occupe de l'étude de la vitesse des transformations chimiques.

Cette vitesse est extrêmement variable suivant la nature du système considéré et un certain nombre de facteurs produisent des modifications, quelquefois considérables, dans l'allure du phénomène.

L'étude cinétique des réactions est importante au double point de vue: pratique et théorique.

Au point de vue pratique, il est capital de connaître l'influence des différents facteurs sur la vitesse de la réaction que l'on veut utiliser; le rendement horaire dépend de cette vitesse.

Au point de vue théorique, la connaissance de l'évolution du système en fonction du temps permet souvent de préciser le mécanisme des réactions.

*Célérité des réactions.* — En ce qui concerne la célérité des !i

ansformations se produisant dans un système chimique, on peut distinguer 3 cas:

a) La réaction s'effectue avec une vitesse si grande qu'elle paraît instantanée: c'est le cas de beaucoup de réactions ioniques: neutralisation d'un acide fort par une base forte, action d'une solution de nitrate d'argent sur une solution de chlorure, de. C'est le cas également de certaines réactions explosives.

b) La réaction est progressive, l'évolution qui peut être plus nu moins rapide est mesurable. Exemple: action du persulfate de potassium sur une solution d'iodure de potassium:



On peut suivre facilement l'évolution du système en dosant, à intervalles convenables, l'iode libéré.

Beaucoup de réactions de chimie organique appartiennent à ce groupe, en particulier la réaction d'estérification des alcools par les acides organiques.

c) Dans certains systèmes, la transformation prévue par la thermodynamique s'effectue avec une vitesse si faible que le mélange a l'apparence d'être dans un état parfaitement stable. Cependant, il suffit de faire intervenir certains facteurs (chaleur, étincelle électrique, radiations, catalyseurs) pour que l'évolution prévue s'effectue rapidement. On dit que le système est dans un état de faux équilibre; il est métastable. Par exemple, le mélange  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  ne donne lieu, à température ordinaire, à aucune réaction sensible; en présence d'une flamme ou de l'étincelle électrique, la réaction s'effectue avec explosion, il en est de même en présence de mousse de platine (action catalytique).

*Principe de la mesure des vitesses de réaction (systèmes homogènes).*

On opère à température constante, en plaçant le mélange des produits initiaux dans un thermostat. Dans certains cas, on peut utiliser des méthodes physiques: au cours de la réaction, on suit la variation d'une grandeur physique convenablement choisie (densité, indice de réfraction, pouvoir rotatoire, conductivité électrique, etc.) dont la valeur est liée à la composition du mélange.

Dans des systèmes gazeux, lorsque la réaction se traduit par une modification du nombre de moles, on peut suivre la variation de la pression totale. Ces méthodes physiques ont l'avantage de n'apporter aucune perturbation dans le mélange et de permettre, en général, une observation continue et même dans certains cas, un enregistrement au moyen d'un appareil approprié.

Les méthodes chimiques sont d'une application plus laborieuse.

On prélève, à des intervalles de temps convenables, dans le mélange en réaction, un volume déterminé et très petit par rapport au volume total et on y dose un des constituants. Suivant le cas, on dose soit l'un des corps qui se transforme soit l'un des corps qui apparaît. Lorsqu'on opère avec des liquides qui sont volatils à la température à laquelle est étudiée la réaction, on prépare une série d'ampoules dans lesquelles on introduit des volumes égaux du mélange initial. On porte au thermostat et, à des intervalles donnés, on prélève une ampoule dont on analyse le contenu. C'est ainsi que l'on procède pour étudier la réaction entre l'acide acétique et l'alcool, la vitesse étant très faible à la température ordinaire, il faut opérer au-dessus de 100°.

La réaction est terminée et a atteint sa limite lorsque des dosages successifs donnent le même résultat.

#### b) catalyse

*Définition.* — On appelle catalyseur une substance qui, ajoutée en faible proportion dans un système chimique, modifie la vitesse de la réaction et se retrouve inchangée à la fin de la transformation. L'action ainsi exercée par la seule présence de ces corps porte le nom de catalyse.

*Importance.* — La catalyse est un phénomène très général. Il a pris une importance très grande dans la technique moderne. Parmi les industries qui utilisent des procédés catalytiques, on peut citer: l'industrie de l'acide sulfurique par les procédés des chambres de plomb et de contact, celles de l'ammoniac et de l'acide nitrique, celle de l'hydrogénation des huiles; la synthèse des pétroles; on pourrait en mentionner beaucoup d'autres, de plus ou moins grande importance et en particulier en chimie organique où dans la plupart des

préparations, on FAIT intervenir des catalyseurs.

On s'est rendu compte, d'autre part, du rôle essentiel que joue la catalyse dans les synthèses naturelles et les multiples transformations qui s'effectuent dans la cellule vivante, tant DANS le règne animal que dans le règne végétal. Des réactions chimiques très complexes s'y effectuent sans l'aide des températures ou de pressions élevées auxquelles nous avons recours à la technique habituelle. Elles sont provoquées par des catalyseurs biochimiques (enzymes par exemple) qui sont d'une importance remarquable.

#### *Caractères de l'action catalytique.*

1) Une masse très petite de catalyseur peut, en général, transformer des quantités considérables de produits réagissants. 2) Le catalyseur, qui se retrouve inaltéré à la fin de la réaction, n'apporte aucune énergie au système, il ne peut donc accélérer qu'une réaction qui se fait lentement ou qui a tendance à s'effectuer, c'est-à-dire qui est prévue par la thermodynamique. Par exemple, la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène, qui ne se produit pas à la température ordinaire, s'effectue avec explosion en présence de minime de platine.

Un système en équilibre chimique n'est pas modifié par l'addition de catalyseurs. Par suite, dans le cas d'une réaction réversible, le catalyseur accélère les réactions directes et inverses dans la même proportion.

#### *Sélectivité.*

Dans certains cas, lorsque plusieurs réactions sont possibles, le catalyseur peut avoir une action sélective en orientant la transformation dans une voie bien déterminée. Par exemple, en faisant passer des vapeurs d'alcool à 300° sur de l'alumine, on obtient de l'éthylène (déshydratation), tandis qu'il en forme de l'aldéhyde (déshydrogénation) si l'on emploie du cuivre comme catalyseur.

#### *Variété des catalyseurs.*

Les catalyseurs peuvent être des corps de toutes les catégories, sous des formes très variées:

Des ions: les ions  $H^+$  catalysent l'estérification et les réactions d'hydrolyse: transformation de l'amidon en glucose, hydrolyse des esters, etc.; ces dernières sont également accélérées par les ions  $OH^-$ .

Des métaux: l'activité est fonction du degré de division (action de surface), on emploie beaucoup le platine (mousse ou loir de platine) dans les réactions d'oxydation et de réduction. Le nickel réduit (réduction de l'oxyde obtenu par voie humide, lécomposition du formiate), le nickel de Raney (action de la soude sur un alliage NiAl: il y a dissolution de Al) sont utilisés en chimie organique comme catalyseurs d'hydrogénation.

Des oxydes, des sels: par exemple:  $Al_2O_3$  (déshydratations),  $ZnO$  (hydrolyse des corps gras), sels de manganèse (oxydations), chlorures de zinc et d'aluminium, etc. La catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et les réactifs appartiennent à la même phase, si elle se produit aux interfaces des phases, elle est dite hétérogène, dans ce dernier cas elle est également appelée catalyse de soi lai e on de contact.

*Biocatalyseurs.* — Les innombrables réactions chimiques qui s'effectuent dans les organismes vivants, qu'il s'agisse de synthèses, surtout remarquables dans le règne végétal, ou de dégradations, s'effectuent sous l'influence de catalyseurs biochimiques doués d'une activité et d'une spécificité remarquables.

Parmi ces biocatalyseurs on range en premier lieu les enzymes élaborés par des cellules spéciales dans l'organisme qui les utilise: sécrétions des levures, sues des glandes, etc.

En plus d'une grande activité, ils sont doués d'une spécificité que l'on ne retrouve chez aucun catalyseur artificiel.

Chacun d'eux n'agit que sur un corps bien défini ou sur un groupe de corps présentant entre eux des analogies étroites de configuration chimique: deux inverses optiques mis en présence d'un enzyme approprié sont transformés avec des vitesses très différentes.

Un enzyme donné ne catalyse qu'une réaction déterminée, aussi on les

désigne au moyen d'un mot qui rappelle leur action sélective, par exemple, les amylases, les lipases, les protéinases sont des enzymes qui hydrolysent respectivement les matières amylacées, les corps gras et les protéines.

Ces qualités sont mises à profit industrielles pour réaliser des réactions différentes à partir d'un même produit. C'est ainsi qu'en partant du glucose on peut, au moyen de ferments appropriés, obtenir à volonté de l'alcool, de l'acide lactique, de l'acide butyrique ou de l'acide citrique.

L'étude analytique des enzymes montre qu'ils sont en général constitués par un support colloïdal de nature protéique qui porte le nom d'apoenzyme et d'une fraction de faible masse moléculaire, appelée coenzyme qui détermine la spécificité de l'action catalytique. Le coenzyme ou cofacteur renferme souvent un ion métallique:  $Mn^{++}$  dans les oxydases,  $Ca^{++}$  dans les enzymes coagulants, Fe dans l'hémoglobine etc.

Les vitamines et les hormones jouent également un rôle catalytique dans les phénomènes vitaux, car elles interviennent en faible proportion et leur absence entraîne toujours des troubles plus ou moins graves. Ce sont des composés organiques bien définis et un grand nombre ont pu être isolés à l'état pur.

Le mécanisme de leur action dans les phénomènes vitaux est beaucoup plus complexe que dans le cas des diastases.

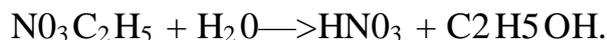
Les vitamines ne sont que très rarement élaborées par l'organisme qui les utilise et sont fournies par les aliments. Pour cette raison on les désigne aussi sous le nom de catalyseurs oxygènes.

Les hormones sont sécrétées par les glandes endocrines (catalyseurs endogènes) et agissent à distance pour régulariser et coordonner le fonctionnement d'organes déterminés.

#### *Autocatalyse.*

On dit qu'il y a autocatalyse lorsque l'un des corps du système catalyse la réaction qui lui donne naissance. Par exemple, l'ion manganèse qui apparaît dans l'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate de potassium

provoque une autocatalyse. Il y a également autocatalyse par les ions H de  $\text{HNO}_3$  dans l'hydrolyse des esters nitriques:



Etudiée à température constante, une réaction autocatalysée présente une vitesse qui croît en fonction du temps, passe par un maximum et décroît ensuite normalement. La courbe de réaction, donnant le nombre de molécules transformées en fonction du temps, présente un point d'inflexion correspondant à la valeur maximale de la vitesse.

## LES ETATS PHYSIQUES DE LA MATIERE

Du point de vue pratique, les corps se présentent à nous sous 3 états types suivant la résistance qu'ils offrent à la déformation:

les solides, qui ont une forme et un volume propres et dont la fragmentation demande un travail plus ou moins considérable;

les liquides, qui ont un volume propre et une forme variable à volonté;

les gaz, qui n'ont ni forme, ni volume propre et tendent à occuper tout l'espace qui leur est offert.

En examinant les choses d'un peu plus près, on s'aperçoit que le volume des solides et des liquides est, lui aussi, susceptible de variations, mais à un degré bien moindre que celui des gaz; de même la forme d'un corps solide peut se modifier. Ces différentes considérations permettent de diviser les corps en deux groupes: les fluides (liquides et gaz) facilement déformables et les solides peu déformables.

Remarquons, tout d'abord, qu'il existe tous les états intermédiaires possibles entre l'état liquide et l'état solide ainsi définis (substances semi-fluides, pâteuses, molles, etc), et on peut être très embarrassé pour assigner à un

corps l'un ou l'autre de ces deux états.

Pour classer d'une façon rationnelle tous les corps, on est amené à considérer deux états principaux: l'état cristallin et l'état amorphe.

*Etat cristallin et état amorphe.*

Les corps à l'état cristallin se présentent sous forme de cristaux qui sont des solides polyédriques constitués par de la matière homogène. Ils sont très abondamment répandus dans la nature, et on peut les obtenir facilement par solidification d'un liquide, par condensation d'une vapeur (avec les corps sublimables), par dissolution dans un solvant et refroidissement ou évaporation de la solution. Ils sont d'autant plus gros que leur formation est plus lente.

Dans l'état amorphe, on trouve les fluides, qui comprennent les liquides et les gaz. et les corps amorphes rigides, plus ou moins durs qui sont dits à l'état vitreux (silex, verre, résines, etc).

Les solides cristallins présentent, en général, un phénomène de fusion franche; il existe, sous une pression donnée, une température fixe de changement d'état.

Un solide vitreux, au contraire, subit ce que l'on appelle la fusion pâteuse: il se fluidifie progressivement lorsqu'on élève sa température et il est impossible de préciser une température de changement d'état. Il y a continuité physique entre les divers états amorphes: un solide est un liquide dont la viscosité est très grande.

Beaucoup de corps cristallisés peuvent prendre l'état vitreux et y être maintenus plus ou moins longtemps: il suffit de les fondre et de les refroidir rapidement jusqu'à une température convenable. Cet état vitreux est instable et tend à se transformer en l'état cristallin.

Le verre ordinaire, stable à la température ordinaire, perd sa transparence, devient "porcelanique", en raison de sa cristallisation, lorsqu'on le maintient à 700° (dévitrification).

*Isotropie et anisotropie.*

Considérons des propriétés physiques ou mécaniques comme la dilatation, la conductibilité thermique, la conductibilité électrique, la vitesse de la lumière, etc.: elles sont mesurées et définies dans une direction donnée. On peut les représenter par un vecteur ayant la direction envisagée et une longueur proportionnelle au nombre qui les mesure. D'où le nom de propriétés vectorielles.

Dans l'état amorphe, toute propriété vectorielle a une valeur indépendante de la direction: on dit que le milieu est isotrope.

Dans l'état cristallin, au contraire, les propriétés vectorielles varient, en général, suivant la direction envisagée: le milieu est anisotrope.

*Loi de constance des angles dans les cristaux.*

Les cristaux se présentent sous forme de solides limités par des faces planes. Lorsqu'un cristal se développe dans un liquide, on constate que chaque face garde une orientation constante: les particules de matière qui viennent accroître ce cristal se déposent en couches d'épaisseur uniforme sous forme stratifiée.

Si nous réalisons le parallélisme des cristaux, obtenus avec une même substance, en utilisant leur anisotropie, par exemple au moyen de leurs axes optiques, nous obtenons en même temps le parallélisme des faces.

Ce fait s'exprime par la loi de constance des angles (Romé de l'Isle). L'angle dièdre de deux faces définies du cristal est constant pour une même variété.

La forme d'un cristal est définie non par les positions absolues des faces, mais par leur orientation. Leur développement est plus ou moins grand, certaines peuvent manquer et d'autres apparaître par troncature, mais il est toujours possible, ne serait-ce que par clivage, de retrouver l'angle dièdre caractéristique.

## **MELANGES. NOTION DE PHASE**

*Complexité des produits naturels.*

Les produits que nous offre la nature sont, pour la plupart, constitués par

des mélanges qui peuvent être d'une grande complexité.

Dans le règne minéral, un petit nombre de corps se rencontrent cependant à l'état pur; ce sont ceux qui peuvent se séparer des impuretés qui les accompagnent en passant à l'état cristallisé. Par exemple, le diamant incolore est constitué par du carbone pur; on trouve de même de l'or pur à l'état natif.

Dans l'immense majorité des cas, les corps naturels ont des propriétés qui diffèrent suivant leur origine et, dans certains cas, d'un échantillon à un autre, quelles que soient les précautions prises pour les prélever dans des conditions identiques.

Il en est de même pour la plupart des produits obtenus au laboratoire ou à l'usine. Ils sont mélangés à des proportions variables des corps ayant servi à leur préparation (la transformation n'est pas totale) et souvent, en chimie organique, en particulier, ils sont accompagnés de produits secondaires qui prennent naissance à leurs dépens.

#### *Différents types de mélanges. Phases.*

Lorsque la substance apparaît, soit à l'oeil nu, soit en l'examinant à la loupe ou au microscope, comme constituée par plusieurs parties juxtaposées ayant des propriétés différentes, elle constitue un mélange hétérogène. Par exemple, le granit est un mélange de trois constituants bien apparents: quartz, mica et feldspath; le lait apparaît au microscope comme constitué par un liquide aqueux tenant en suspension des globules de matière grasse.

Un mélange est dit homogène lorsqu'il est impossible d'y discerner plusieurs constituants et qu'une masse quelconque possède en tous ses points les mêmes propriétés.

L'homogénéité est relative à nos moyens d'observation. Nous verrons que, dans les mélanges gazeux et dans les solutions diluées, en l'absence de réaction chimique, les molécules des divers constituants coexistent sans modification fondamentale, ce qui implique une hétérogénéité essentielle.

Les mélanges homogènes les plus faciles à obtenir sont les mélanges fluides.

Les gaz ne donnent entre eux que des mélanges homogènes.

Les verres sont considérés comme des mélanges homogènes liquides dont la viscosité est très grande.

Les solides ne donnent que rarement entre eux des mélanges homogènes. Le phénomène s'observe dans l'état cristallin, entre des produits isomorphes.

On appelle phase chacune des différentes parties homogènes d'un système, qu'il s'agisse d'un mélange proprement dit ou de différents états d'un corps pur. C'est ainsi que d'eau, à son point triple, constitue un système hétérogène en équilibre comportant 3 phases: glace, eau liquide, vapeur d'eau. Dans le cas des solides, on groupe en une phase unique les différentes parties dont les propriétés sont identiques; par exemple, dans le granit nous distinguons trois phases: quartz, mica et feldspath.

## **ANALYSE IMMEDIATE**

*But et caractère de l'analyse immédiate.*

L'analyse immédiate est l'opération préliminaire à toute étude chimique; elle a pour but de fractionner un mélange jusqu'à l'obtention à l'état pur des différents corps qu'il le constituent. On dispose, pour cela, d'un certain nombre de méthodes parmi lesquelles il faudra faire un choix, suivant l'état physique de la substance et la nature du mélange.

Lorsqu'il s'agit d'un mélange hétérogène, la séparation des phases entre elles ne présente aucune difficulté particulière et se résout, le plus souvent, par des procédés mécaniques.

Pour séparer les constituants d'un mélange homogène on éprouve souvent des difficultés sérieuses, surtout en chimie organique, où se rencontrent des mélanges complexes renfermant des corps ayant des propriétés très voisines. Les différentes méthodes dont on dispose peuvent être d'une efficacité très variable suivant les cas, et il est souvent nécessaire d'en essayer plusieurs avant d'obtenir

un résultat intéressant. On suit les progrès du fractionnement en étudiant, dans les différentes fractions obtenues, la variation d'une propriété physique convenablement choisie (densité, indice de réfraction, température d'ébullition, point de fusion, ou pouvoir rotatoire, lorsqu'il s'agit d'une substance comme le glucose ayant la propriété d'agir sur la lumière polarisée, etc). Sur les fractions obtenues, on recommence les traitements jusqu'à ce que la propriété étudiée ne varie plus.

Dans certains cas, on aboutit à des mélanges sur lesquels les procédés physiques usuels ne sont d'aucune efficacité; il est alors commode d'utiliser des procédés chimiques. Ceux-ci consistent à faire passer l'un des constituants, par l'action d'un réactif approprié, sous forme d'une combinaison se séparant du mélange et à partir de laquelle on pourra facilement régénérer le constituant intéressant. On fait une application courante de ces procédés dans l'analyse des gaz et dans la séparation des isomères en chimie organique.

## **CORPS PURS. ELEMENTS**

*Corps purs.* — Une substance est considérée comme un corps pur lorsque ses différentes propriétés ne subissent aucune variation si on la soumet aux divers traitements de l'analyse immédiate.

Son individualité se manifeste par l'ensemble de ses propriétés: physiques, chimiques et biologiques.

Les propriétés physiques les plus caractéristiques sont:

L'état physique: gaz, liquide ou solide (dans ce dernier cas le corps peut s'obtenir, en général, à l'état cristallisé et se présentera sous une ou plusieurs formes cristallines bien définies). Les températures de changement d'état: point de fusion et point d'ébullition sous une pression donnée sont des constantes physiques du corps pur.

Les propriétés mécaniques: densité, viscosité et tension superficielle pour

les liquides, dureté pour les solides, etc.

Les propriétés optiques et électromagnétiques: indice de réfraction, pouvoir rotatoire (avec les corps actifs sur la lumière polarisée); spectres d'émission, d'absorption, de diffusion moléculaire, susceptibilité magnétique et constante diélectrique, etc).

Le degré de pureté d'un corps est fonction de la plus ou moins grande perfection des moyens employés pour l'isoler et de la précision des déterminations expérimentales effectuées au cours de l'étude de ses propriétés. C'est pour cette raison que l'histoire de la chimie nous fournit de nombreux exemples de corps qui, pendant longtemps, ont été considérés comme purs alors qu'il s'agissait, en réalité, de mélanges qui ont pu être fractionnés par la mise en oeuvre de techniques plus perfectionnées.

La notion de corps pur a encore été modifiée depuis le début du XXe siècle, à la suite de la découverte des isotopes. On s'est aperçu qu'un grand nombre de corps réputés purs étaient constitués par des mélanges de produits ayant les mêmes propriétés chimiques et ne différant que par les propriétés liées à la masse et par leurs propriétés radioactives. C'est ainsi que l'eau pure, obtenue par distillation d'une eau naturelle, renferme une faible proportion (1/6000 environ) d'eau lourde, dérivant d'un isotope de l'hydrogène de masse atomique double de celle de l'hydrogène ordinaire.

*Corps simples et corps composés.* — Les espèces chimiques définies se divisent en deux catégories: les combinaisons ou corps composés et les corps simples.

Les corps composés sont susceptibles de donner des mélanges et d'être fractionnés sous l'action de certains facteurs physiques (chaleur, électricité, radiations lumineuses) ou par des réactions chimiques. Ils donnent en dernière analyse des corps simples.

Ainsi, en électrolysant l'eau ou en la chauffant vers 1500°, on obtient deux gaz, l'hydrogène et l'oxygène qui, tous les deux, sont des corps simples résistant à toutes les tentatives de décomposition envisagées ci-dessus.

L'expérience montre que, dans une espèce chimique composée, on trouve toujours les mêmes proportions des mêmes corps simples. Ainsi 18,016 g d'eau donnent toujours 2,016 g d'hydrogène et 16 g d'oxygène.

C'est cette invariabilité de composition qui explique l'individualité de l'espèce chimique et constitue la différence fondamentale existant entre une combinaison et un mélange homogène.

### *Éléments.*

La notion de corps simple est essentiellement expérimentale: elle se rapporte à une substance qui se présente à nous avec des caractères physiques, organoleptiques et chimiques qui permettent de l'identifier facilement. Ces caractères disparaissent lorsque le corps simple se trouve engagé dans une combinaison et il faut faire appel à la notion d'élément chimique pour représenter le principe matériel commun au corps simple et à ses combinaisons. Ainsi l'eau, le gaz carbonique, l'oxyde de cuivre, combinaisons obtenues par action de l'oxygène sur l'hydrogène, le carbone et le cuivre ne rappellent en rien l'oxygène. Cependant, nous pouvons, non seulement libérer l'oxygène ainsi combiné et le recueillir sous forme du gaz que nous connaissons, mais encore le faire passer d'une de ces combinaisons dans une autre.

Par exemple, en traitant l'oxyde de cuivre par d'hydrogène, nous obtenons de l'eau tandis qu'il y a libération du métal cuivre.

Le principe matériel commun au gaz oxygène et à ses combinaisons est l'élément oxygène.

L'élément est un invariant caractéristique de chaque corps simple et qui se transmet d'une espèce chimique dans une autre au cours des réactions chimiques.

Corps simples et corps composés diffèrent donc essentiellement par le fait que les premiers sont constitués par un seul élément, tandis que les seconds résultent de la combinaison d'éléments différents.

L'élément, qui représente le corps simple considéré à l'état atomique, possède un certain nombre de propriétés spécifiques: ce sont des propriétés

strictement atomiques qui se retrouvent dans tous ses dérivés quelles que soient les associations cristallines ou moléculaires auxquelles il participe.

Les principaux caractères qui définissent un élément sont: son numéro atomique, sa masse atomique, son spectre d'émission, son spectre de rayons X et ses propriétés radioactives.

### *Allotropie*

Certains éléments, lorsqu'ils se manifestent à l'état libre sous forme de corps simples, peuvent se présenter, suivant les conditions, sous des états plus ou moins condensés, amorphes ou cristallins, dont les propriétés physiques et biologiques peuvent être très différentes.

On donne le nom de variétés allotropiques aux différents corps simples qui peuvent ainsi correspondre à un même élément. Exemples: le diamant, le graphite et le carbone amorphe sont les 3 variétés allotropiques du carbone: pour le phosphore, on connaît plusieurs variétés allotropiques dont les deux principales sont le phosphore blanc et le phosphore rouge.

Les différentes variétés allotropiques d'un même élément présentent des propriétés chimiques analogues, mais leur aptitude à réagir est grandement influencée par leur état moléculaire ou cristallin. Ainsi, le phosphore blanc s'enflamme spontanément à l'air tandis que le phosphore rouge se conserve sans altération à la température ordinaire.

*Réactions chimiques.* — On appelle réaction chimique tout phénomène qui, dans un système de corps, provoque l'apparition d'espèces chimiques nouvelles ou modifie les proportions des espèces chimiques existant initialement.

La décomposition d'une combinaison est une réaction au cours de laquelle une espèce chimique se transforme en un mélange de plusieurs autres: décomposition de l'eau par le courant électrique, décomposition du chlorate de potassium sous l'action de la chaleur avec formation d'oxygène et de chlorure de potassium, etc.

Lorsque les espèces chimiques qui prennent naissance dans une réaction

de décomposition sont susceptibles de se recombinaer dans les mêmes conditions pour donner le produit initial, on dit qu'il s'agit d'une dissociation. L'eau se dissocie au-dessus de 1000° en hydrogène et oxygène, le carbonate de calcium, chauffé au-dessus de 500°, se dissocie en chaux (oxyde de calcium) et gaz carbonique.

Dès qu'un corps composé commence à se dissocier ou à se transformer en une autre espèce chimique lorsqu'on élève progressivement sa température ou que l'on modifie la pression à laquelle il est soumis, on dit qu'il est sorti de son domaine de pureté.

La synthèse est une réaction qui consiste à édifier un composé à partir de corps simples.

#### *Analyse élémentaire.*

L'analyse élémentaire a pour but de déterminer la composition d'une espèce chimique composée. Elle comprend l'ensemble des opérations permettant d'identifier les éléments qui entrent dans sa constitution (analyse qualitative) et de doser ces éléments, afin de déterminer leurs proportions pondérales (analyse quantitative).

## **CLASSIFICATION DES ÉLÉMENTS**

Ce n'est qu'au XIXe siècle, après que se soit imposée la notion d'élément, clairement définie par Lavoisier à la fin du siècle précédent, que l'on voit apparaître les premières tentatives de classification des corps simples.

La distinction entre métalloïdes et métaux est due à Thénard (1813), mais il semble que le premier à avoir discerné des analogies véritables soit le chimiste allemand Dobereiner qui nota en 1817 que le strontium donnait des combinaisons semblables à celles du calcium et du baryum et montra quelques années plus tard, l'existence de deux autres "triades" d'éléments analogues: chlore, brome et iode puis lithium, sodium et potassium.

D'autres chimistes montrèrent ensuite que les éléments pouvaient être

groupés en familles comportant un nombre variable d'éléments semblables. Aussi dès 1854 on avait établi l'existence des familles suivantes:

- 1) le fluor, le chlore, le brome et l'iode;
- 2) l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure;
- 3) l'azote, le phosphore, l'arsenic;
- 4) le carbone et le silicium.

Les métaux, plus nombreux et de propriétés très variées, furent plus difficiles à classer. Parmi toutes les classifications possibles, une seule est valable, c'est celle qui découle du tableau de la classification périodique des éléments. Fondée initialement sur des considérations chimiques, la classification périodique repose sur des bases naturelles, car elle découle de la structure électronique des éléments.

## **CONSTITUTION DES ATOMES. ISOTOPES**

L'atome, particule élémentaire de matière caractéristique d'un élément, a, lui aussi, une structure discontinue.

Il est en effet, impossible d'expliquer la diversité et, en même temps, la périodicité des propriétés des éléments, sans admettre une organisation interne des atomes qui fait de ceux-ci des édifices élémentaires dans lesquels se trouvent associés un certain nombre de constituants fondamentaux.

*Noyau positif et électrons.*

L'atome est constitué par un noyau, chargé positivement, entouré d'un

nuage électronique. Un atome qui a pour numéro atomique  $Z$  possède une atmosphère électronique constituée par  $Z$  électrons.

L'électron est la particule élémentaire d'électricité. C'est en quelque sorte l'atome d'électricité. Il en existe deux sortes: l'électron proprement dit qui est négatif (négaton) et l'électron positif (positon).

L'atome formant un tout électriquement neutre, la charge positive du noyau est égale, en valeur absolue, à la somme des charges portées par les électrons planétaires. Si l'atome est à  $Z$  électrons, son noyau a une charge positive égale à  $+Ze$ .

$Z$  représente le numéro atomique ou nombre atomique de l'élément, c'est lui qui en détermine les propriétés spécifiques et nous avons vu qu'il était la base de la classification périodique. Il se détermine par l'étude des spectres des rayons  $X$  émis par les éléments (loi de Moseley:  $V_v = a(Z-b)$ ).

On peut l'atteindre également par la mesure de la charge du noyau ( $+Ze$ ). Cette mesure a été effectuée, pour certains éléments, par Rutherford et ses élèves: la méthode repose sur l'étude des déviations que subissent les particules  $\alpha$  (émises par les corps radio-actifs) en passant à travers les corps envisagés..

Cette méthode permet également de déterminer le diamètre <sup>1</sup> du noyau. Les plus petites valeurs trouvées sont de l'ordre de  $10^{-12}$  cm. Les dimensions de l'atome lui-même se déduisent de l'étude de la compressibilité des gaz aux hautes pressions. On trouve pour le diamètre des valeurs de l'ordre de  $10^{-8}$  cm. Le noyau est donc très petit par rapport à l'atome lui-même qui a un diamètre 10 000 à 100 000 fois plus grand (dans le système solaire, l'orbite de Neptune ne vaut que 7000 diamètres solaires).

## LE NOYAU ATOMIQUE. ISOTOPES

Les théories sur la structure du noyau atomique ont pu s'édifier sur des bases solides depuis la découverte de la radioactivité et des phénomènes de transmutation artificielle. L'étude de ces questions est du domaine de la

physique et nous n'envisagerons ici que les notions élémentaires permettant de comprendre le phénomène d'isotopie.

*Les constituants du noyau atomique.*

Les phénomènes de transmutation des éléments, qui provoquent une modification de la constitution de leur noyau atomique, permettent d'identifier 4 constituants élémentaires: le proton ( $H^+$ ), particule matérielle portant une charge positive égale à la charge élémentaire de l'électron: c'est le noyau de l'atome d'hydrogène; le neutron ( $Nn$ ), grain matériel ayant une masse voisine de celle du proton, mais sans charge électrique; l'électron négatif ou négaton et l'électron positif ou positon.

*Autres particules élémentaires.*

En plus des précédentes on trouve d'autres particules élémentaires dans les noyaux des atomes et dans les rayons cosmiques. Ce sont:

L'hélium ou particule  $\alpha$ , constitué par le noyau de l'atome d'hélium (union de 2 protons et de 2 neutrons). Sa masse relative est donc voisine de 4 et sa charge est  $+2e$ .

Le deuton, noyau du deutérium (hydrogène lourd), résultant de l'union d'un proton et d'un neutron ( $m \approx 2$ , charge  $+e$ ).

Le trion, noyau du tritium (hydrogène très lourd), constitué par l'union d'un proton et de 2 neutrons ( $m \approx 3$ , charge  $+e$ ).

Le méson, particule négative qui existe dans les rayons cosmiques et les noyaux des atomes. On l'appelle également électron lourd; il a la charge de l'électron ordinaire mais possède une masse environ 200 fois plus grande.

*Structure des noyaux.*

On admet que les noyaux des divers atomes sont formés par l'association de protons et de neutrons.

Soit un atome de numéro atomique  $Z$ , il contiendra un noyau qui renfermera nécessairement  $Z$  protons dont la charge  $+Ze$  neutralisera la charge négative des  $Z$  électrons planétaires. Le nombre total de nucléons (protons + neutrons) sera  $A$ , nombre entier très voisin de la masse atomique de l'élément;

aux  $Z$  protons seront donc associés  $N$  neutrons, afin que l'on ait la relation:

$$A = Z + N$$

Un élément est caractérisé par deux nombres entiers: son nombre de masse  $A$  et son numéro atomique  $Z$ . On prend comme nombre de masse le nombre entier le plus voisin de la masse atomique.

Pour l'oxygène, par exemple, nous avons  $A=16$ ,  $Z = 8$ , le noyau de son atome renferme 8 protons unis à 8 neutrons. Pour représenter le noyau atomique d'un élément, on prend son symbole chimique que l'on fait précéder de deux nombres caractéristiques: en bas, le numéro atomique, en haut, le nombre de masse: pour celui de l'oxygène, on a  ${}^8_{16}\text{O}$ .

### *Isotopes.*

On appelle isotopes des éléments ayant le même numéro atomique mais des masses atomiques différentes. Ils possèdent donc dans leur atome le même nombre d'électrons planétaires, figurent dans la même case du tableau périodique (d'où leur nom) et possèdent les mêmes propriétés chimiques.

Ils diffèrent par la constitution de leurs noyaux atomiques qui, pour un même nombre de protons, renferment des nombres différents de neutrons.

S'appuyant sur une hypothèse plus ancienne de Proust, physicien Thomson supposa que tous les corps à masse atomique fractionnaire étaient des mélanges d'isotopes ayant chacun des masses atomiques très voisines de nombres entiers. Il vérifia lui-même ce fait dans le cas du néon en étudiant les déviations subies par les rayons positifs, obtenus avec ce gaz, lorsqu'on les soumet à Faction simultanée d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Cette méthode, qui permet de déterminer le rapport  $e/m$  des ions positifs, lui montra que le néon, de masse atomique 20,18, était constitué par au moins deux isotopes de masses atomiques 20 et 22.

Sa méthode, perfectionnée par Aston, devint la spectrographie de masse qui a permis de découvrir l'existence d'un grand nombre d'isotopes et de déterminer leur masse atomique..

Les isotopes dans la nature.

La plupart des corps simples' apparaissent comme des mélanges de plusieurs isotopes. Pour certains, le nombre des isotopes est élevé: 8 pour le plomb, 9 pour le xénon, 10 pour l'étain. Les proportions relatives des, isotopes sont très variables dans les diverses pléiades naturelles.

D'une façon générale, la répartition des isotopes dans une pléiade naturelle est fixe et l'on retrouve toujours la même masse atomique, pour un même élément, quelles que soient son origine et la matière première utilisée.

Il y a cependant une exception pour le plomb dont certains isotopes représentent le terme final de la désintégration des corps radioactifs naturels.

#### *Séparation des isotopes.*

Les isotopes d'une même pléiade ne diffèrent que par les propriétés liées à la structure du noyau et, en particulier, par celles qui sont en relation avec la masse atomique. Ce sont ces dernières qui sont seules utilisables pour la séparation des isotopes constituant un corps simple naturel.

Si l'on en excepte l'hydrogène, dont les deux isotopes principaux présentent entre eux des différences très nettes dues au fait que leurs masses atomiques sont entre elles dans le rapport de 1 à 2, les propriétés physiques utilisables sont très voisines et la séparation totale de quantités importantes des différents isotopes est très difficile.

Seule, la spectrographie de masse a permis une séparation complète des isotopes de certains éléments (métaux alcalins). Avec des appareils perfectionnés et d'une grande puissance, on peut arriver à isoler à l'état pur quelques milligrammes des divers isotopes.

#### *Radioactivité, réactions nucléaires.*

Le noyau atomique, s'il n'intervient pas dans les réactions chimiques habituelles, est susceptible de subir diverses transformations qui se manifestent dans les phénomènes de radioactivité naturelle, les transmutations et les fissions atomiques.

#### *Radioactivité naturelle.*

La radioactivité fut découverte en 1896 par Becquerel qui avait constaté

que certains minerais d'uranium émettaient des radiations qui voilaient les plaques photographiques. L'étude de ce phénomène entreprise par Pierre et Marie Curie aboutit en 1898 à la découverte du radium, élément de la famille des alcalinoterreux, beaucoup plus radioactif que l'uranium.

La radioactivité naturelle résulte de l'instabilité des noyaux atomiques de certains éléments qui se désintègrent spontanément en émettant des radiations.

Dans les radiations émises, on met facilement en évidence trois sortes de rayons:

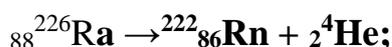
— les rayons alpha, constitués par des hélions ou noyaux d'hélium  $\text{He}^\wedge$  (union de deux protons et de deux neutrons) qui, lorsqu'ils ont perdu leur vitesse, captent deux électrons pour donner le gaz hélium;

— les rayons bêta, qui sont analogues aux rayons cathodiques et sont constitués par des électrons animés d'une grande vitesse;

— les rayons gamma, qui sont des rayons X très pénétrants, de faible longueur d'onde.

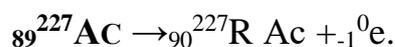
La désintégration peut avoir lieu suivant deux processus différents:

a) la radioactivité  $\alpha$  qui consiste en l'émission des rayons  $\alpha$ , c'est-à-dire l'expulsion d'hélions. Le noyau initial a donc perdu 2 neutrons et 2 protons, sa masse diminue de 4 unités, et son nombre atomique de 2. Il y a donc apparition d'un nouvel élément de nature chimique différente. A ce type de réaction nucléaire appartient la désintégration du radium 226 (le plus important des isotopes existant dans la pechblende) qui engendre le radon, gaz de la famille des gaz rares dont le nombre de masse est 222. Le nombre atomique qui était 88 pour Ra prend la valeur 86 (gain de 2 places dans le tableau de la classification périodique). On représente cette réaction par l'équation:



b) la radioactivité  $\beta$  qui se traduit par une libération d'électrons rapides sans perte de matière. Elle résulte de la transformation d'un neutron du noyau en un proton avec création d'un électron qui est expulsé.

Le noyau du nouvel élément a conservé la masse du noyau initial, mais renferme un proton de plus et par conséquent rétrograde d'une place dans le tableau de la classification périodique. Ainsi l'actinium est radioactif et se transforme en radioactinium suivant la réaction nucléaire:



Pour les deux types de réactions, l'émission des rayons  $\alpha$  ou  $\beta$  s'accompagne souvent de rayons  $\gamma$  qui sont de nature électromagnétique et viennent compliquer le phénomène.

La désintégration d'un élément radioactif ne donne pas nécessairement un élément stable. En général le noil se forme une famille radioactive qui aboutit à un élément stable. Les principaux éléments radioactifs existant dans la nature sont ainsi répartis en trois familles dont les chefs de file sont le thorium, l'uranium et l'actinium, et dont les filiations aboutissent à trois isotopes du plomb (thorioplomb, radioplomb et actionplomb) dont les nombres de masse sont respectivement 208, 206, et 207.

Période des éléments radioactifs.

Chaque élément radioactif est caractérisé par sa période  $T$ ; c'est le temps nécessaire pour que 50% de ses atomes aient disparu. Cette période est très variable; elle est très longue pour les éléments de tête des familles radioactives ( $1,4 \cdot 10^{10}$  ans pour le thorium), elle est très faible pour certains éléments intermédiaires ( $3 \cdot 10^{-7}$  s pour le thorium C').

*Radioactivité artificielle.*

La décomposition du noyau d'un atome stable peut être provoquée artificiellement en le percutant par diverses particules: hélions, protons, deutons (ou noy aux d'hydrogène lourd) ou neutrons.

La première méthode, qui fut imaginée par Rutherford en 1919, consistait à bombarder le corps à transformer avec des rayons  $\alpha$  émis par une substance radioactive naturelle. Le noyau de certains atomes peut ainsi capter la particule  $\alpha$  (hélium) en expulsant une autre particule: proton ou neutron. L'élément nouveau qui apparaît est radioactif, c'est un radioisotope. On réalise ainsi des

transmutations ou réactions nucléaires qui sont désignées respectivement par les symboles (a, p) et (a, n), la première lettre représente la particule captée, la seconde la particule expulsée.

Actuellement on utilise surtout, pour provoquer les réactions nucléaires, les bombardements par noyaux légers et les bombardements par neutrons. Dans le premier cas, on se sert de puissants accélérateurs tels que le cyclotron qui communiquent aux protons, deutons ou hélions, des vitesses considérables. La deuxième méthode utilise les neutrons fournis par la pile atomique.

Grâce à ces techniques un grand nombre de nouveaux atomes, isotopes d'éléments déjà connus ou éléments encore inconnus, ont été ainsi obtenus. Quelques-uns sont stables mais la plupart sont radioactifs. Ils peuvent alors présenter, outre la radioactivité et exceptionnellement la radioactivité  $\alpha$ , plusieurs phénomènes nouveaux dont les plus remarquables sont:

La radioactivité  $\beta$  positive qui consiste dans l'émission d'électrons positifs ou positons.

La fission nucléaire qui résulte d'une rupture de noyau avec formation de deux nouveaux noyaux de masse comparable;

elle se produit par action des neutrons lents sur l'uranium 235 et sur le plutonium.

Le phénomène a été particulièrement étudié dans le cas de l'uranium 235. Après capture d'un neutron, le noyau de cet élément donne l'uranium 236 qui est instable. Le nouveau noyau se scinde immédiatement en deux parties avec un dégagement d'énergie considérable ( $4,6 \cdot 10^9$  kcal par atomegramme d'uranium). Les deux nouveaux noyaux produits par la fission ne sont pas les mêmes pour tous les atomes d'uranium, ils ont des numéros atomiques compris entre 35 et 43 d'une part, et 49 et 57 d'autre part. Mais il y a en moyenne émission de 3 neutrons par atome subissant la fission, d'où la possibilité d'une réaction en chaîne (chaque neutron pouvant à son tour provoquer une nouvelle fission). On peut contrôler cette réaction en absorbant une partie des neutrons produits et on

réalise ainsi une pile atomique. En favorisant au contraire cette réaction en chaîne, on obtient la bombe atomique.

*Intérêt pratique des isotopes, indicateurs radioactifs.*

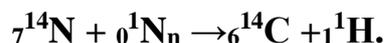
En plus de leur intérêt au point de vue physique, les isotopes présentent une utilité pratique dans le domaine de la chimie et de la biologie.

Pour cet usage, on prépare des molécules marquées en remplaçant dans une espèce chimique l'un ou plusieurs des éléments par un isotope convenablement choisi dont on pourra suivre le comportement au cours d'un phénomène chimique ou biologique. C'est ainsi qu'on a pu élucider le mécanisme de l'estérification des alcools par les acides organiques en utilisant un alcool renfermant  $^{18}\text{O}$  à la place de l'oxygène ordinaire.

Mais, réduite à l'utilisation des isotopes naturels, cette méthode est d'un emploi limité du fait qu'il est très difficile de distinguer entre eux deux isotopes. Elle a acquis une importance très grande depuis quelques années grâce à l'utilisation des radioéléments obtenus artificiellement dans de bonnes conditions par mise en oeuvre des réactions nucléaires.

Pour réaliser ces réactions, on utilise les méthodes indiquées dans le paragraphe précédent et qui consistent à soumettre les atomes d'un corps simple donné à des bombardements par des noyaux légers: protons, deutons (noyau  $^2\text{H}$ ), particule  $\alpha$  (noyau d'hélium), ou par des neutrons.

La deuxième méthode qui est la plus avantageuse utilise les neutrons fournis par les piles atomiques. Par exemple, on obtient le carbone radioactif  $^{14}\text{C}$  en soumettant à l'action des neutrons une substance qui renferme de l'azote:



Ces radioisotopes se distinguent des éléments normaux par toutes les propriétés qui s'attachent à l'existence du rayonnement qu'ils émettent. Le rayonnement est très facilement décelable, soit à l'aide d'appareils simples et très sensibles du type du compteur Geiger-Müller, soit à l'aide de plaques photographiques; d'autre part, les caractéristiques du rayonnement produit par

un isotope déterminé sont spécifiques et ne dépendent pratiquement pas de la nature de la molécule dans laquelle il se trouve.

Au Point de vue chimique, un radioélément, par exemple  $^{128}\text{I}$  ou  $^{14}\text{C}$ , possède les mêmes propriétés chimiques que ses isotopes inactifs.

Grâce à ces propriétés, si l'on introduit dans une matière inactive un certain nombre d'atomes d'un isotope radioactif, on pourra très facilement suivre l'évolution de ces atomes dans un processus chimique ou biologique et résoudre ainsi des problèmes inaccessibles par les méthodes habituelles.

L'application la plus importante de ces données est l'emploi des indicateurs radioactifs ou indicateurs nucléaires dans les techniques de physique médicale.

#### *Les différents types de liaisons.*

La théorie électronique de la valence fut amorcée vers 1908 par Ramsay, elle fut développée ensuite par Kossel, puis par Lewis et par Langmuir. Elle a fait de nouveaux progrès depuis quelques années grâce à l'apport des théories de la mécanique ondulatoire.

Actuellement on peut résumer l'aspect du problème de la façon suivante:

Toutes les liaisons résultent de l'existence de forces d'origine électrique.

Les liaisons revêtent de multiples aspects du fait de l'immense variété des espèces chimiques qui s'édifient à partir d'une centaine d'éléments. On peut néanmoins classer les types principaux de liaisons en deux groupes.

a) Les liaisons fortes ou liaisons chimiques proprement dites qui s'exercent à l'intérieur d'une molécule ou d'un cristal dit "ionique". Elles font intervenir les électrons périphériques (électrons de valence) des atomes intéressés.

En se combinant entre eux, les différents atomes tendent à prendre une configuration électronique très stable qui, souvent, est celle du gaz rare qui est le plus voisin d'eux dans le tableau de Mendéléev (couche K saturée à deux électrons pour 1 hélium, couche périphérique à 8 électrons pour les autres gaz rares).

La combinaison peut s'effectuer par transfert d'électrons d'un atome à un

autre: il y a union par électrovalence et il s'agit d'une liaison ionique. Très souvent (en chimie organique c'est presque la règle générale), elle se fait par mise en commun d'électrons entre les atomes: on a une liaison par électrons dont le type le plus courant est la liaison covalente à deux électrons.

Existe un troisième type de liaison forte, c'est la liaison métallique qui assure la cohésion des métaux purs et de leurs alliages dans l'état solide et l'état liquide.

b) Les liaisons intermoléculaires qui comprennent principalement la "liaison hydrogène" et les "liaisons de Van der Waals" qui correspondent à une énergie plus faible et interviennent surtout dans les états condensés (liquides et solides).

*La notion de molécules dans les divers états physiques de la matière.*

Ce n'est que dans l'état dit le gaz parfait que la molécule est parfaitement définie; dans tous les autres états de la matière, les molécules cessent d'être indépendantes.

Avec les gaz réels pris sous une faible pression, les molécules sont suffisamment éloignées pour que les lois des gaz parfaits s'appliquent encore avec une bonne approximation. Mais, au fur et à mesure que la pression augmente, les forces d'attraction dites forces de Van der Waals apparaissent; les molécules cessent d'être totalement indépendantes les unes des autres et les lois de la compressibilité et de la dilatation s'en trouvent modifiées.

Dans l'état liquide, les molécules sont beaucoup plus rapprochées et les forces de cohésion qui en résultent deviennent plus fortes. Cependant ces forces d'attraction intermoléculaires sont relativement faibles devant les forces des liaisons chimiques et les molécules conservent, le plus souvent, leur individualité. Si elles ne sont pas trop grosses, il est possible, en général, de les extraire du liquide par vaporisation, soit sous la pression normale soit sous la pression réduite.

Dans l'état solide, où les forces de cohésion moléculaire prennent une

valeur beaucoup plus grande, il existe cependant des cas dans lesquels la molécule conserve encore une certaine individualité. Ceci s'observe lorsque le corps cristallise en réseau moléculaire comme le font l'acide borique, les carbures saturés solides, le benzène, le naphthalène, etc. L'étude de ces cristaux au moyen de rayons X montre que les espacements intermoléculaires sont très supérieurs aux distances des divers atomes à l'intérieur de la molécule.

Il n'en est plus de même dans les cristaux à réseau ionique ou à réseau atomique, dans lesquels le cristal tout entier représente une molécule géante ou macromolécule.

Le diamant constitue un exemple typique de cristal à réseau atomique. L'analyse aux rayons X montre que, dans ce cristal qui appartient au système cubique, chaque atome de carbone est placé au centre d'un tétraèdre régulier dont les 4 sommets sont occupés par 4 atomes de carbone voisins. Les liaisons qui interviennent sont assurées par un doublet électronique mis en commun entre deux carbones voisins. Ceux-ci sont placés à une distance égale à 1,54 Å exactement comme dans une chaîne carbonée saturée. Le cristal de diamant est donc une macromolécule tridimensionnelle dans laquelle tous les carbones échangent entre eux leurs 4 covalences normales.

C'est à l'existence de ces covalences qu'est due la dureté du diamant de même que la résistance qu'il offre lorsqu'on cherche à le cliver.

**Список аннотаций к учебному пособию Богомоловой С.И.  
"Чтения по химии"**

Аннотация к тексту "ПРАКТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ АНТИЧНОСТИ"  
"LA CHIMIE PRATIQUE DANS L'ANTIQUITE" стр.5

Рассмотрение химии как науки в двойственном аспекте фактов и доктрин. История химии включает в себя с одной стороны - изложение экспериментальных результатов, с другой - изложение последовательно разработанных химических доктрин.

Аннотация к тексту "ДОКТРИНЫ АНТИЧНОЙ ХИМИИ"  
"LES DOCTRINES CHIMIEQUES ANTIQUES" стр.7

Отличие доктрин античной химии и современных научных доктрин. Химия эпохи Возрождения в Европе и в России. Процесс превращения алхимии в реальную химию. Расцвет химии в 16 в. Вклад Антуана-Лорана Лавуазье в ее развитие.

Аннотация к тексту "ПЕРИОДИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

## ЭЛЕМЕНТОВ”LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS”

стр.9

Обнаружение триад как проявление гармонии в распределении химических элементов. Первые классификации Дюма,Тэнара, Ньюленда,Мейера. Периодическая система химических элементов Д.Менделеева - подтверждение существования фундаментального естественного закона о зависимости свойств элементов и их соединений от величины атомных масс элементов. Периодическая классификация и современные теории.

### Аннотация к тексту “СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЯ”

“LA CHIMIE D’AUJOURD’HUI” стр. 17

Современная атомическая теория или атомистика, изучающая строение молекул и атомов, как подтверждение научной эволюции химии. Методы определения "числа Авогадро". “Атом Бора”. Зарождение ядерной физики. Теория относительности Энштейна. Открытие Ф. и И. Жолио-Кюри явления радиоактивности.

### Аннотация к тексту “ ПОНЯТИЯ ТЕРМОХИМИИ”

“NOTIONS DE THERMOCHEMIE” стр.22

Одной из важнейших отраслей физической химии является изучение отношений между физическими явлениями. Исследование химических реакций с выделением или поглощением тепловой, электрической или световой энергии , сопровождающихся термическим явлением

### Аннотация к тексту “ВТОРОЙ ПРИНЦИП ТЕРМОДИНАМИКИ”

“LE DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE” стр.22

Общие положения второго принципа термодинамики.

Экспериментальный вклад ученых Карно и Клозиуса в его открытие.

Определение монотермической трансформации и условия ее обратимости.

Изотермическая обратимая трансформация.

### Аннотация к тексту “ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. КАТАЛИЗ

“

“NOTIONS DE CINETIQUE CHIMIQUE . CATALISE” стр.24

Определение, значимость и предмет изучения химической кинетики . Три вида скорости химических реакций. Принцип измерения их скорости.

Применение химических методов. Селективность. Роль катализа и виды катализаторов.

### Аннотация к тексту “ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МАТЕРИИ”

## LES ÉTATS PHYSIQUES DE LA MATIÈRE Стр 30

Определение трех типовых состояний тел в зависимости от сопротивления и их разделение на деформируемые жидкости и малодеформируемые твердые тела. Рассмотрение кристаллического и аморфного состояний тел.

### Аннотация к тексту “СМЕСИ. ПОНЯТИЕ ФАЗЫ” “MELANGES. NOTION DE PHASE » стр.32

Неоднородность состава природных материалов. Гомогенность и гетерогенность смесей, их типы. Понятие фазы и ее части.

### Аннотация к тексту “Непосредственный АНАЛИЗ” “IMMEDIA“ ANALYSE TE » стр.34

Цель, характер и методы непосредственного анализа природного материала. Разнообразие методов и их эффективность. Трудности выделения компонентов при определении состава смеси.

### Аннотация к тексту “ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭЛЕМЕНТЫ” “CORPS PURS. ELEMENTS » стр.35

Определение и концепция чистого вещества. Его свойства. Простые и составные вещества. Элемент и его основные символы. Аллотропия. Определение химической реакции. Синтез и элементарный анализ при определении состава химического вида.

### Аннотация к тексту “КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ” “CLASSIFICATION DES ÉLÉMENTES стр.39

Различие между металлоидами и металлами. Вклад Тенарда и Доберайна в выявление триад химических элементов: Периодическая классификация элементов.

### Аннотация к тексту “СТРОЕНИЕ АТОМОВ” “CONSTITUTION DES ATOMES Стр. 40

Положительное ядро и электроны. Атомное число элемента. Положительные и отрицательные электроны. Исследования Резерфорда.

### Аннотация к тексту “АТОМНОЕ ЯДРО. ИЗОТОПЫ” “LE NOYAU ATOMIQUE. ISOTOPES стр. 40

Структура атомного ядра. Элементарные частицы. Изотопы в природе. Определение изотопа и его свойства. Радиоактивность, ядерные реакции. Естественная радиоактивность. Распад радиоактивного элемента. Период радиоактивных элементов. Положительная радиоактивность. Практический интерес к изотопам, радиационные индикаторы.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО