



CHIMIE GENERALE UE1


1

J. GOLEBIOWSKI
PAES-2010-2011

www.unice.fr/lcmha/golebiowski




 1



2

- CHAP 1 Interactions rayonnement / matière - Structure de l'atome
- CHAP 2 Liaison chimique
- CHAP 3 Thermodynamique
- CHAP 4 Equilibres chimiques
- CHAP 5 Equilibres acide-base - pH


 2



3

CHAPITRE I. Structure de l'atome


 3




4

Electromagnétisme

- Le rayonnement électromagnétique est une forme d'énergie, que l'on peut caractériser comme un phénomène vibratoire. Il est représenté par :
 - sa vitesse c , en $m \cdot s^{-1}$
 - sa fréquence ν , en Hz (ou /s ou s^{-1})
 - sa longueur d'onde λ , en m
 - $c = \lambda \cdot \nu$


 4




Interaction rayonnement / matière

5

- Ce type de rayonnement est observé expérimentalement depuis la matière, sous deux formes:
 - Emission.** (production)
tube au néon, fer chauffé « à blanc », antennes TV
 - Absorption.**
échauffement d'un corps, radiographie X (squelette)


 5



La notion de quanta

6

- La théorie des quanta : l'échange d'énergie entre la matière et un rayonnement électromagnétique ne peut avoir lieu que via des quantités définies. Ces quantités sont des multiples d'une quantité d'énergie minimale, appelée « QUANTUM »

 6

L'énergie est discontinue



7

- L'énergie et la matière sont donc discontinues.
- Un rayonnement peut alors être caractérisé par un flux de particules ayant des énergies quantifiées, les « **PHOTONS** ».

Energie d'un photon ou d'un quanta: **$E = h\nu$**

h : constante de Planck : $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s



7

$E = h\nu$



8

- Si un atome absorbe une énergie par un rayonnement de fréquence ν , son énergie augmente de $E_{\text{absorbée}} = h\nu$.
- Mais les atomes absorbent l'énergie selon des valeurs bien définies, **quantifiées**.



8

Qu'est-ce qu'un atome ?



9

Atome

Centré sur son noyau, considéré comme fixe

Contient des protons ($q = +1$)

et des neutrons ($q = 0$)

Des électrons ($q = -1$) « gravitent autour du noyau »



9

Notations



10



X : élément considéré

Z : nombre de protons (et d'électrons)
numéro atomique

N : nombre de neutrons

A : nombre de masse ($A = Z + N$)

q : nombre de charges



10

Notions d'élément



11

- Caractérisé par son nom (X) ou son numéro atomique (Z) C (carbone) est l'élément 6
- Un isotope a un nombre de neutrons différent.
 ^{14}C possède deux neutrons de plus que ^{12}C
- Un ion est une entité chargée, on distingue
les cations : chargés positivement (perte d'électron)
les anions : chargés négativement (gain d'électron)



11

Dualité onde / corpuscule



12

- A toute particule corpusculaire de masse m et de vitesse v , peut être associée une onde de matière de longueur d'onde λ , telle que :

$$\lambda = h / mv$$

- La longueur d'onde est appelée **longueur d'onde de de Broglie**



12

L'atome quantique

- Le ou les électrons possèdent des énergies quantifiées dans l'atome

Energie des électrons dans l'atome

Conséquences de la quantification

- les électrons se positionnent de préférence sur les niveaux les plus bas
- ils ne passent d'un niveau à l'autre que si l'énergie donnée est suffisante
la transition électronique est quantifiée
- lors de la transition, l'électron donne ou reçoit l'équivalent de la différence d'énergie entre les deux niveaux $E_{départ}$ et $E_{arrivée}$

L'atome d'hydrogène

- Cas le plus simple, car un seul électron
- En l'absence d'action extérieure, l'électron se trouve sur le niveau le plus bas : l'état FONDAMENTAL, sinon on parle d'état EXCITÉ

un seul électron

Transitions dans l'atome

- Lors des transitions, l'échange d'énergie a lieu sous forme d'onde électromagnétique (photons)
- Excitation $E1 \rightarrow En$ nécessite au moins $\Delta E = En - E1$

Le système redescend ensuite spontanément vers $E1$, en **EMETTANT** $\Delta E = En - E1 = h\nu$: **spectre d'émission quantifié**

Exemples de transition

1/ABSORPTION

$E = h\nu = E_n - E_1$
photon

état fond. état excité : instable

2/EMISSION quantifiée

émission

$E = E_n - E_1 = h\nu$
photon

état fond.

Extension aux hydrogénoïdes

- Si 1 seul e-
 $E_n = -K \cdot Z^2/n^2$

Z : N° atomique, n : niveau d'énergie de l'e- dans l'atome
 $K = R_H \cdot h \cdot c$: constante (13,6 eV ou $2,179 \cdot 10^{-18}$ J)

Hydrogēnoïdes

19

- Niveaux d'énergie

H : Z = 1
He⁺ : Z = 2
Li²⁺ : Z = 3
...

Excitation 1→3 dans He⁺
 $\Delta E = E_3 - E_1$
 $= -K \cdot 2^2/9 - (-K \cdot 2^2)$
 $= -K \cdot 2^2 (1/9 - 1)$
 $= 48,36 \text{ eV} = 7,75 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

sous forme de photon (lumière)...
 $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$
 $\nu = E \text{ (Joules)}/h \text{ (J.s)}$
 $= 1,17 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$
 $\lambda = c/\nu = 2,56 \cdot 10^{-8} \text{ m (UV)}$

19

A retenir

20

- Les électrons sont des particules quantiques
Ils ont des énergies quantifiées dans les atomes

Le passage d'un niveau d'énergie à un autre peut se faire par absorption (augmentation de l'énergie) ou par émission (descente en énergie) d'une onde électromagnétique (photon)
 $E = h\nu = hc/\lambda = \Delta E$ dans l'atome

20

A retenir

21

- Si un seul e⁻ : hydrogēnoïde
Formule empirique donnant les n niveaux d'énergie dans l'atome
 $E_n = -K \cdot Z^2/n^2$ $K = 13,6 \text{ eV}$ ou $2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

21

Systèmes polyélectroniques

22

- L'état d'un e⁻ dans un atome est défini par 4 nombres quantiques,
- Les valeurs de ces nombres sont liées les unes aux autres

n : principal	$n \geq 1$	énergie
l : secondaire ou azimutal	$0 \leq l \leq n-1$	forme
m : magnétique	$-l \leq m \leq +l$	direction
s : spin	$+1/2$ ou $-1/2$	

22

Le nuage électronique

23

- Les e⁻ sont définies comme des ondes
Ils ne sont pas parfaitement localisables dans l'espace
- Ces nuages électroniques ont des formes et des énergies différentes
- On parle d'**ORBITALE ATOMIQUE**
Représentées par les 4 nombres quantiques


23

n

24

- Définit le niveau d'énergie ou couche principale (E_n)
 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$


24




25

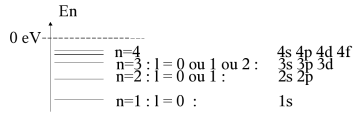
Définit la forme de l'espace dans laquelle on trouve l'e-
 Définit le sous-niveau ou la sous-couche d'un niveau
 d'énergie n ($0 < l \leq n-1$)


l = 0, **s**
 l = 1, **p**
 l = 2, **d**
 l = 3, **f**


 25



26




 26




27

m

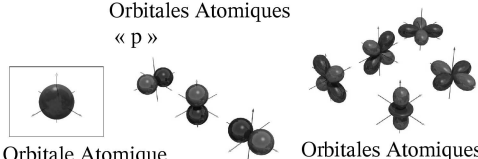
- Définit la direction dans l'espace de la forme dans laquelle se trouve un e-
 - si l = 0 alors m = 0 : pas de direction privilégiée (sphère)
 les sous couches s sont uniques
 - si l = 1 alors m = -1; 0; 1 : 3 directions
 les sous-couches p sont 3 (dégénérées)
 px, py, pz
 - Si l = 2 alors m = -2; -1; 0; 1; 2 : 5 directions
 les sous-couches d sont 5 (dégénérées)
 dxy, dxz, dyz, dx²-y², dz²

 27



28


Forme dans l'espace des orbitales atomiques




Orbitales Atomiques « p »

Orbitale Atomique « s »

Orbitales Atomiques « d »

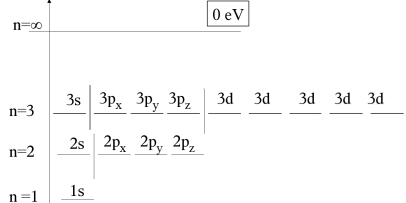
 28





29

récapitulatif

- Diagramme énergétique




 29




30

Remplissage des O.A.

- Principe de Pauli (Nobel 1945)
 dans un atome, il ne peut y avoir plus d'un électron décrit par un même ensemble de valeurs connées aux quatre nombres quantiques
- Une case quantique : n, l, m fixés
 2p_x : n = 2, l = 1, m = -1
 reste le 4^{ème} nombre quantique « s »
 (spin: +1/2 ou -1/2)

 30


Pauli




31

- Une case quantique = 2 e- maximum
 - OA s = 2e- maxi
 - OAs p = 6e- maxi 3OA * 2e-
 - OAs d = 10 e- maxi 5OA * 2e-

Pour un niveau « n » on peut trouver $2n^2$ électrons maxi

 31


Représentation des cases quantiques




32

- Spin +1/2 : représenté par \uparrow
- Spin -1/2 : représenté par \downarrow

- Une OA vide :
- Une OA 1/2 remplie : \uparrow
- Une OA remplie : $\uparrow\downarrow$

 32

Configuration électronique




33

- Déf : Distribution des Z électrons d'un atome de N° atomique Z
- Etat naturel = énergie la plus stable
- Si $Z < 18$, pas de problème...
 - 1s; 2s 2p; 3s 3p


on note le nombre d'électrons en exposant de l'OA

Lithium, $Z=3$, config. élec. $1s^2 2s^1$

Azote, $Z = 7$, config. élec. $1s^2 2s^2 2p^3$

 33

Placement des électrons



34

- Règle du « *n+l minimal* »

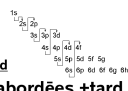
Parmi les OA vides, le remplissage prioritaire se fait pour le type d'OA dont la somme des nombres quantiques $n+l$ est la plus petite.


Si $n+l$ est la même entre deux type d'OA, on choisit celles possédant le n le plus petit

ATTENTION : inversion après 3p !!


Remplissage 1s 2s 2p 3s 3p 4s **3d** 4p 5s **4d**

il existe quelques exceptions, abordées +tard



 34

Règle de Hund



35

- Placement des e- dans une sous-couche incomplète

Dans une sous-couche, l'énergie est la même

- les 3 OA de type 2p sont énergétiquement équivalentes entre elles
- les 5 OA de type 3d sont aussi équivalentes entre elles

- les électrons se positionnent à raison de 1 par case avant de se lier par paires (doublets)

ex. $1s^2 2s^2 2p^2$

$1s^2 2s^2 2p^5$

$\uparrow\downarrow$
 $\uparrow\downarrow$
 \uparrow

$\uparrow\downarrow$
 $\uparrow\downarrow$
 $\uparrow\downarrow$
 \uparrow



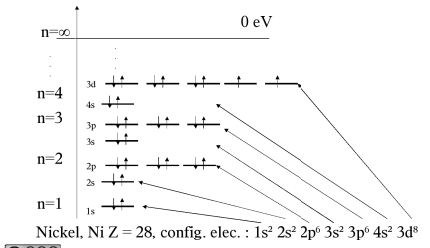
 35

Diagramme d'énergie



36



Nickel, Ni $Z = 28$, config. elec. : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$


 36

Tableau périodique des éléments • Rangement par « blocs »

43

Bloc « s »

Bloc « p »

Bloc « d »

Bloc « f »

43

Familles d'éléments

44

Colonne : éléments comparables : FAMILLE

- colonne 1. ns^1 : hydrogène et métaux alcalins
- colonne 2. ns^2 : métaux alcalino-terreux
- colonne 3-16 : pas de nom spécifique
- colonne 17. ns^2np^5 : halogènes
- colonne 18. ns^2np^6 : gaz rares ou gaz nobles
» (avec Hélium, $2s^2$)

44

lignes

45

Ligne : partagent un type de remplissage

couche $n = 4, 5, 6$ remplissage OA $(n-1)d$. Valence $ns^2(n-1)d^x$
métaux de transition

couche $n = 6, 7$ remplissage des OA $(n-2)f$. Valence $ns^2(n-2)f^x$
lanthanides 4f, actinides 5f

45

Familles d'éléments

46

ALCALINS

GAZ RARES

ALCALINO-TERREUX

HALOGENES

METAUX DE TRANSITION

LANTHANIDES

ACTINIDES

46

Propriétés des éléments

47

- Energie d'ionisation: énergie nécessaire pour envoyer un électron hors de l'atome : $n = \infty$
- Electronégativité : capacité à attirer les électrons dans une liaison hétéroatomique ($LiCl = Li^+ - Cl^-$)

47

CHAPITRE II.

Liaison interatomique (intramoléculaire)

48

Acquis



49

- Les électrons sont des particules quantiques
- Ils sont décrits par des Orbitales Atomiques type s, type p, type df....g.....
- Ils ont des énergies différentes dans les orbitales atomiques (s(e1), p(e3), d(e5), f...)
- Les électrons de valence forment les liaisons chimiques



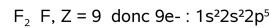
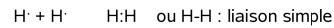
49

Liaison covalente : LEWIS

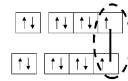


50

- réalisée par les électrons de valence **non-appariés**, qui forment des doublets



valence = $2s^2 2p^5 = 7$ électrons représentés par paires $|\bar{\uparrow} \quad \bar{\uparrow}|$



formation de doublets : $|\bar{\uparrow} \bar{\uparrow}|$



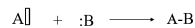
50

Liaison par coordination

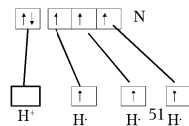
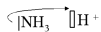
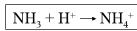


51

- Coordination : une OA vide est partagée avec un doublet non-liant



Exemple de réaction acide : ajout d'un proton H^+



valence



52

- Valence : nombre d'e- célibataires à partager

Tous les halogènes ont une valence de 1 car : $ns^2 np^5$

la VALENCE de F est de 1, comme H^{\cdot}

on les note $\bar{X} \cdot$

Tous les alcalins ont une valence de 1 car : ns^1

on les note $X \cdot$



52

Valence secondaire



53

- Rappel : les OA sont classées par énergie croissante remplissage des OA les plus basses en énergie avant le remplissage de l'OA suivante (2s avant les 2p).
Quantitativement : **pour un même n**, $E(ns)$ très proche de $E(np) \sim E(nd)$
échanges e- « s - p - d » possibles dans certains cas, car l'énergie de la molécule en devient très stabilisante

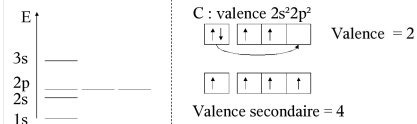


53

Valence secondaire



54



54

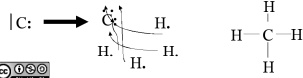
Valence secondaire



55

- Violation de la règle de Hund, donnant accès à plus d'électrons célibataires avant de former la molécule : compensée par l'énergie de formation de la molécule
- CH_4 : méthane. Le C doit partager 1e- avec chaque H, mais il n'a que deux e- libres...

Valence principale = 2, mais valence secondaire = 4



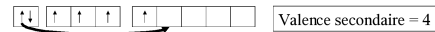
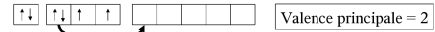
55

Valence secondaire...



56

- Idem, mais avec des OA de type d
à partir de $n = 3$, on peut écrire la config. électronique : $ns^2np^xnd^0$
pas d'électrons dans les OA de type « d » *a-priori*.



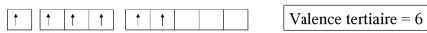
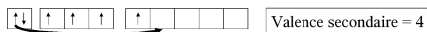
56

exemple



57

- Soufre : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 (3d^0)$



57

Edifices polyatomiques



58

Prédiction de la géométrie :
modèle VSEPR



58

Edifices polyatomiques



59

- Nbre d'atomes > 2 : problème de structure tridimensionnelle.
- Géométrie dépend de :
répulsion entre les électrons de valence des atomes
nature de ces électrons : liants ou non liants
- à partir du modèle de Lewis : déterminer la nature des électrons de valence.



59

VSEPR



60

- Valence shell electron pair repulsion
répulsion des paires d'électrons de la couche de valence
raisonnement simple : permet de déterminer la structure 3D d'une molécule.


Principe :

les paires d'électrons se repoussent pour se gêner le moins possible autour d'un atome central



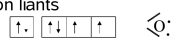

60

Paire d'électrons ?




61

- Définition**
 - 1/. électrons formant une liaison chimique (simple ou double ou triple = 1 LIAISON) ; électrons liants
 - 2/. électrons dans les doublets non liants


exemple O : z=8 : $1s^2 2s^2 2p^4$  

2 doublets non-liants et deux électrons libres qui vont faire une (des) liaisons


ATTENTION dans certains cas les doublets se dissocient : **valence secondaire**


61


doublets : structure




62




n = 2
angle : 180°




3
120°




4
109,47°




5
120°
90°



6
90°


62


n = 2



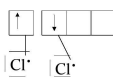
63

- Deux doublets se repoussent sur l'atome central : noté AX2

ex. BeCl_2 atome central = Be : valence $2s^2 2p^0$


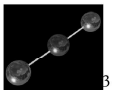


Valence secondaire = 2




Cl : Be : Cl

2 doublets : forme AX2 : angle à 180° : molécule linéaire



63

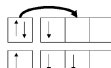
n = 3




64

- Trois doublets (atomes) se repoussent sur l'atome central : noté AX3


ex. AlCl_3 Al : $2s^2 2p^1$



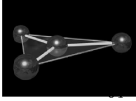
valence = 3




géométrie : triangle équilatéral avec angles à 120°




Cl 120°
Al
120°
Cl



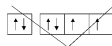

64

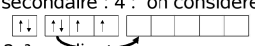
n = 3, doublets non liants



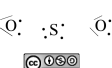
65


On peut avoir 3 doublets avec seulement 2 atomes périphériques : SO_2


- S : $2s^2 2p^4$  noté AX2E sous-famille de AX3


• soufre : valence secondaire : 4 : on considère : $3s^2 3p^4 3d^0$ 

• reste un doublet $3s^2$ non-liant











Triangle équilatéral


65

n = 4



66

- 4 groupes (doublets) se repoussent autour du centre. AX4



ex. CH_4 : C est en valence secondaire 4 – 4 liaisons autour du C. AX4



NH_3 : valence du N : 3. OK pour 3 H⁺

- attention au doublet restant !

angle 109,47°

• AX3E (AX4)

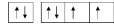


66

AX2E2 = AX4

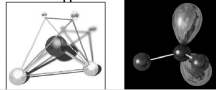


- On peut aussi avoir 2 doublets non liants et deux liaisons chimiques : noté AX2E2, sous-famille de AX4

H₂O O : valence 2s²2p⁴



4 groupements : deux atomes
deux doublets non-liants



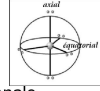
Molécule coudée
: angle 109,47°
67

AX5

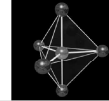


- 5 groupements ou doublets se repoussent
noté AX5

Angles à 120° et 90°



- ex. PCl₅, AX5 bipyramide trigonale
SF₆, AX4E pyramide trigonale
ICl₃, AX3E2 triangle équilatéral
XeF₂, AX2E3 linéaire



AX5 (AX4E : bascule)



- 4 atomes et un doublet non-liant
forme en bascule



69

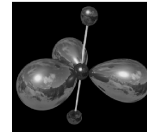
AX5 (AX3E2 : forme en T)



- 3 atomes et 2 doublets non-liants
forme en T



AX2E3 : forme linéaire

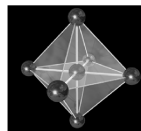


70

AX6



- Bypiramide à base carrée : 6 groupements autour
de l'atome central



Aussi avec des doublets à la place d'atomes
: AX5E, AX4E2



71

VSEPR



- 1/ compter les atomes périphériques
- 2/ compter les doublets non-liants
 - 2.1/ écrire la config. élec.
 - 2.2/ trouver la valence (secondaire)
 - 2.3/ déduire le nombre de doublets
- 3/ déduire la famille VSEPR
 - AX_nE_m
- 4/ déduire la géométrie
 - linéaire, triangle, pyramide



72