



Université  
Gustave  
Eiffel

**ifsa**

INSTITUT  
FRANÇAIS  
DES SCIENCES  
APPLIQUÉES

**LICENCES**  
**PHYSIQUE CHIMIE**  
**SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR**  
**SCIENCES PHYSIQUES ANGLAIS**  
**DOUBLE LICENCE MATHÉMATIQUES-**  
**PHYSIQUE-CHIMIE**

*S<sub>1</sub> - PC – SPI – SPA – MPC*

**CHIMIE**

*DOCUMENTS DE COURS*

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2022/2023**



**S<sub>1</sub> - PC-SPI-SPA**  
**Plan du cours :**  
**STRUCTURE DE LA MATIERE**

**I. ATOMES ET ELEMENTS**

**II. SPECTRE DE L'ATOME D'HYDROGENE**

**III. DESCRIPTION QUANTIQUE DE L'ATOME**

**IV. CLASSIFICATION PERIODIQUE DES  
ELEMENTS**

**V. LIAISON CHIMIQUE**

**VI. STEREOCHIMIE**

**VII. INTERACTIONS MICROSCOPIQUES**

**VIII. L'ETAT SOLIDE**

## CHAPITRE I : ATOMES ET ELEMENTS

### L'ORIGINE DES ATOMES

#### LE POINT SUR...

#### **L'origine des atomes**

À l'origine de l'univers, lors du « big bang » survenu voici 15 milliards d'années, les atomes n'existaient pas encore. Mais on considère que trois minutes après le big bang, les deux éléments les plus légers, l'hydrogène et l'hélium, étaient déjà formés, à partir des particules fondamentales, neutron et proton, dans la proportion où ils se trouvent encore actuellement dans l'univers : l'hydrogène constitue 76 % de sa masse et l'hélium en constitue 23 %.

Les noyaux plus lourds, qui ne constituent donc que 1 % environ de la masse de l'univers, se sont formés ultérieurement, à partir de ces deux éléments primordiaux, par des réactions de fusion nucléaire, dans le cœur des étoiles où règnent des températures pouvant atteindre des dizaines de millions de degrés et des pressions énormes. L'âge de ces atomes lourds se situe entre 10 et 15 milliards d'années et il est remarquable qu'on n'ait jamais mis en évidence la présence dans l'univers d'autres éléments que ceux qui sont connus sur Terre.

Les atomes présents dans et sur notre planète sont donc vieux d'au moins dix milliards d'années et, sauf s'ils sont radioactifs, ils sont apparemment immortels, puisqu'un atome ne peut pas disparaître. Un atome de carbone de votre corps, par exemple, s'est formé au sein d'une étoile, probablement aujourd'hui disparue, et avant de s'incorporer à vous, il a pu connaître bien des aventures, ayant pu se retrouver dans du gaz carbonique, dans du plancton, dans un dinosaure, dans du pétrole, dans un arbre ou un autre être humain... et il en reprendra le cours lorsque vous l'aurez rendu au cycle du carbone, ne serait-ce qu'en respirant. Demain peut-être se retrouvera-t-il dans une plante de votre appartement grâce à la synthèse chlorophyllienne et nul ne peut prédire la suite de son destin.

# DEFINITIONS

**Corps pur simple** : corps pur ne contenant qu'un seul type d'élément chimique

**Corps pur composé** : corps pur constitué de plusieurs éléments chimiques différents

**Composition de l'atome et ordres de grandeur (valeurs arrondies) :**

Particule	Masse (kg)	Masse (u)	Charge	Symbole
Electron	$9,10938 \times 10^{-31}$	0,00055	-e	${}_{-1}^0 e$
Proton	$1,67262 \times 10^{-27}$	1,0073	+e	${}_{1}^1 p$
Neutron	$1,67493 \times 10^{-27}$	1,0087	0	${}_{0}^1 n$

Charge élémentaire :  $e = 1,60218 \times 10^{-19}$  C

Unité de masse atomique : 1 u =  $1,66054 \times 10^{-27}$  kg

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02214 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

## **Symbolisme :**

**Symbole** :  ${}_{Z}^A X$

**Nombre de masse** : A. C'est le nombre de nucléons.

**Numéro atomique ou nombre de charge** : Z. C'est le nombre de protons.

**Elément** : ensemble des atomes et des ions ayant le même numéro atomique Z.

**Nucléide** : ensemble d'atomes ou ions dont les noyaux sont définis par un couple (A,Z).

**Isotopes** : ensemble d'atomes dont les noyaux présentent le même nombre de protons et des nombres de neutrons différents.

## **Masse molaire atomique :**

**La mole (mol)** : La mole, symbole mol, est l'unité de quantité de matière du SI. Une mole contient exactement  $6,02214076 \times 10^{23}$  entités élémentaires. Ce nombre, appelé « nombre d'Avogadro », correspond à la valeur numérique fixée de la constante d'Avogadro,  $N_A$ , lorsqu'elle est exprimée en mol<sup>-1</sup>.

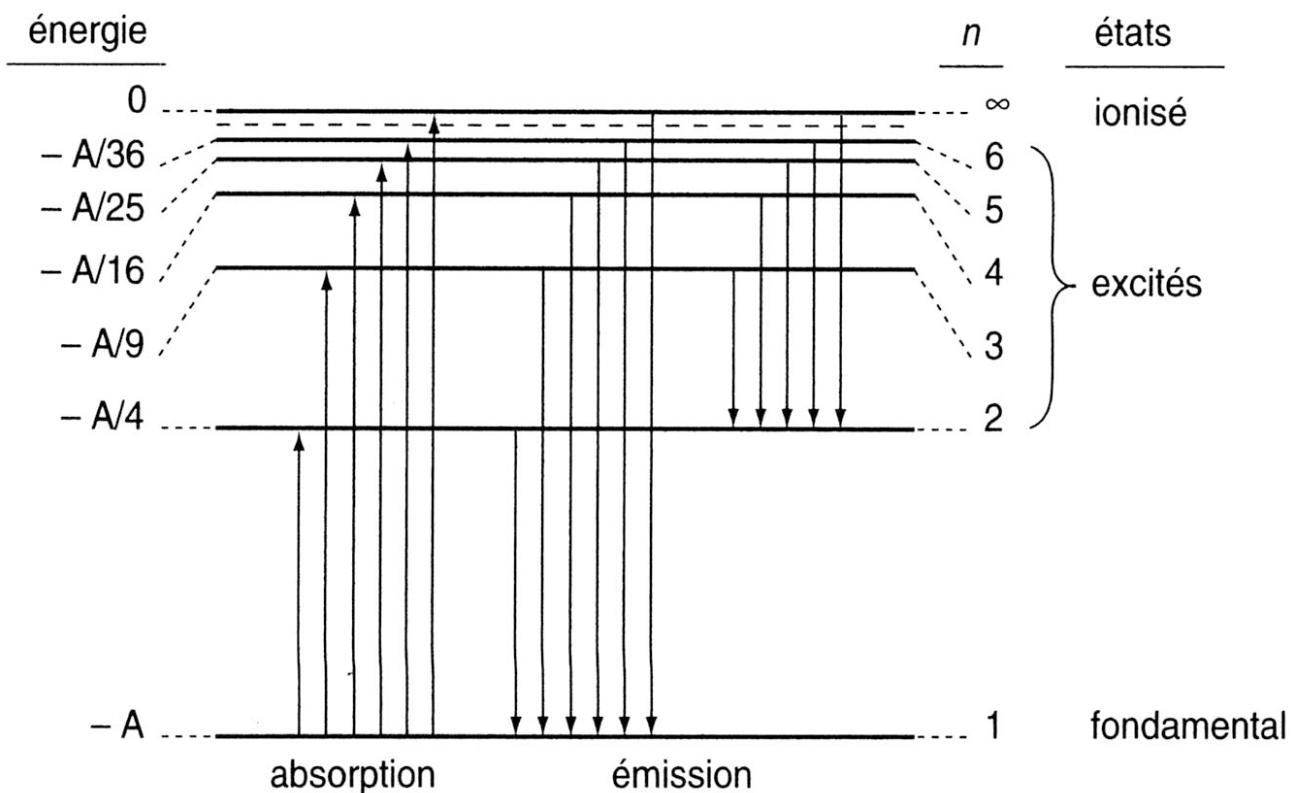
**L'unité de masse atomique (u)** : c'est le douzième de la masse de l'atome de carbone 12.

## CHAPITRE II : SPECTRE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

### LES DOMAINES DU RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE

$\nu/\text{Hz}$	$\lambda/\text{m}$	réglage	génération	détection
$3 \cdot 10^6$	$10^2$			
$3 \cdot 10^9$	$10^{-1}$	radio	circuit électrique	circuit électrique
$3 \cdot 10^{11}$	$10^{-3}$	micro-ondes	klystron	thermique, cristaux
$3 \cdot 10^{14}$	$10^{-6}$	infrarouge (FIR,MIR,NIR)	thermique, laser diode, ampoules	bolomètre, semi- conducteurs
$3 \cdot 10^{15}$	$10^{-7}$	visible ultra-violet	ampoules, décharges	photo-multiplicateur
$3 \cdot 10^{17}$	$10^{-9}$	ultra-violet lointain	décharge, synchrotron	plaqué photo
$3 \cdot 10^{19}$	$10^{-11}$	rayons-X	tube rayons-X	plaqué photo
		rayons- $\gamma$	noyaux atomiques, radioactivité	plaqué photo, compteur Geiger- Müller

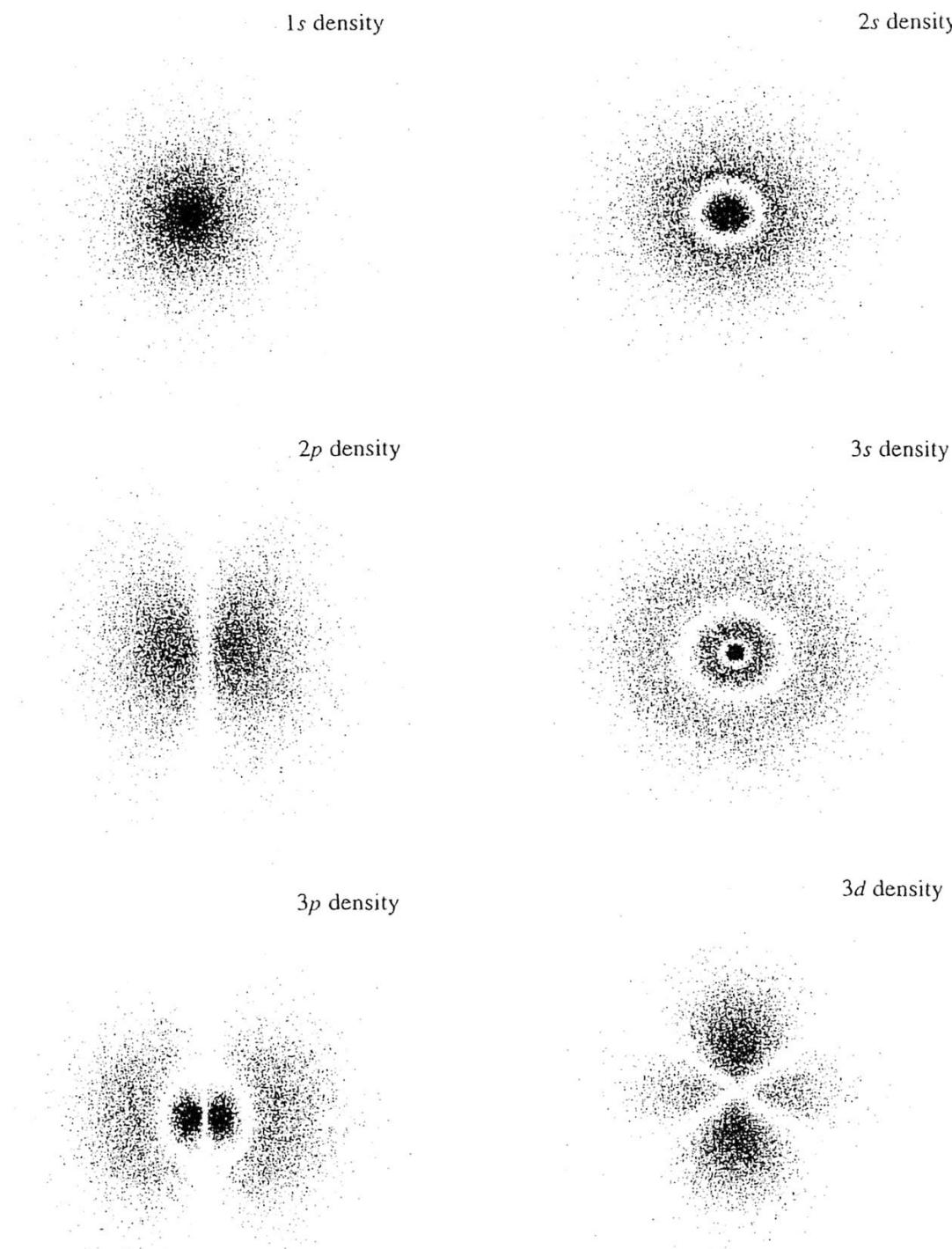
## DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ENERGIE ELECTRONIQUES DE L'ATOME D'HYDROGENE



L'électron possède nécessairement l'une de ces énergies et ne peut en changer que par un saut brusque. L'absorption d'un photon (ou quantum) fait passer l'atome de l'état fondamental à un état excité. Le retour vers l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon. La fréquence du rayonnement absorbé ou émis est liée à l'écart  $\Delta E$  entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée par la relation  $\Delta E = h\nu$ .

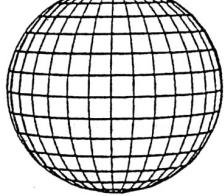
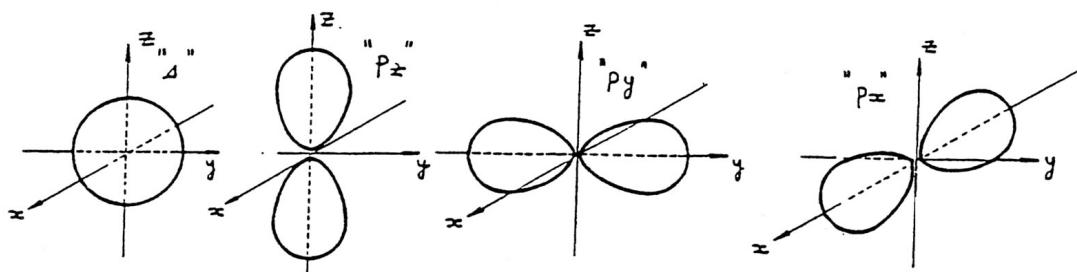
## CHAPITRE III : DESCRIPTION QUANTIQUE DE L'ATOME

### DENSITES ELECTRONIQUES correspondant à différentes orbitales



Sections through the electron densities of different atomic orbitals of the H atom

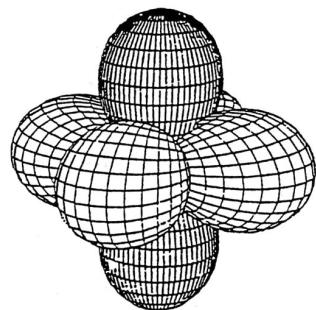
## ORBITALES ATOMIQUES



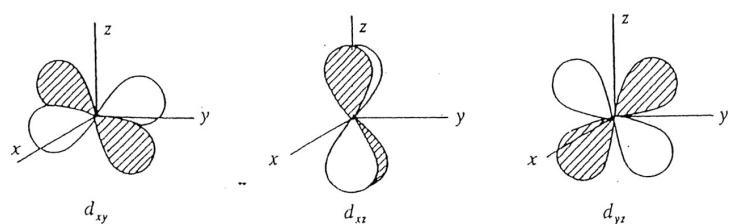
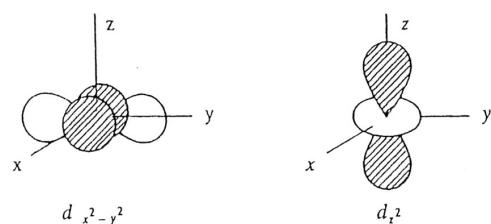
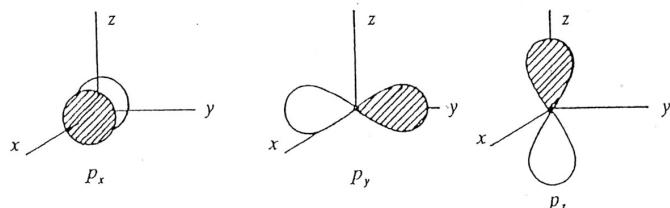
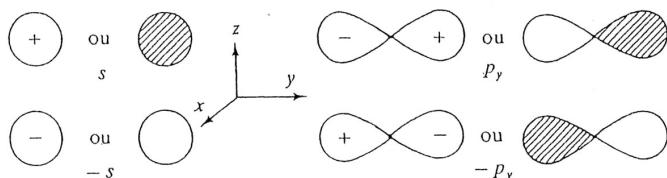
Une orbitale *s*



Une orbitale *p*



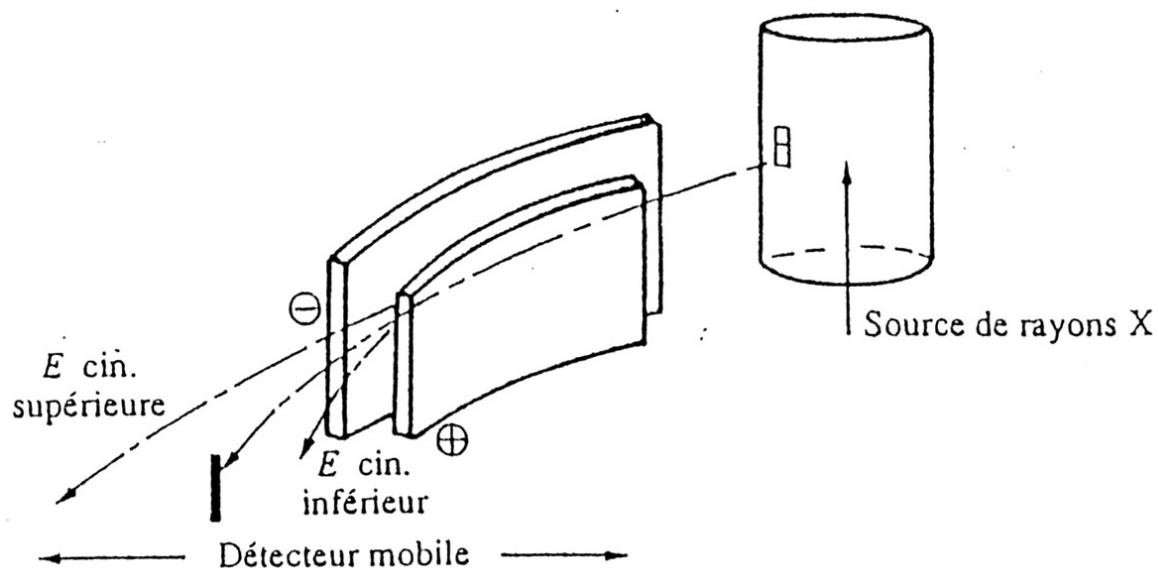
Trois orbitales *2p*



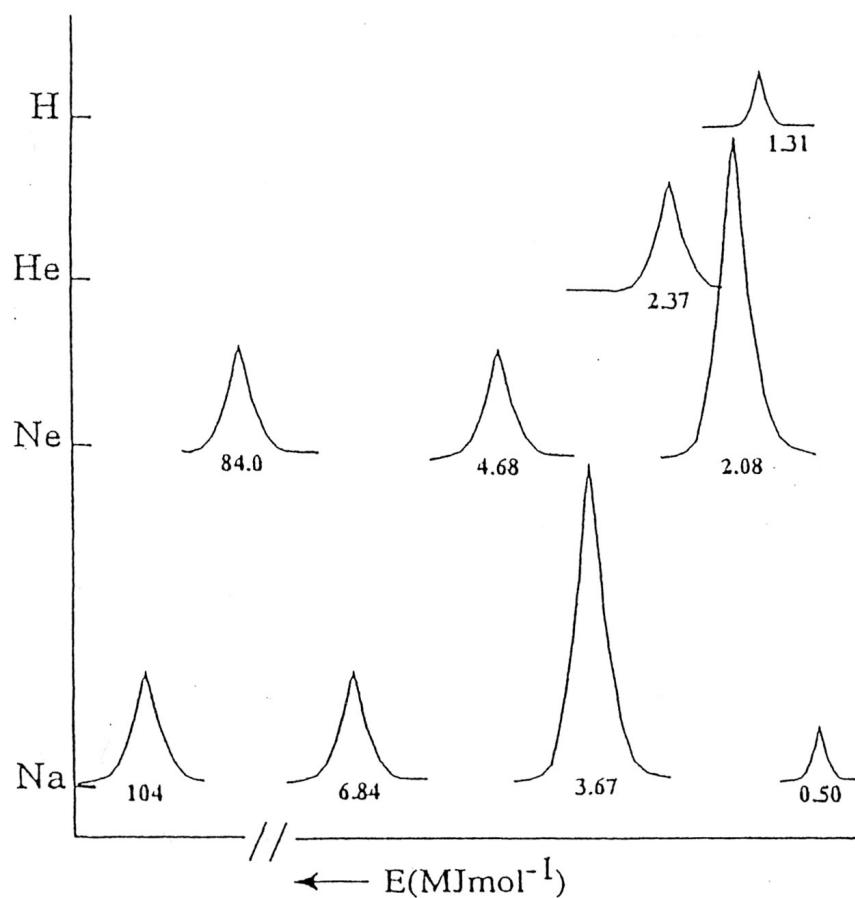
# SPECTROSCOPIE DE PHOTOLELECTRONS

## ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

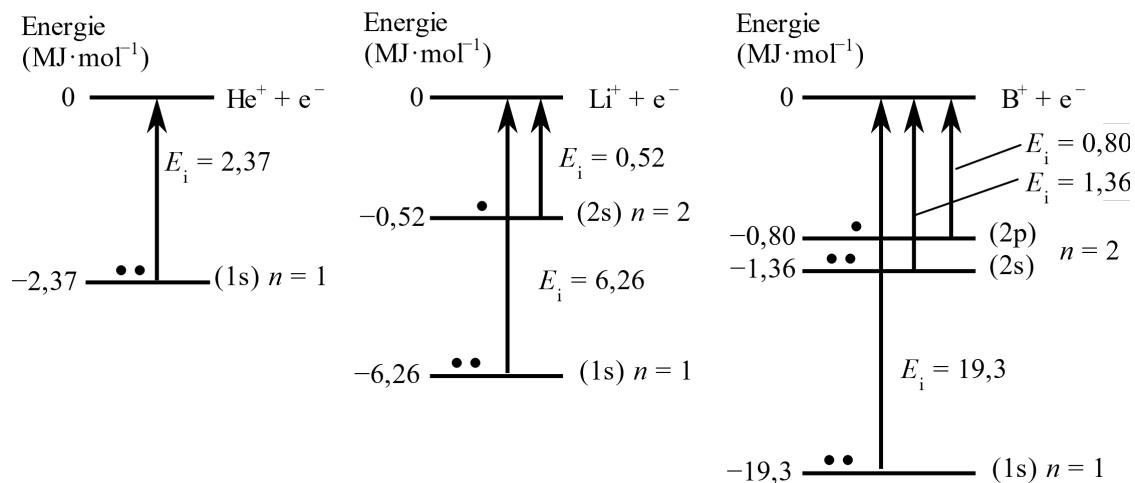
### Schéma du dispositif



### EXEMPLES DE SPECTRES ESCA (Atomes H, He, Ne et Na)



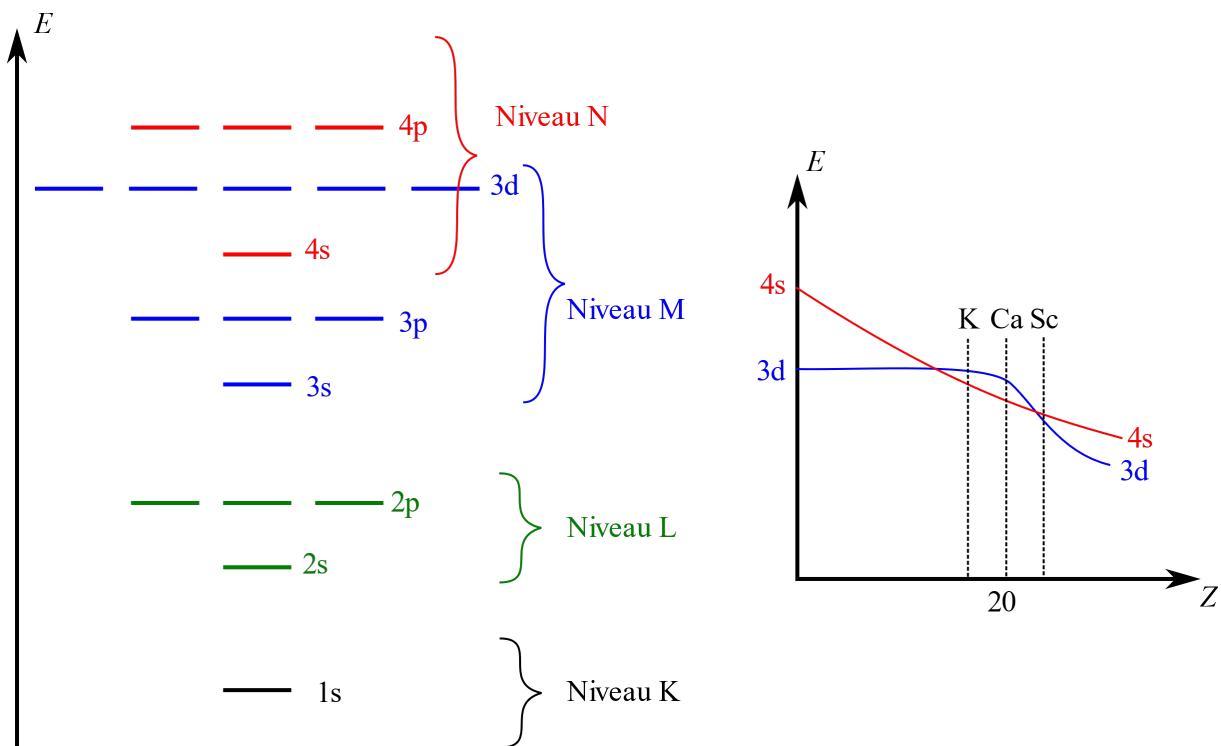
## DIAGRAMMES D'ENERGIE (Exemples de He, Li et B)



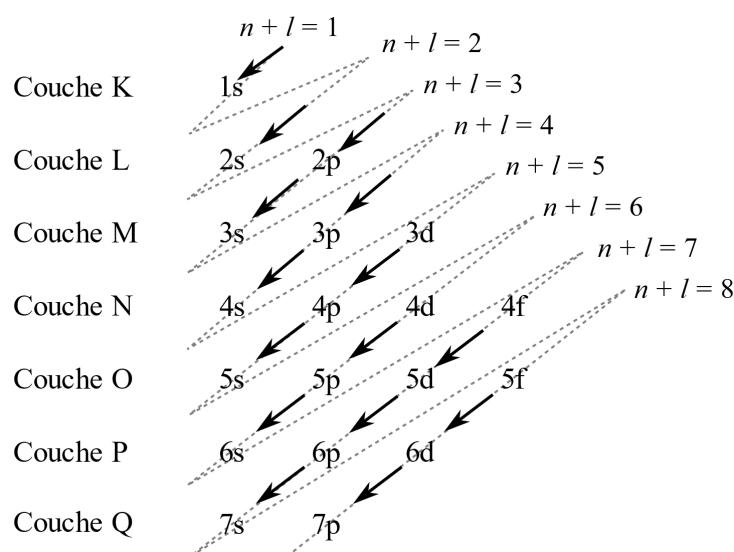
## VALEURS D'ENERGIES D'IONISATION A PARTIR DE DIFFERENTS NIVEAUX ELECTRONIQUES

Elément	Energies d'ionisation des niveaux électroniques (MJ·mol <sup>-1</sup> )						
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
H	1,31						
He	2,37						
Li	6,26	0,52					
Be	11,5	0,90					
B	19,3	1,36	0,80				
C	28,6	1,72	1,09				
N	39,6	2,45	1,40				
O	52,6	3,04	1,31				
F	67,2	3,88	1,68				
Ne	84,0	4,68	2,08				
Na	104	6,84	3,67	0,50			
Mg	126	9,07	5,31	0,74			
Al	151	12,1	7,19	1,09	0,58		
Si	178	15,1	10,3	1,46	0,79		
P	208	18,7	13,5	1,95	1,06		
S	239	22,7	16,5	2,05	1,00		
Cl	273	26,8	20,2	2,44	1,25		

# DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ENERGIE ELECTRONIQUES POUR UN ATOME A PLUSIEURS ELECTRONS



## SCHEMA DE LA REGLE DE KLECHKOWSKI



La règle de Klechkowski permet de retrouver facilement l'ordre dans lequel se remplissent les sous-couches électroniques.

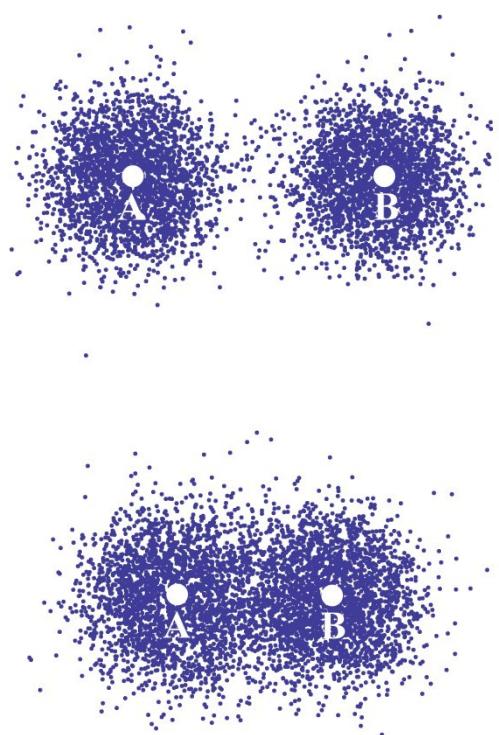
# **CHAPITRE IV : CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS**

Tableau périodique des éléments		Propriétés atomiques																																			
CONSTANTES PHYSIQUES FONDAMENTALES USUELLES																																					
1 seconde = 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental du $^{133}\text{Cs}$																																					
Groupe		Propriétés atomiques																																			
1	IA	Vitesse de la lumière dans le vide																																			
1	Hydrogène	$\text{H}$	$1\ ^1\text{S}_{1/2}$	$c$	299 792 458 m·s $^{-1}$	(exact)																															
1		$1\ ^1\text{S}_{1/2}$	$1\ ^1\text{S}_{1/2}$	$h$	6.626 070 15.10 $^{-38}$ J·Hz $^{-1}$	(exact)																															
1		$1\ ^1\text{S}_{1/2}$	$2\ ^1\text{P}_{1/2}$	$e$	1.602 170.634 10 $^{19}$ C	(exact)																															
1		$1\ ^1\text{S}_{1/2}$	$2\ ^1\text{P}_{1/2}$	$N_A$	6.022 140.76 10 $^{23}$ mol $^{-1}$	(exact)																															
1		$1\ ^1\text{S}_{1/2}$	$2\ ^1\text{P}_{1/2}$	$k$	1.380 649.140 10 $^3$ m $^{-1}$	(exact)																															
1		$1\ ^1\text{S}_{1/2}$	$2\ ^1\text{P}_{1/2}$	$e\text{V}$	1.602 170.634 10 $^{19}$ J	(exact)																															
2	Li	$2\ ^1\text{S}_{1/2}$	$3\ ^1\text{S}_{1/2}$	$m_e$	9.109 385.70 10 $^{-10}$ kg																																
2	Bé	$2\ ^1\text{S}_{1/2}$	$3\ ^1\text{S}_{1/2}$	$m_e$	0.510 998 70 10 $^{-27}$ kg																																
2	Bé	$2\ ^1\text{S}_{1/2}$	$3\ ^1\text{S}_{1/2}$	$m_p$	1.672 621.29 10 $^{27}$ kg																																
2	Bé	$2\ ^1\text{S}_{1/2}$	$3\ ^1\text{S}_{1/2}$	$m_p$	938 272.088 MeV																																
3	Na	$3\ ^1\text{S}_{1/2}$	$1\ ^1\text{S}_{1/2}$	$a$	1.137 035.999																																
3	Na	$3\ ^1\text{S}_{1/2}$	$1\ ^1\text{S}_{1/2}$	$R/hc$	Energie de Rydberg																																
3	Na	$3\ ^1\text{S}_{1/2}$	$1\ ^1\text{S}_{1/2}$	$G$	6.674 10 $^{-11}$ m $^2$ kg $^{-1}$ s $^{-2}$																																
3	Mg	$3\ ^1\text{S}_{1/2}$	$2\ ^1\text{S}_{1/2}$	$Magnesium$	22.990																																
3	Mg	$3\ ^1\text{S}_{1/2}$	$2\ ^1\text{S}_{1/2}$	$[Ne]3s^2$	24.395																																
3	K	$3\ ^1\text{S}_{1/2}$	$2\ ^1\text{D}_{3/2}$	$20\ ^1\text{S}_0$	5.1391																																
3	K	$3\ ^1\text{S}_{1/2}$	$2\ ^1\text{D}_{3/2}$	$[Ar]3s^2$	5.1391																																
3	Rb	$3\ ^1\text{S}_{1/2}$	$2\ ^1\text{D}_{5/2}$	$38\ ^1\text{S}_0$	3.6407																																
3	Rb	$3\ ^1\text{S}_{1/2}$	$2\ ^1\text{D}_{5/2}$	$[Kr]3s^2$	3.6407																																
5	Cs	$5\ ^1\text{S}_{1/2}$	$3\ ^1\text{D}_{3/2}$	$57\ ^1\text{S}_0$	4.1771																																
5	Cs	$5\ ^1\text{S}_{1/2}$	$3\ ^1\text{D}_{3/2}$	$[Kr]3s^2$	4.1771																																
5	Rb	$5\ ^1\text{S}_{1/2}$	$3\ ^1\text{D}_{5/2}$	$55\ ^1\text{S}_0$	8.5468																																
5	Rb	$5\ ^1\text{S}_{1/2}$	$3\ ^1\text{D}_{5/2}$	$[Kr]3s^2$	8.5468																																
6	Cs	$5\ ^1\text{S}_{1/2}$	$3\ ^1\text{F}_{3/2}$	$87\ ^1\text{S}_0$	3.8939																																
6	Cs	$5\ ^1\text{S}_{1/2}$	$3\ ^1\text{F}_{3/2}$	$[Kr]3s^2$	3.8939																																
6	Fr	$7\ ^1\text{S}_{1/2}$	$4\ ^1\text{P}_{1/2}$	$104\ ^1\text{S}_{1/2}$	4.0727																																
6	Fr	$7\ ^1\text{S}_{1/2}$	$4\ ^1\text{P}_{1/2}$	$[Rb]3s^2$	4.0727																																
Numéro		Etat fondamental																																			
Symbol		$1\ ^1\text{G}_{4}^o$																																			
Nom		Lanthanides																																			
Masse molaire ( $\mu$ )		à l'état fondamental																																			
Configuration électronique		Énergie diionisation (eV)																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			
Actinides		5.53866																																			

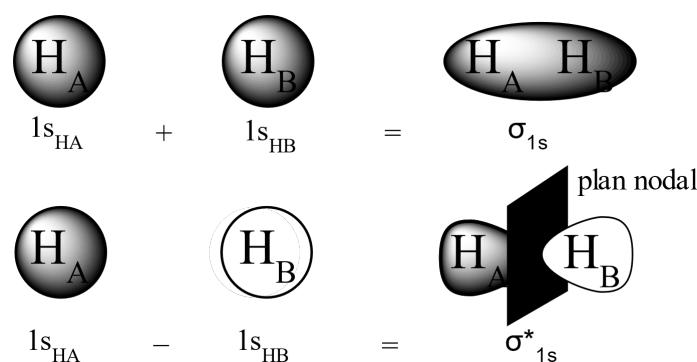
<sup>†</sup>Based upon  $^{12}\text{C}$ . O indicates the mass number of the longest-lived isotope.

## CHAPITRE V : LIAISON CHIMIQUE

### DENSITE ELECTRONIQUE DE H<sub>2</sub> :

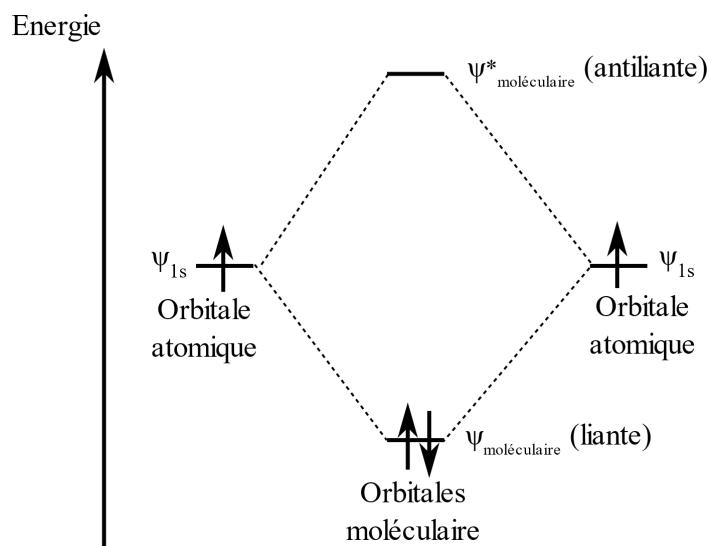


### ORBITALES MOLECULAIRES DE H<sub>2</sub> : COMBINAISONS LIANTE ET ANTI-LIANTE

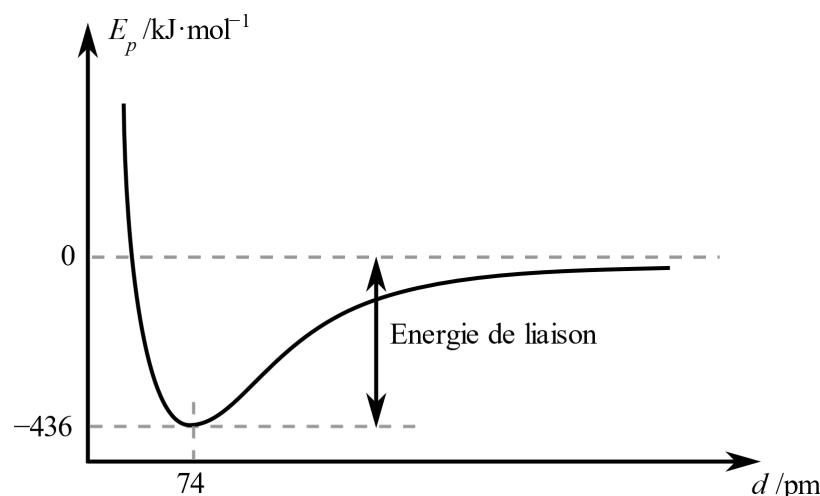


La combinaison des deux orbitales 1s donne deux orbitales moléculaires : une orbitale liante  $\sigma$  et une orbitale antiliante  $\sigma^*$ .

## DIAGRAMME D'ORBITALES MOLECULAIRES POUR LE DIHYDROGENE



## COURBE D'ENERGIE POTENTIELLE POUR LE SYSTEME H-H



**Variation de l'énergie potentielle du système formé par deux atomes d'hydrogène, en fonction de la distance de leurs noyaux.**

Par le jeu des attractions et des répulsions qui se manifestent entre deux atomes, il existe une distance pour laquelle l'énergie potentielle du système qu'ils forment est minimale. Deux atomes qui sont parvenus à cette distance forment une molécule. Ils ne peuvent être séparés que si on fournit un travail égal à l'énergie de liaison.

## ENERGIES DE LIAISON

### (Valeurs en kJ·mol<sup>-1</sup>)

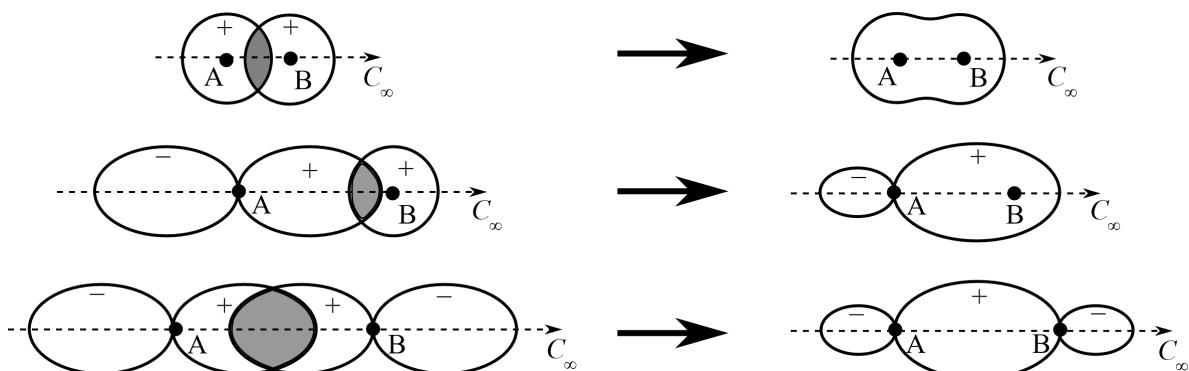
Il s'agit des valeurs des énergies relatives à la dissociation des liaisons ; ce terme sera défini, et la convention de signe à son sujet précisée, dans le cours de thermodynamique.

Liaisons simples							
H–H	436	C–H	415	N–H	391	O–H	463
H–F	563	C–C	344	N–N	159	O–O	143
H–Cl	432	C–Cl	328	N–O	175	O–F	212
H–Br	366	C–N	292	N–F	270	S–H	368
H–I	299	C–O	350	N–Cl	200	S–S	266
Liaisons multiples							
C=C	615	C=O	724	C=N	614	N=N	418
C≡C	812			C≡N	889	N≡N	946

## LONGUEURS DE LIAISON

Liaison	Longueur de liaison /pm
C–H	109
C–C	154
C=C	134
C≡C	120
C–C ↑ C=C	139
dans le benzène	
C–O	143
C=O	122
O–H	96
N–H	101

## EXEMPLE DE RECOUVREMENT $\sigma$ (sigma)

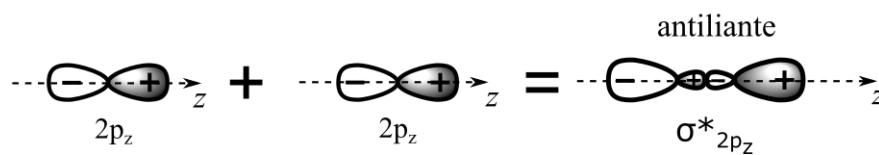
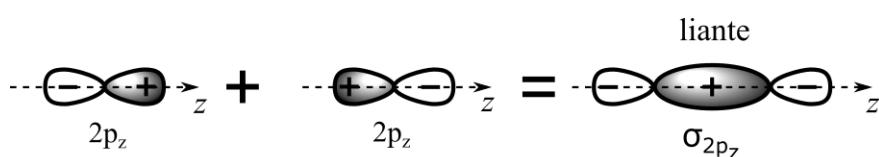


**Les trois modes de formation d'une liaison  $\sigma$**

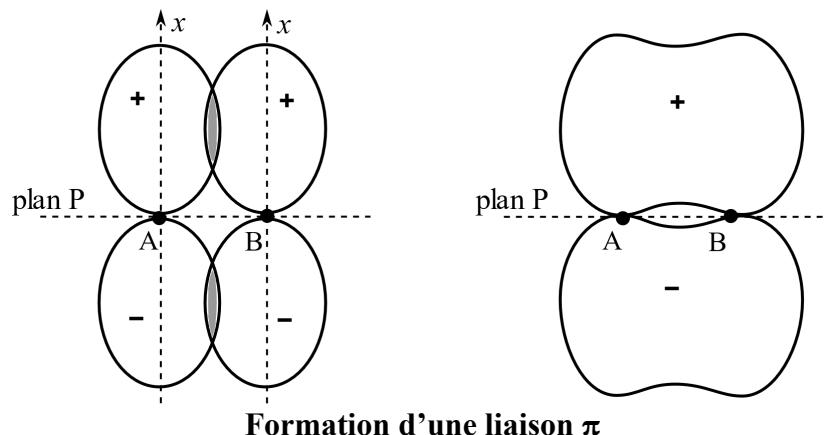
Dans les trois cas, l'orbitale moléculaire possède l'axe de symétrie de révolution  $C_\infty$  que possédaient déjà les orbitales atomiques impliquées dans sa formation (recouvrement coaxial). Dans cette figure et dans la suivante, les signes indiqués sont ceux de la fonction  $\psi$  dans la région correspondante de l'orbitale atomique ; des fonctions d'onde de même signe (mais non nécessairement positives : les signes indiqués pourraient être tous inversés) donnent lieu par recouvrement à une orbitale moléculaire liante.

N.B. Dans cette figure et dans la suivante, la représentation des orbitales est schématique ; elle indique leur allure générale et leurs éléments de symétrie, mais ne vise pas à l'exactitude mathématique.

## RECOUVREMENT AXIAL D'ORBITALES ATOMIQUES p : obtention d'ORBITALES MOLECULAIRES de type $\sigma$

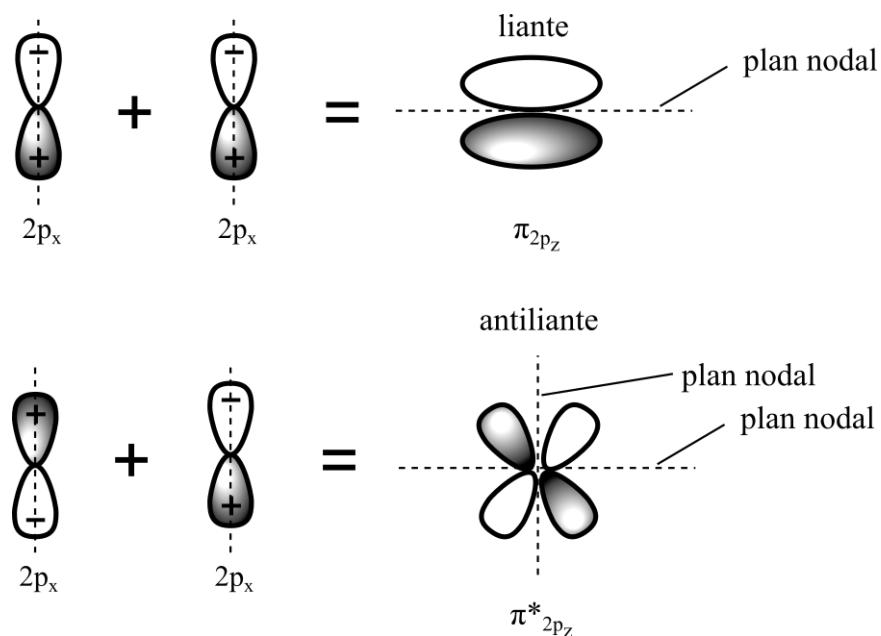


## EXEMPLE DE RECOUVREMENT $\pi$ (pi)



Les orbitales  $\pi$  ont à la fois un axe de symétrie et un plan de symétrie, qui est aussi un plan nodal. L'orbitale  $\pi$  résultant du recouvrement latéral de deux orbitales p possède également ce plan de symétrie, qui reste un plan nodal.

### RECOUVREMENT LATERAL D'ORBITALES ATOMIQUES p : obtention d'ORBITALES MOLECULAIRES de type $\pi$



En 1957 le chimiste canadien R.J Gillespie a développé les règles de la théorie de répulsion des électrons de la couche de valence (en anglais VSEPR)

**VSEPR = "Valence Shell Electron Pair Repulsion"**

## FIGURES DE REPULSION VSEPR

nombre de doublets	2	3	4	5	6
Figure de répulsion	droite	triangle équilatéral	tétraèdre	bipyramide trigonale	octaèdre
angle des liaisons	$\alpha = 180^\circ$	$\alpha = 120^\circ$	$\alpha = 109^\circ 28'$	$\alpha = 120^\circ$ $\beta = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
Représentation	$X—A—X$	$X—A\dots\dots X$	$X$ A X	$X_a$ $X_e$ $X_e$ $X_a$	$X$ $X\dots\dots A\dots\dots X$ $X$ $X$

### Localisation dans l'espace des doublets électroniques de la couche de valence d'un atome

En fonction de leur nombre, ces doubles occupent les sommets de diverses figures de répulsion, inscrites dans une sphère. Les directions dans lesquelles ils se localisent forment des angles égaux, sauf dans le cas de la bipyramide trigonale qui définit cinq directions qui ne sont pas toutes équivalentes (deux directions axiales X<sub>a</sub> et trois directions équatoriales X<sub>e</sub>).

# REGLES DE LA VSEPR

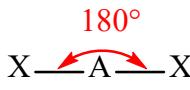
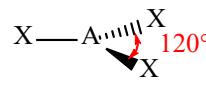
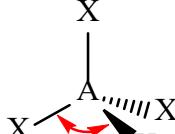
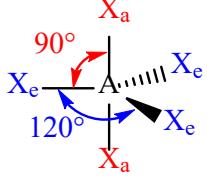
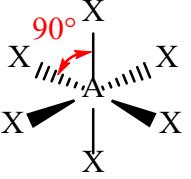
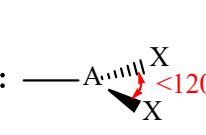
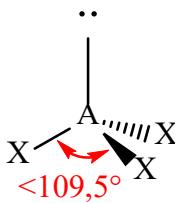
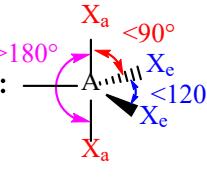
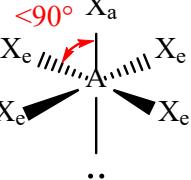
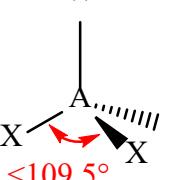
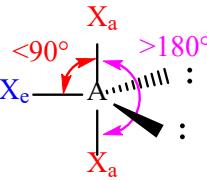
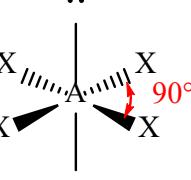
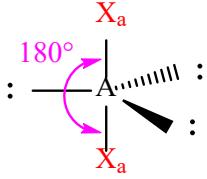
## Règles de la VSEPR

Type de molécule $AX_mE_n$	Nombre total de doublets $m + n$	Figure de répulsion	Nombre de liaisons	Géométrie (forme des molécules)	Angles (XAX) en degrés	exemples
$AX_2E_0$	2	droite	2	Droite/linéaire/alignée (A est au milieu des 2 atomes X)	180	$BeCl_2$ , $CO_2$ , $HCN$
$AX_3E_0$	3	Triangle équilatéral	3	Triangle équilatéral/plane (A est au milieu du triangle formé par 3X)	120	$BF_3$ , $AlCl_3$
$AX_2E_1$			2	Coudée (XAX forment un triangle isocèle, A est à un des sommets)	<120	$SO_2$ , $SnCl_2$
$AX_4E_0$	4	Tétraèdre	4	Tétraèdre/pyramide à base triangulaire (A est au milieu du tétraèdre)	109,5	$CH_4$ , $SiCl_4$ , $NH_4^+$
$AX_3E_1$			3	Pyramide à base triangulaire (AXXX forme la pyramide, A est à un des sommets)	<109,5	$NH_3$ , $NF_3$ , $H_3O^+$
$AX_2E_2$			2	Coudée (A est à un des sommets)	<109,5	$H_2O$ , $H_2S$
$AX_5E_0$	5	Bipyramide trigonale (bipyramide à base triangulaire)	5	Bipyramide à base triangulaire (A est au milieu de la base triangulaire de la bipyramide)	120 et 90	$PCl_5$
$AX_4E_1$			4	Tétraèdre non régulier ou balançoire (A est au milieu d'une arête)	>180 et >120 et <90	$TeCl_4$ , $SF_4$
$AX_3E_2$			3	En T (A est au milieu d'une arête, au croisement du T)	<90 et >180	$ICl_3$ , $ClF_3$
$AX_2E_3$			2	Droite/Linéaire/alignée (A est au milieu des deux X)	180	$XeF_2$
$AX_6E_0$	6	Octaèdre	6	Octaèdre (A est au milieu des carrés formés par 4 sommets de l'octaèdre)	90	$SF_6$
$AX_5E_1$			5	Pyramide à base carrée (A est au milieu de la base carré)	<90	$BrF_5$ , $IF_5$
$AX_4E_2$			4	Carré/plane (A est au milieu du carré)	90	$XeF_4$

Remarques :

- une molécule à 3 atomes ne peut être que linéaire (3 atomes alignés) ou coudée (3 atomes pas alignés)
- les doublets d'électrons non liants prennent plus de place qu'une liaison simple donc se mettent le plus éloignés les uns des autres pour pouvoir avoir le moins de gène stérique
- les doubles ou triples liaisons prennent plus de place que les simples liaisons
- Le cas ( $m + n = 5$ ) est la seule figure de répulsion où les directions ne sont pas équivalentes. Les directions dans le triangle perpendiculaire au tableau ont plus de place que ceux aux sommets des deux pyramides.
- Voir vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=keHS-CASZfc>

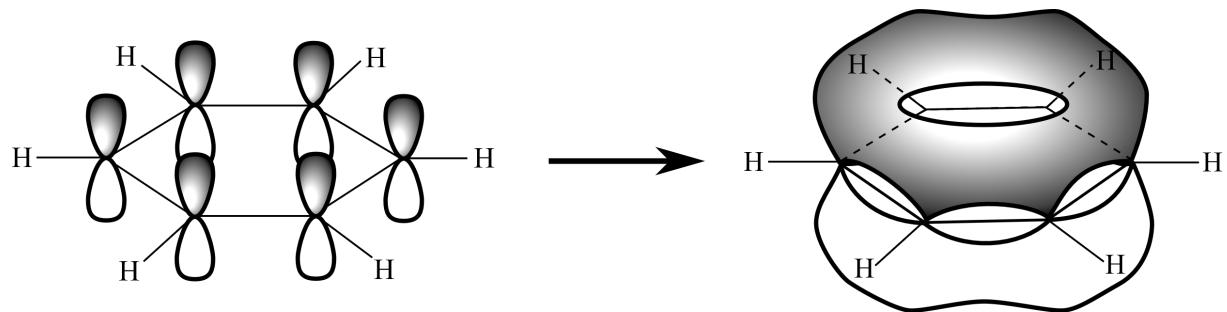
# GEOMETRIES DE LA VSEPR

Géométrie	 $\text{AX}_2\text{E}_0$ Linéaire	 $\text{AX}_3\text{E}_0$ Triangulaire plane	 $\text{AX}_4\text{E}_0$ Tétradaélique	 $\text{AX}_5\text{E}_0$ Bipyrémiale à base triangulaire	 $\text{AX}_6\text{E}_0$ Octaédrique
	 $\text{AX}_2\text{E}_1$ Coudée	 $\text{AX}_3\text{E}_1$ Pyramidale à base triangulaire	 $\text{AX}_4\text{E}_1$ Balançoire	 $\text{AX}_5\text{E}_1$ Pyramidale à base carrée	
	 $\text{AX}_2\text{E}_2$ Coudée	 $\text{AX}_3\text{E}_2$ En T	 $\text{AX}_4\text{E}_2$ Plan carré		
			 $\text{AX}_3\text{E}_1$ Linéaire		

Remarques :

- Les géométries  $\text{AX}_2\text{E}_1$  et  $\text{AX}_2\text{E}_2$  sont toutes les deux coudées mais les angles ne sont pas les mêmes.
- La géométrie  $\text{AX}_5\text{E}_1$  rend les positions axiales et équatoriales de l'octaèdre différentes.

## RECOUVREMENT $\pi$ DANS LE BENZENE ( $C_6H_6$ )



### ELECTRONEGATIVITES (Valeurs dans l'échelle de Pauling)

<b>H</b>	<b>He</b>
2,1	
<b>Li</b>	<b>Be</b>
1	1,5
<b>Na</b>	<b>Mg</b>
0,9	1,2
<b>K</b>	<b>Ca</b>
0,8	1
<b>Sc</b>	<b>Ti</b>
	1,3
<b>V</b>	<b>Cr</b>
	1,6
<b>Mn</b>	<b>Fe</b>
	1,6
<b>Co</b>	<b>Ni</b>
	1,9
<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
	1,9
<b>Ga</b>	<b>Ge</b>
	1,6
<b>As</b>	<b>Se</b>
	2
<b>Br</b>	<b>Br</b>
	2,8
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>
0,8	1
<b>Y</b>	<b>Zr</b>
	1,2
<b>Nb</b>	<b>Mo</b>
	1,6
<b>Tc</b>	<b>Ru</b>
	1,8
<b>Rh</b>	<b>Pd</b>
	2,2
<b>Ag</b>	<b>Cd</b>
	1,9
<b>In</b>	<b>Sn</b>
	1,7
<b>Sb</b>	<b>Te</b>
	1,9
<b>I</b>	<b>I</b>
	2,5
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>
0,7	0,9
<b>Lu</b>	<b>Hf</b>
	1,3
<b>Ta</b>	<b>W</b>
	1,5
<b>Re</b>	<b>Os</b>
	1,7
<b>Ir</b>	<b>Pt</b>
	2,2
<b>Au</b>	<b>Hg</b>
	2,4
<b>Tl</b>	<b>Tl</b>
	1,9
<b>Pb</b>	<b>Pb</b>
	1,8
<b>Bi</b>	<b>Bi</b>
	1,9
<b>Po</b>	<b>Po</b>
	2
<b>At</b>	<b>At</b>
	2,2
<b>Fr</b>	<b>Ra</b>
0,7	0,9
<b>Lr</b>	<b>Rf</b>
	<b>Db</b>
	<b>Sg</b>
	<b>Bh</b>
	<b>Hs</b>
	<b>Mt</b>
	<b>Ds</b>
	<b>Uuu</b>
	<b>Uub</b>
	<b>Uut</b>
	<b>Uuq</b>
	<b>Uup</b>
	<b>Uuh</b>
	<b>Uus</b>
	<b>Uuo</b>

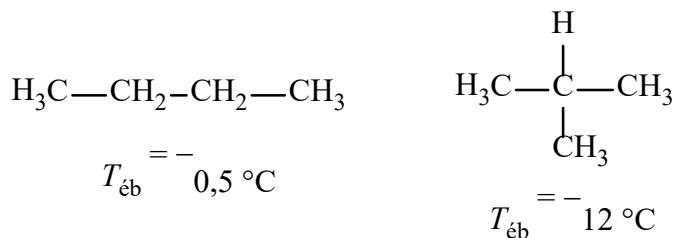
## CHAPITRE VI : STEREOCHIMIE

### ISOMERIES DE CONSTITUTION

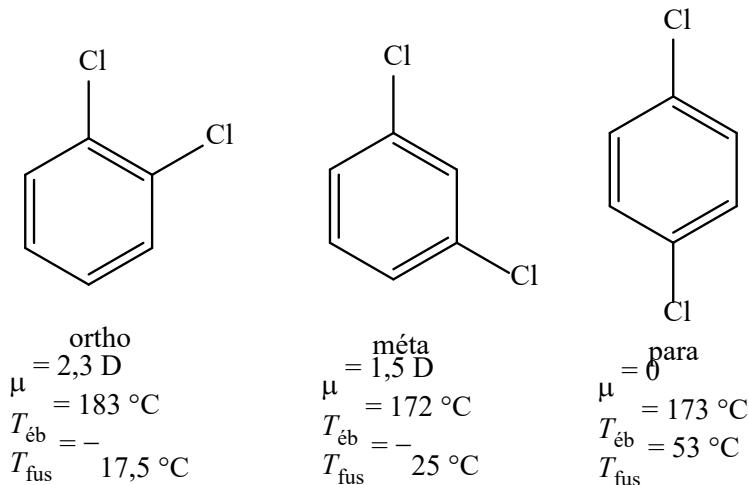
**Isomérie :** Des isomères sont des molécules de même formule brute qui ne sont pas superposables. On distingue les **isomères de constitution** (ou isomères plans) et les **stéréoisomères**.

**Des isomères de constitution** présentent des enchaînements d'atomes différents (formules semi-développées planes différentes). Leurs propriétés physiques et chimiques sont différentes.

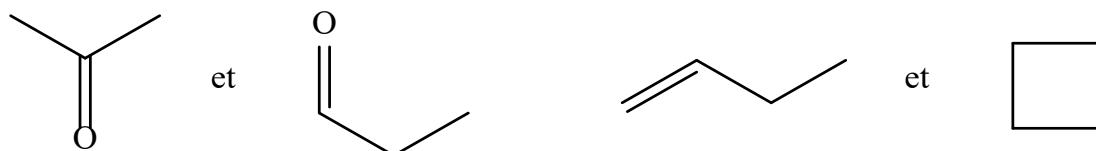
*Isomérie de chaîne :*



*Isomérie de position :*



*Isomérie de fonction :*



## LEXIQUE POUR LA STEREOISOMERIE

**Stéréoisomères** : ce sont des molécules de même constitution qui ne diffèrent les unes des autres que par la disposition des atomes dans l'espace. On distingue les isomères de conformation et de configuration.

- **Isomères de conformation ou conformères** : le passage d'une forme à l'autre résulte de rotations autour de liaisons  $\sigma$ .
- **Isomères de configuration** : le passage d'une forme à l'autre nécessite la rupture d'une liaison chimique ( $\sigma$  ou  $\pi$ ).

**Chiralité** : une molécule chirale est une molécule qui n'est pas superposable à son image donnée par un miroir plan.

Les deux configurations correspondantes sont appelées des **énantiomères**.

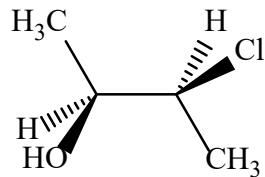
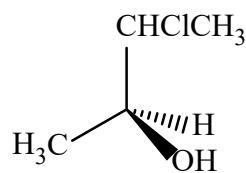
On admet qu'une molécule possédant un plan ou un centre de symétrie est **achirale** (cette condition est nécessaire mais non suffisante).

**Carbone asymétrique** : c'est un atome de carbone lié à quatre substituants différents.

**Mélange racémique** : c'est un mélange équimolaire de deux énantiomères.

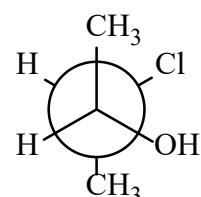
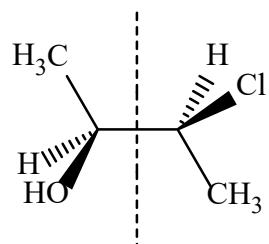
**Diastéréoisomères** : ce sont des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères.

## REPRESENTATIONS DE CRAM

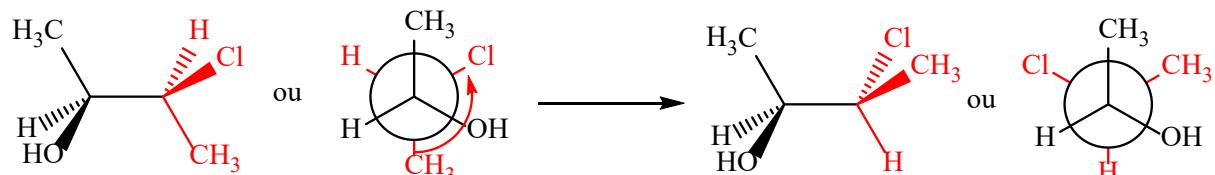


## REPRESENTATION DE NEWMAN

plan de projection

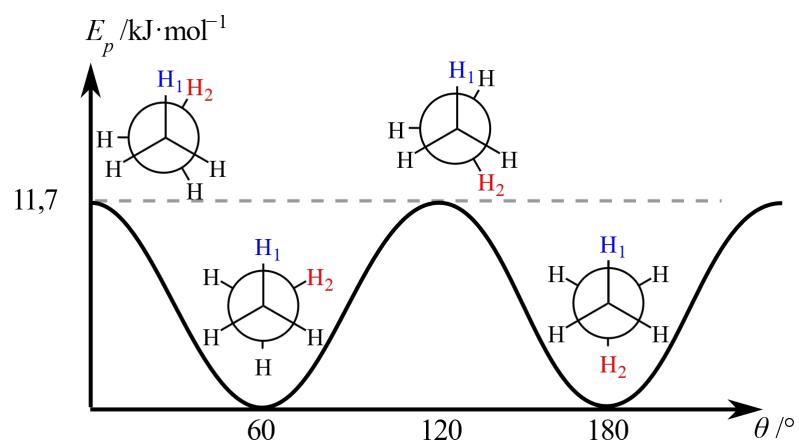


## EXEMPLE DE CONFORMATIONS

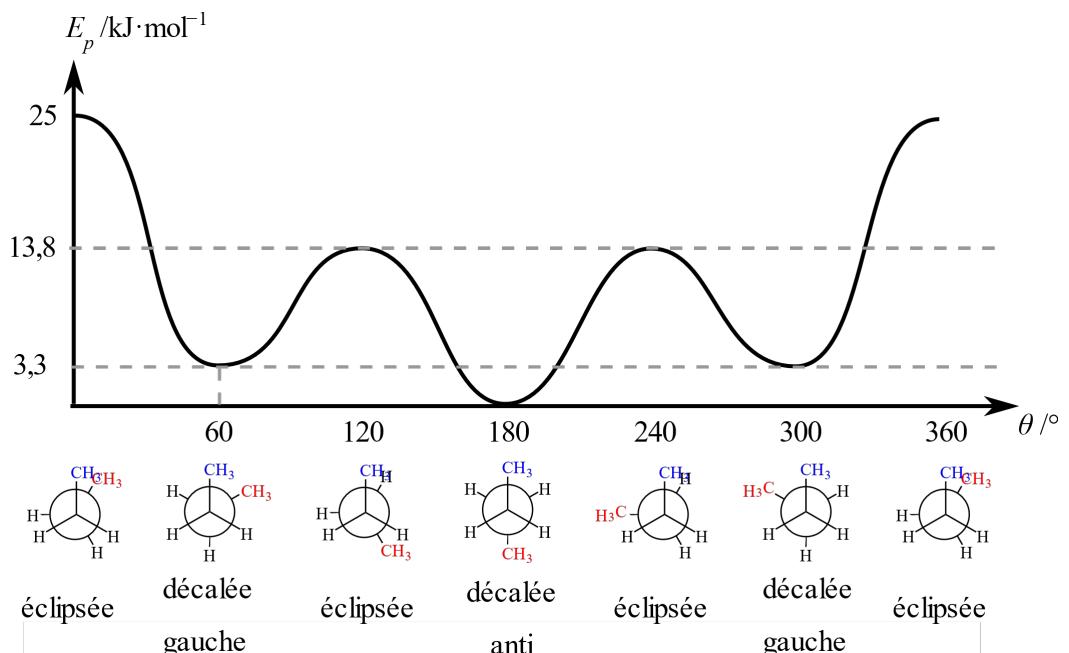


## ANALYSE CONFORMATIONNELLE

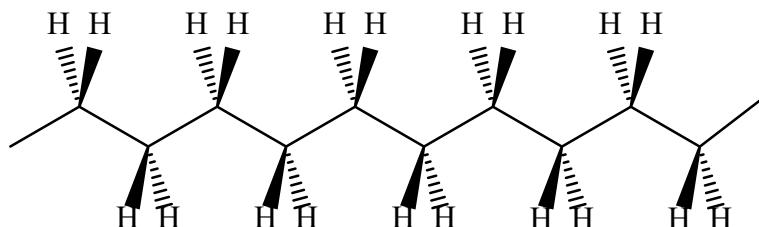
ETHANE



BUTANE

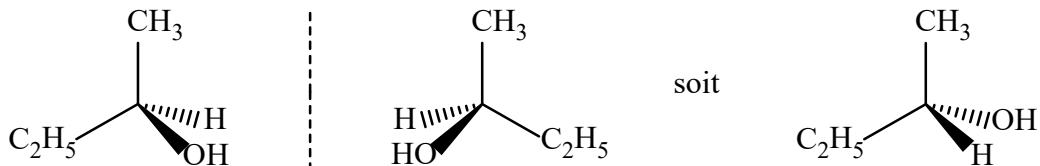


ALCANE

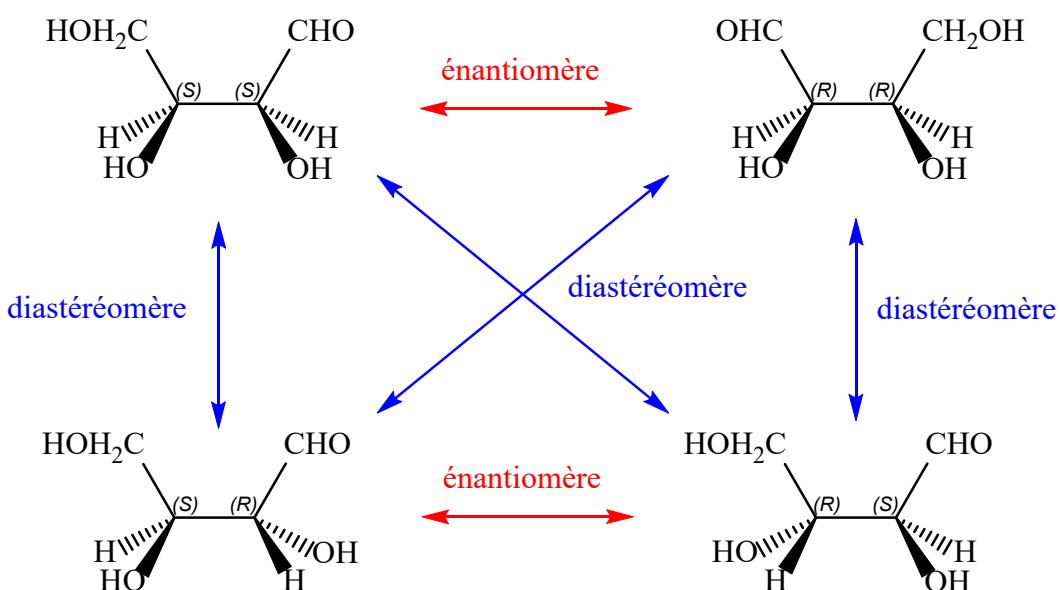


# EXEMPLES DE MOLECULES CHIRALES

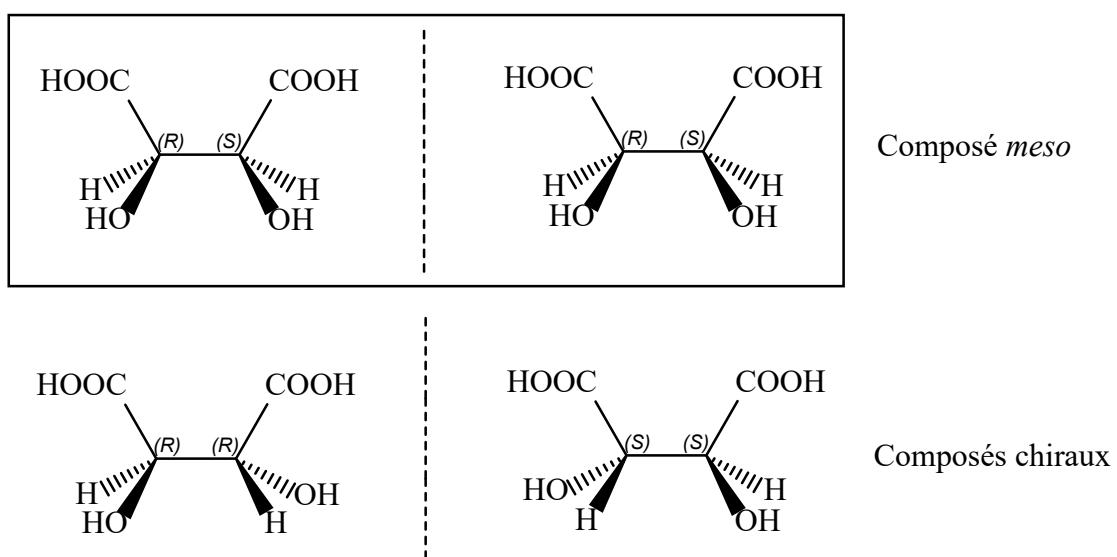
## MOLECULES POSSEDANT UN CARBONE ASYMETRIQUE



## MOLECULES POSSEDANT DEUX CARBONES ASYMETRIQUES.

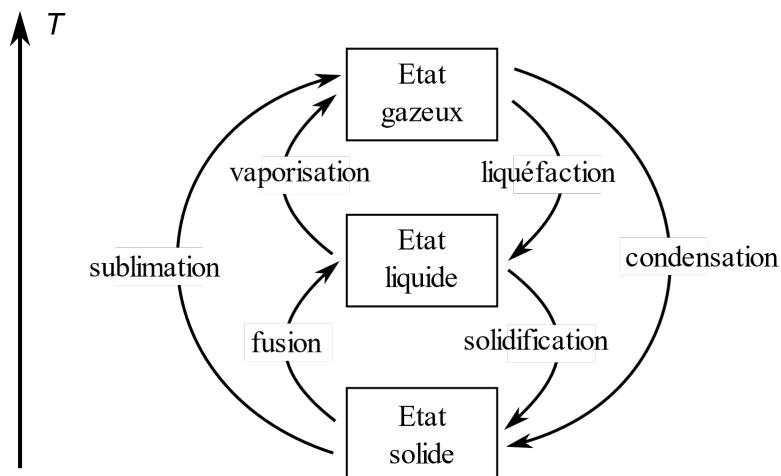


Dans certains cas, une molécule possédant deux carbones asymétriques peut être achirale (car étant son propre symétrique dans un miroir). On parle alors de forme *meso*.

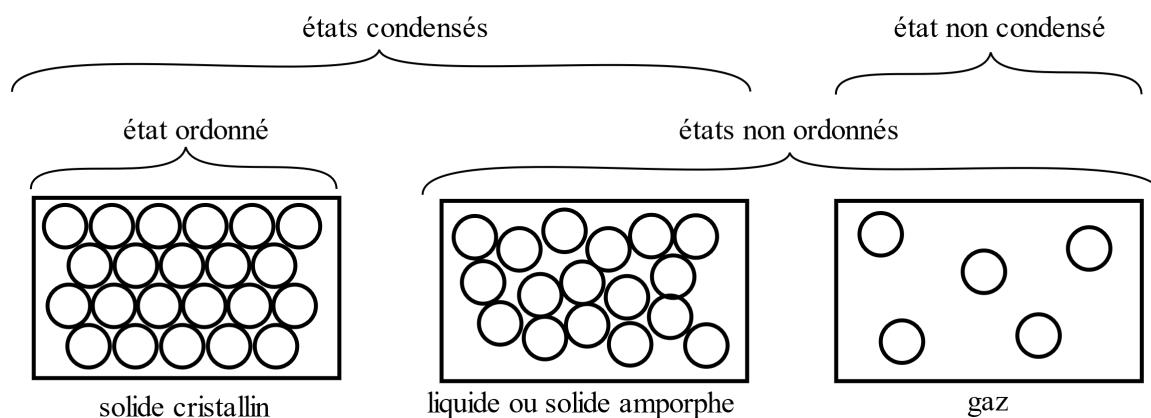


## CHAPITRE VII : INTERACTIONS MICROSCOPIQUES

### LES DIFFERENTS ETATS DE LA MATIERE



Etat	gaz	liquide	solide
Distance	grande	limitée (au contact)	courte, peu de liberté, oscillation
Géométrie	désordonnée non condensé	désordonnée condensé	ordonnée (métaux) désordonnée (amorphe) condensé
Volume propre	non	oui	oui
Forme propre	non	non (incompressible)	oui



## ELECTRONEGATIVITES

### (Valeurs dans l'échelle de Pauling)

<b>H</b>	<b>He</b>
<b>2,1</b>	
<b>Li</b>	<b>Ne</b>
<b>1</b>	<b>1,5</b>
<b>Na</b>	<b>Ar</b>
<b>0,9</b>	<b>Mg</b>
	<b>1,2</b>
<b>K</b>	<b>Kr</b>
<b>0,8</b>	<b>Ca</b>
	<b>1</b>
	<b>Sc</b>
	<b>1,3</b>
	<b>Ti</b>
	<b>1,5</b>
	<b>V</b>
	<b>1,6</b>
	<b>Cr</b>
	<b>1,6</b>
<b>Mn</b>	
	<b>1,5</b>
<b>Fe</b>	
	<b>1,8</b>
<b>Co</b>	
	<b>1,9</b>
<b>Ni</b>	
	<b>1,8</b>
<b>Cu</b>	
	<b>1,9</b>
<b>Zn</b>	
	<b>1,6</b>
<b>Ga</b>	
	<b>1,6</b>
<b>Ge</b>	
	<b>1,8</b>
<b>As</b>	
	<b>2</b>
<b>Se</b>	
	<b>2,4</b>
<b>Br</b>	
	<b>2,8</b>
<b>Rb</b>	<b>Xe</b>
<b>0,8</b>	<b>Sr</b>
	<b>1</b>
	<b>Y</b>
	<b>1,2</b>
	<b>Zr</b>
	<b>1,4</b>
	<b>Nb</b>
	<b>1,6</b>
	<b>Mo</b>
	<b>1,8</b>
<b>Tc</b>	
	<b>1,9</b>
<b>Ru</b>	
	<b>2,2</b>
<b>Rh</b>	
	<b>2,2</b>
<b>Pd</b>	
	<b>2,2</b>
<b>Ag</b>	
	<b>1,9</b>
<b>Cd</b>	
	<b>1,7</b>
<b>In</b>	
	<b>1,7</b>
<b>Sn</b>	
	<b>1,8</b>
<b>Sb</b>	
	<b>1,9</b>
<b>Te</b>	
	<b>2,1</b>
<b>I</b>	
	<b>2,5</b>
<b>Cs</b>	<b>Rn</b>
<b>0,7</b>	<b>Ba</b>
	<b>Lu</b>
	<b>Hf</b>
	<b>1,3</b>
	<b>Ta</b>
	<b>1,5</b>
	<b>W</b>
	<b>1,7</b>
<b>Re</b>	
	<b>1,9</b>
<b>Os</b>	
	<b>2,2</b>
<b>Ir</b>	
	<b>2,2</b>
<b>Pt</b>	
	<b>2,2</b>
<b>Au</b>	
	<b>2,4</b>
<b>Hg</b>	
	<b>1,9</b>
<b>Tl</b>	
	<b>1,8</b>
<b>Pb</b>	
	<b>1,9</b>
<b>Bi</b>	
	<b>1,9</b>
<b>Po</b>	
	<b>2</b>
<b>At</b>	
	<b>2,2</b>
<b>Fr</b>	<b>Uuo</b>
<b>0,7</b>	<b>Ra</b>
	<b>Lr</b>
	<b>Rf</b>
	<b>Db</b>
	<b>Sg</b>
	<b>Bh</b>
	<b>Hs</b>
	<b>Mt</b>
	<b>Ds</b>
	<b>Uuu</b>
	<b>Uub</b>
	<b>Uut</b>
	<b>Uuq</b>
	<b>Uup</b>
	<b>Uuh</b>
	<b>Uus</b>
	<b>Uuo</b>

## ENERGIES D'INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

	$\mu/D$	$M/g \cdot mol^{-1}$	Energie d'interaction /kJ·mol <sup>-1</sup>			
			Keesom	Debye	London	Total
Ar	0	40	0	0	8,50	8,50
HCl	1,03	36,5	3,30	1,00	16,80	21,10
HBr	0,78	81	0,68	0,50	21,90	23,08
HI	0,38	128	0,02	0,11	25,83	25,96

**Valeurs des énergies d'interaction de Van der Waals pour l'argon et trois acides halogénés**

Les forces de London apportent la contribution principale à la cohésion des substances moléculaires. Elles augmentent avec la masse molaire  $M$ . Les forces de Keesom et de Debye interviennent d'autant plus que le moment dipolaire  $\mu$  (exprimé ici en debye) est grand.

## TEMPERATURES DE CHANGEMENTS D'ETATS

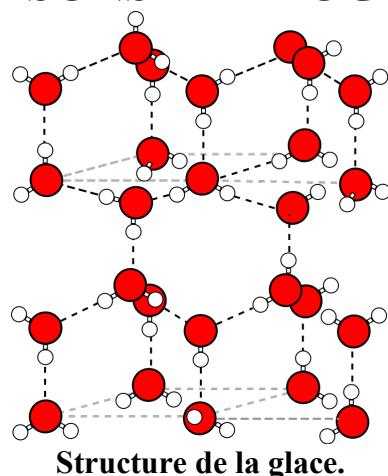
gaz rare	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\theta_{\text{vap}}/^\circ\text{C}$	hydracide	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\theta_{\text{vap}}/^\circ\text{C}$	alcanes	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\theta_{\text{vap}}/^\circ\text{C}$
He	4	-268,9	HCl	36,5	-83,7	CH <sub>4</sub>	16	-161
Ne	20	-245,9	HBr	81	-67,0	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30	-88
Ar	40	-185,7	HI	128	-35,4	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44	-42

**Evolution de la masse molaire  $M$  et de la température normale de vaporisation  $\theta_{\text{vap}}$  (en °C, sous une pression de 101 325 Pa) dans trois séries : gaz rares, hydracides, hydrocarbures saturés (alcanes).**

Colonne 15	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\theta_{\text{vap}}/^\circ\text{C}$	Colonne 16	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\theta_{\text{vap}}/^\circ\text{C}$	Colonne 17	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\theta_{\text{vap}}/^\circ\text{C}$
NH <sub>3</sub>	17	-33	H <sub>2</sub> O	18	+100	HF	20	+19
PH <sub>3</sub>	34	-87	H <sub>2</sub> S	34	-61	HCl	36,5	-84
AsH <sub>3</sub>	78	-55	H <sub>2</sub> Se	81	-42	HBr	81	-67
SbH <sub>3</sub>	131	-17	H <sub>2</sub> Te	130	-2	HI	128	-35

**Evolution de la masse molaire  $M$  et de la température normale de vaporisation  $\theta_{\text{vap}}$  (en °C, sous une pression de 101 325 Pa) des composés hydrogénés formés par les quatre premiers éléments des colonnes 15, 16 et 17 du tableau périodique.**

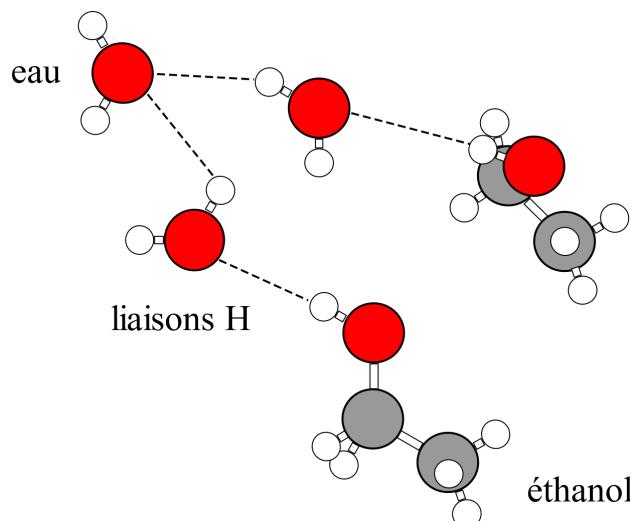
## LIAISONS HYDROGÈNE



**Structure de la glace.**

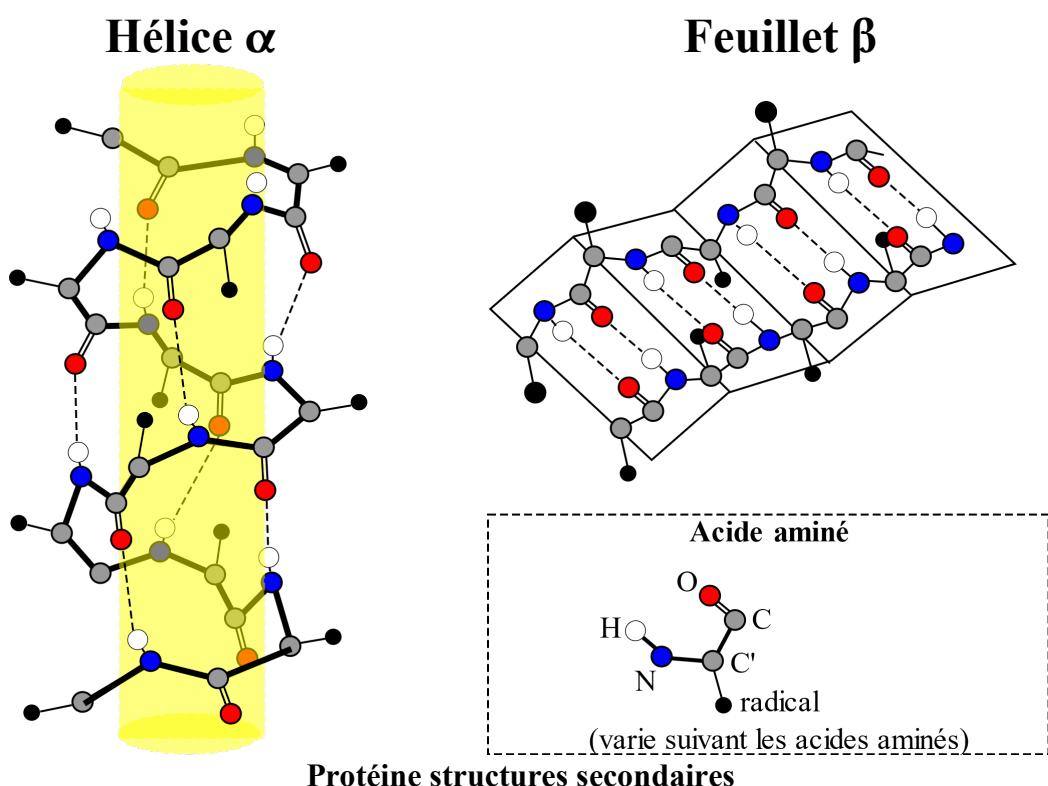
Les liaisons hydrogène qui associent les molécules d'eau ont, tout comme les liaisons covalentes O-H des molécules, une orientation déterminée autour des atomes d'oxygène. Il en résulte pour la glace une structure strictement ordonnée et l'existence de cavités est responsable de l'augmentation de volume qui accompagne la congélation de l'eau.

## LIAISONS HYDROGÈNE

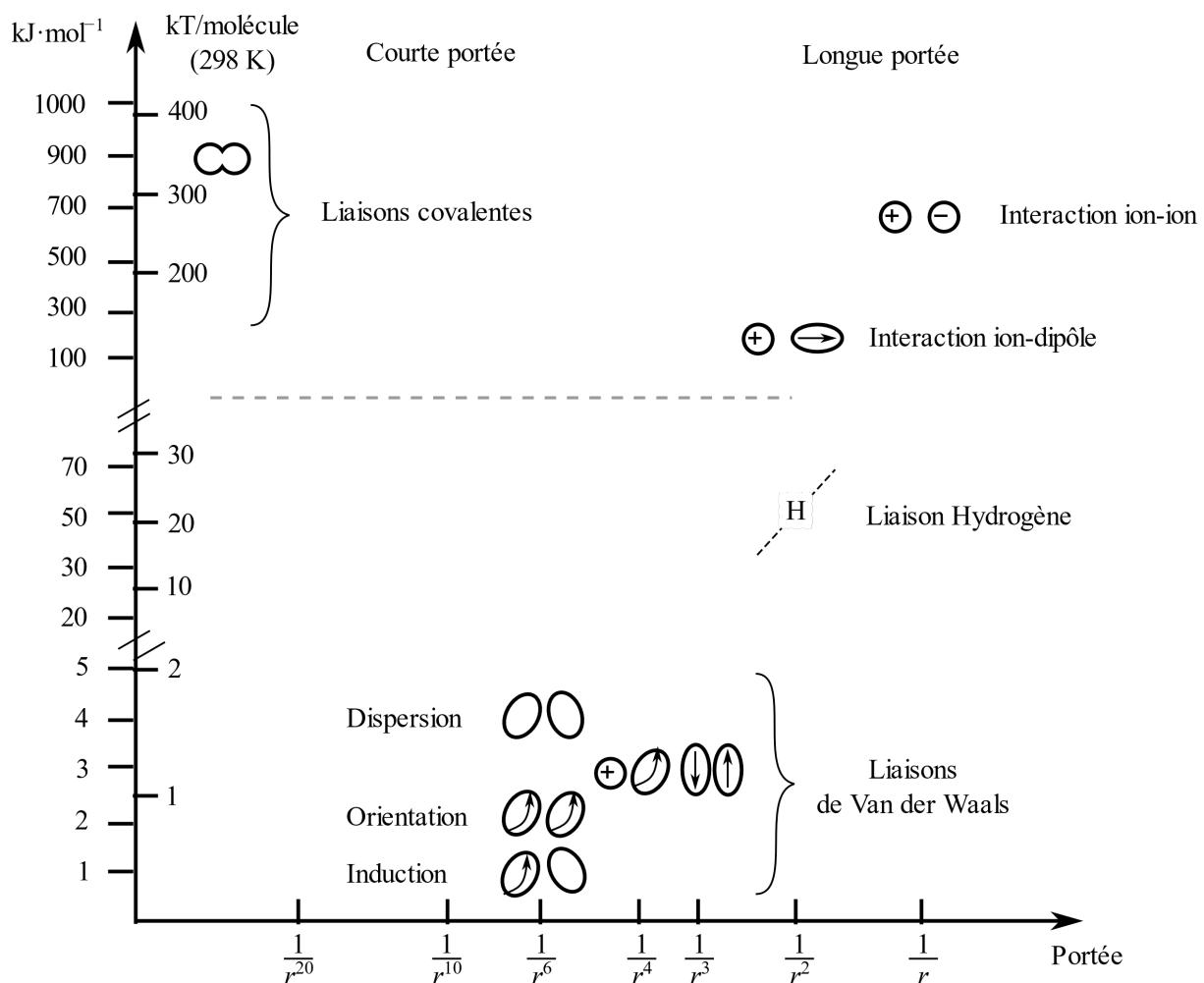


Structure liaisons H entre l'eau et l'éthanol

## LIAISONS HYDROGÈNE

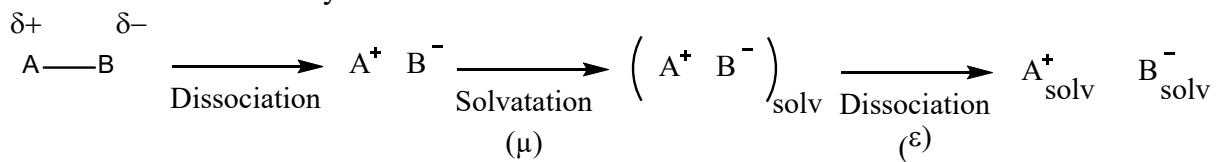


# ORDRES DE GRANDEURS ET PORTEE DES FORCES INTERMOLECULAIRES

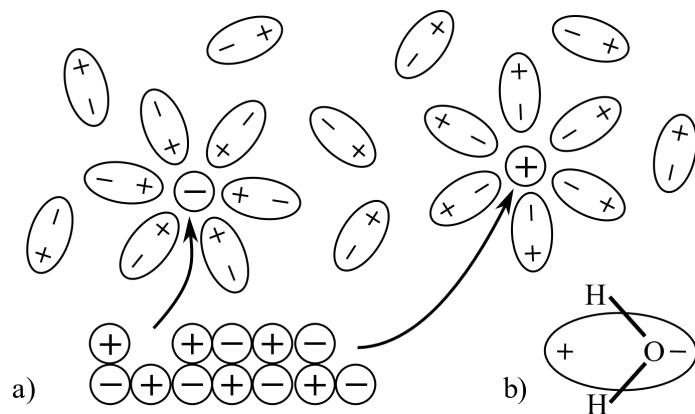


## **LES SOLVANTS**

### Dissolution d'un électrolyte :



# Solvatation par interaction ion-dipôle



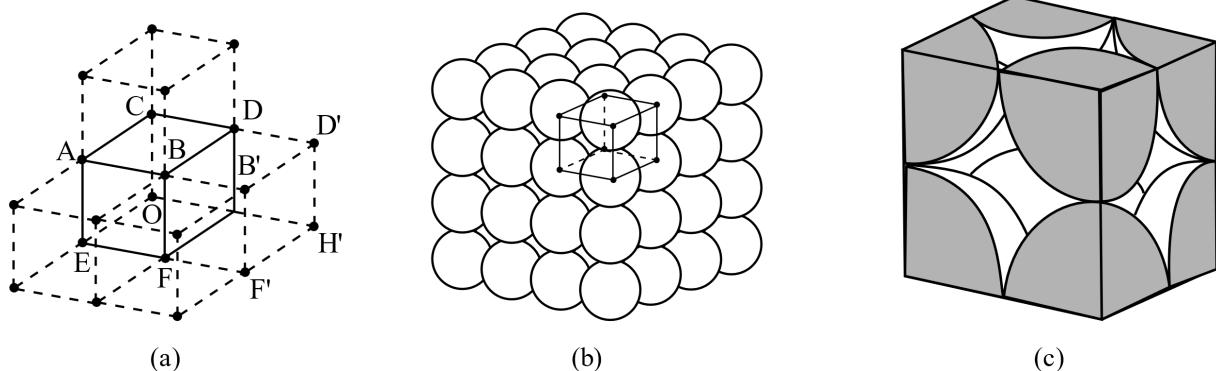
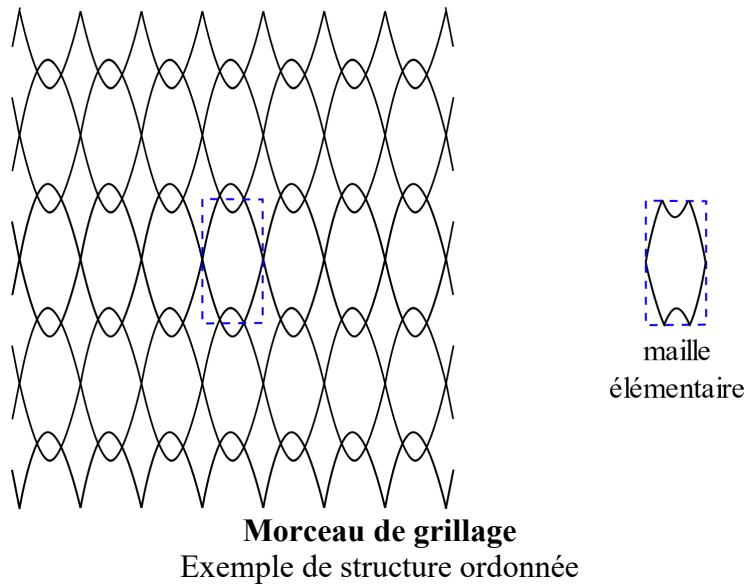
- (a) Les ions arrachés au cristal attirent autour d'eux les molécules d'un solvant polaire. Le schéma proposé es plan, mais ces molécules se disposent autour de l'ion en nombre, et dans des dispositions spatiales, propres à réaliser la meilleure occupation de l'espace disponible.
  - (b) Le dipôle équivalent de la molécule d'eau est orienté selon la bissectrice de l'angle formé par les deux liaisons O-H.

## **Exemples de solvant**

			Nom et formule	$\epsilon$	$\mu /D$
Aprotique	Non dissociant	Apolaire	Cyclohexane	2,0	0
		Polaire	Ethoxyéthane (éther)	4,3	1,25
	Intermédiaire	Polaire	Propanone (acetone)	20,7	2,7
Protique	Intermédiaire	Polaire	Ethanol	24,5	1,7
	Dissociant		Eau	78,5	1,8

## CHAPITRE VIII : L'ETAT SOLIDE

# **STRUCTURES ORDONNEES, RESEAUX**



**Réseau cubique simple, pour un solide constitué d'un seul type de particules (exemple : métal pur).**

- (a) L'espace peut être rempli, sans limites, par des cubes juxtaposés dans les trois directions orthogonales. Sur ce schéma, les points figurant les centres des particules, non les particules elles-mêmes.
  - (b) En réalité, les particules (atomes ou ions) sont empilées au contact les unes des autres.
  - (c) Chaque particule appartient à 8 cubes adjacents, de sorte que chaque maille cubique n'en contient que  $1/8$ . Au total, une maille contient donc  $8/8$  de particule, soit l'équivalent de 1 particule.

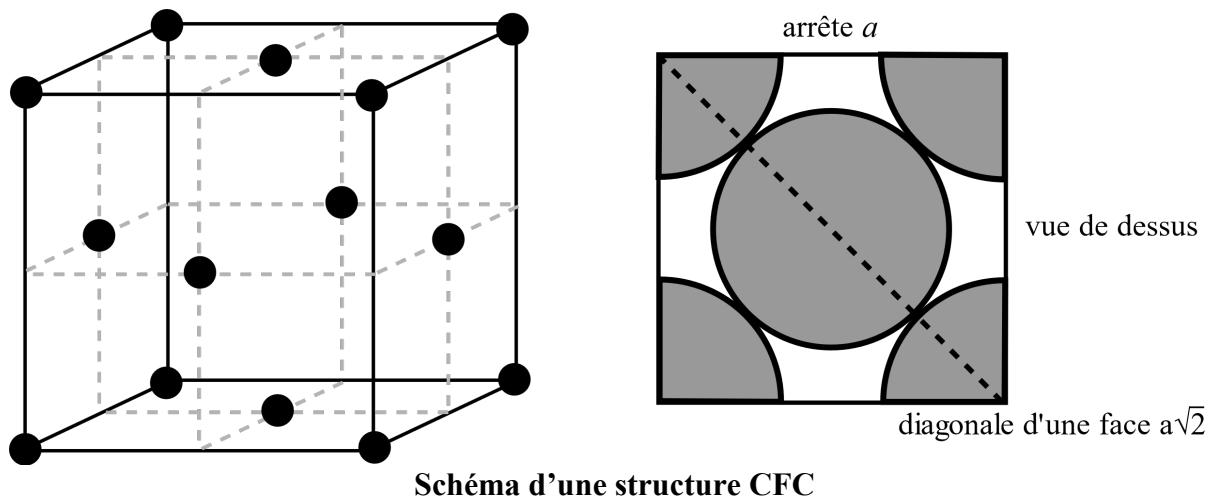
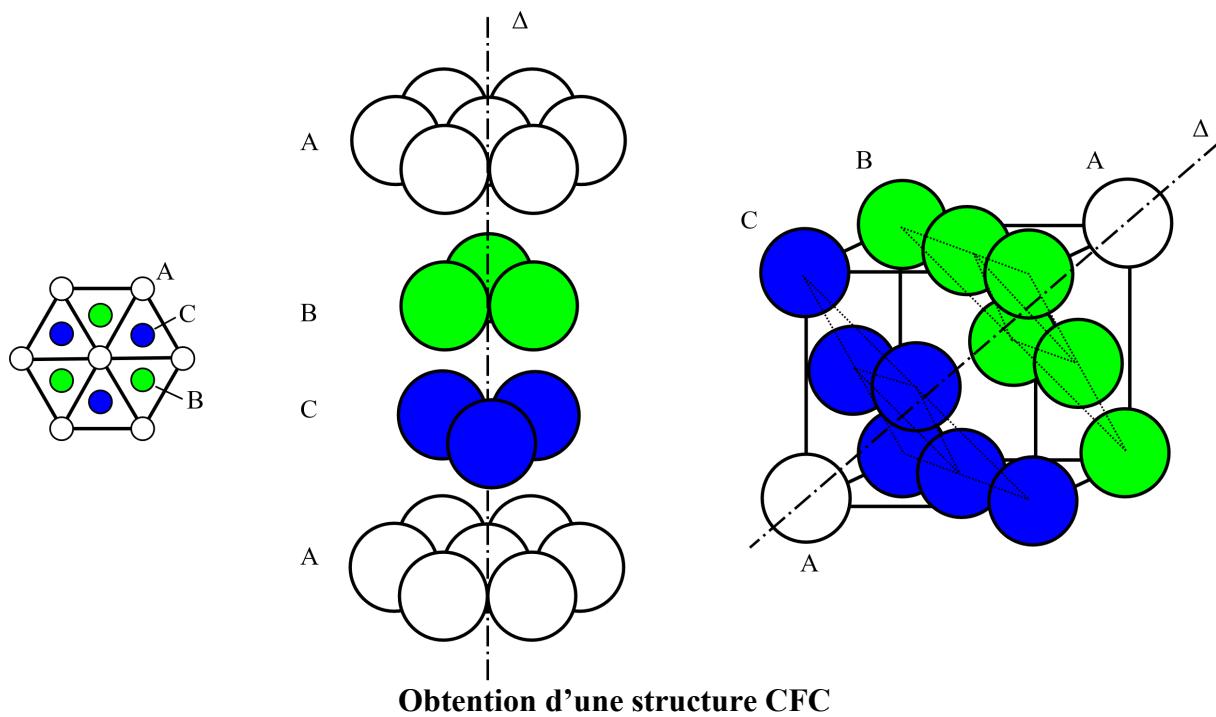
# SYSTEMES CRISTALLINS

## RESEAUX DE BRAVAIS

Systèmes cristallins		cubique	quadratique	orthorhombique	monoclinique	rhomboédrique	hexagonal	triclinique
		$a = b = c$	$a = b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a = b = c$	$a = b \neq c$	$a \neq b \neq c$
Réseaux de Bravais	$m = 1$	simple	simple	simple	simple	simple	simple	simple
	$m = 2$	centré	centré	centré	base centrée	basé centrée		
	$m = 4$	face centrée		face centrée				

Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais qui en découlent.

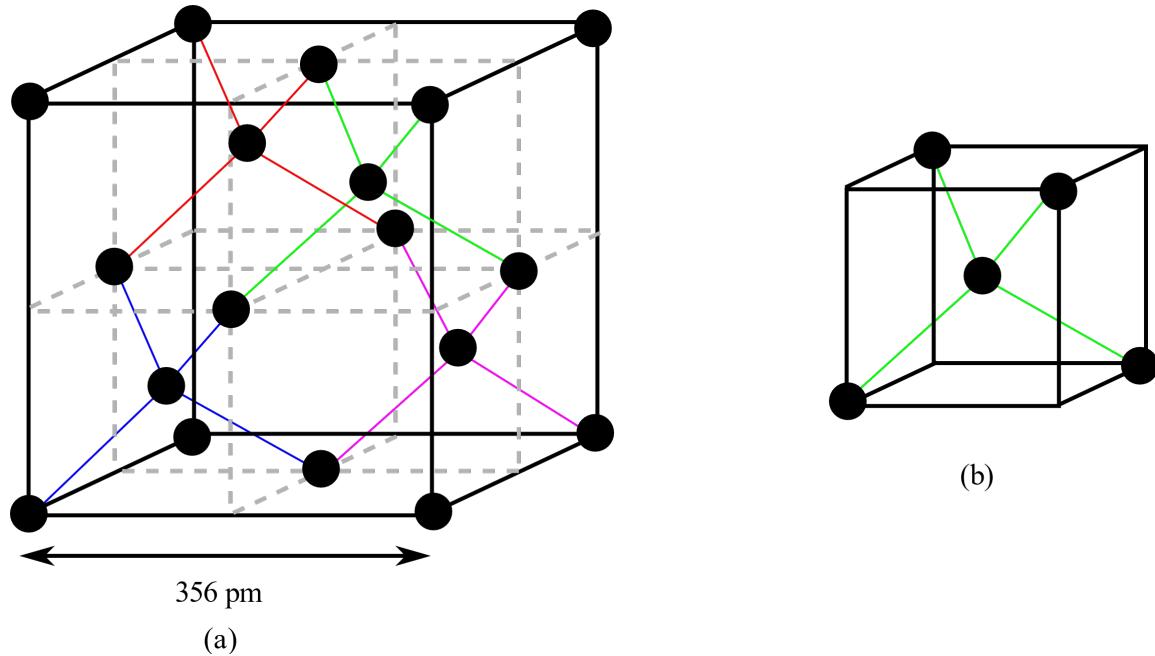
## STRUCTURE CUBIQUE A FACES CENTREES (structure compacte)



Dans une structure CFC, les motifs sont en contact le long de la diagonale d'une face.

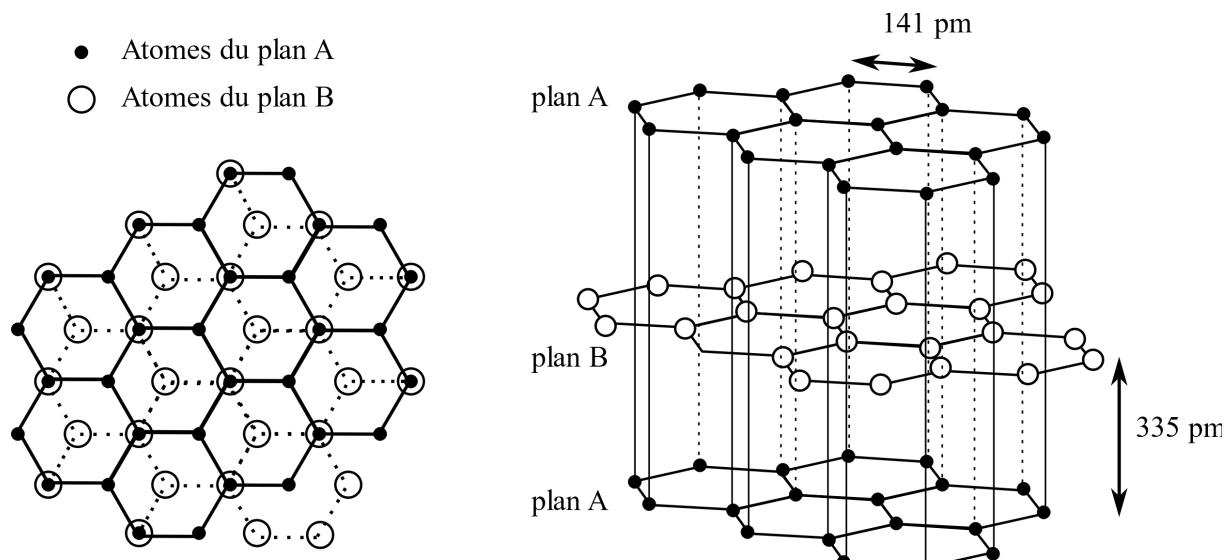
## STRUCTURES CRISTALLINES DU CARBONE

### Structure diamant :



- (a) Modèle éclaté de la maille du carbone diamant
- (b) Environnement tétraédrique du carbone

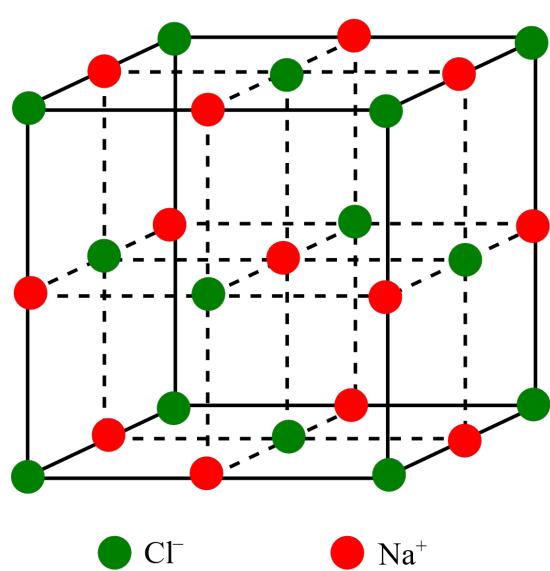
### Structure graphite :



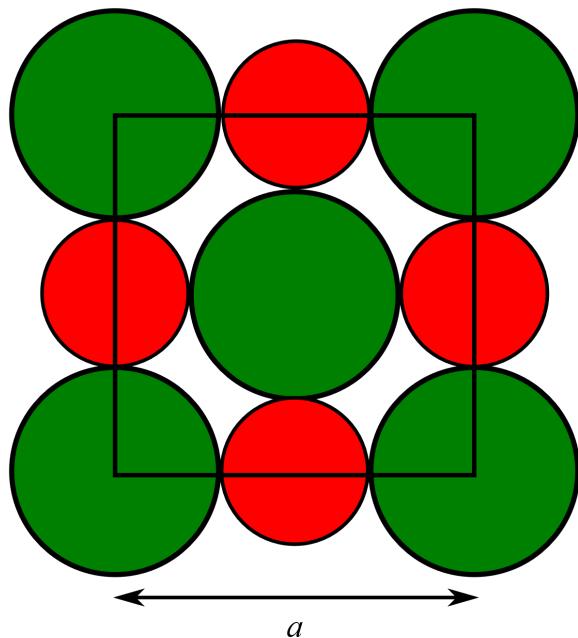
## SOLIDES IONIQUES

### Maille cubique de NaCl :

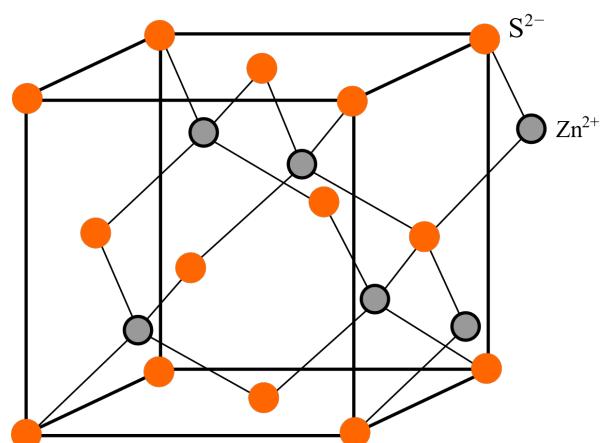
Représentation éclatée de la maille NaCl



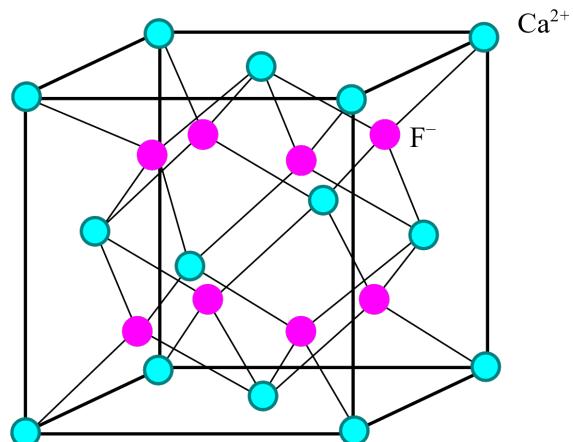
Plan de base de la maille cubique



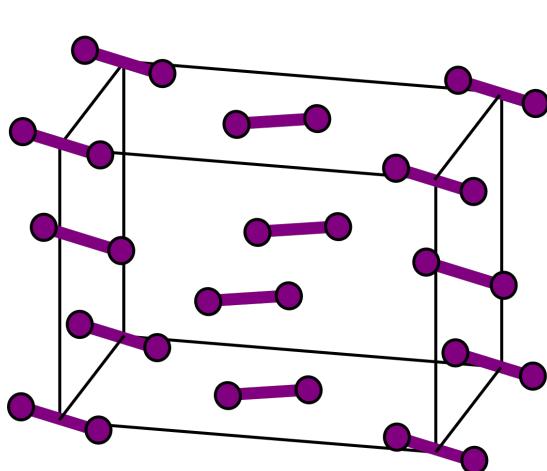
### Maille cubique de ZnS :



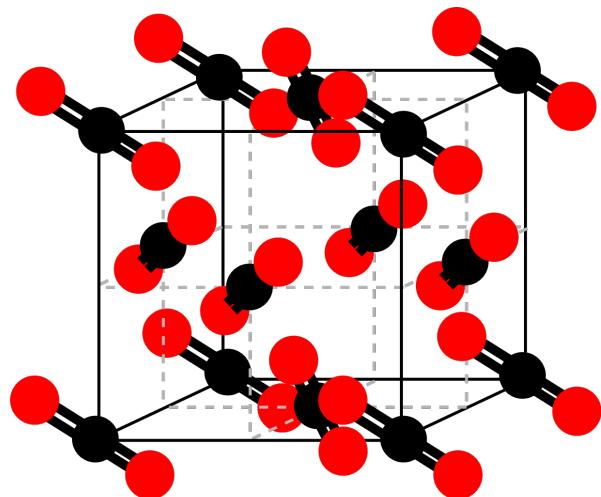
### Maille cubique de CaF<sub>2</sub> :



## SOLIDES MOLECULAIRES



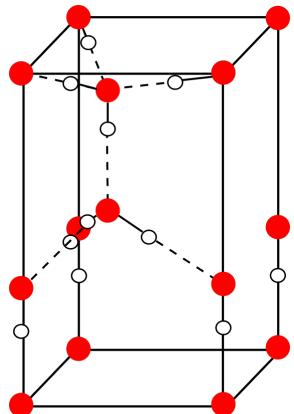
a)



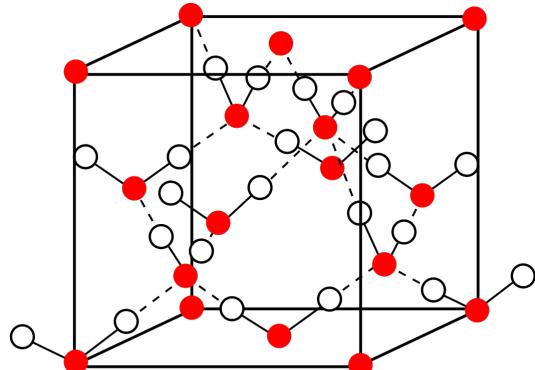
b)

- a) Représentation éclatée de la maille du diiode  $I_2$  solide. La maille est une maille orthorhombique de paramètres de maille  $a = 978$ ,  $b = 469$  et  $c = 714$  pm. La distance entre les deux atomes d'iode d'une molécule est de 260 pm alors que la distance entre deux molécules de diiode est de 356 pm.
- b) Représentation éclatée de la maille du dioxyde de carbone de type cubique.

## STRUCTURES DE LA GLACE :



glace hexagonale



glace cubique

