Chimie générale - Notes and Summary

Mahel Coquaz

Spring Semester 2025

Contents

1	\mathbf{Ato}	nistique	5
	1.1	L'atome	5
	1.2	Structure de l'atome	6
		1.2.1 La conception (semi)quantique	6
		1.2.2 Le modèle de Schrödinger	7
			10
	1.3		11
		1.3.1 Récapitulatif des tendances périodiques	11
2	Liai	ons chimiques	13
	2.1		13
			13
	2.2	* -	14
			14
	2.3		15
		-	15
			16
	2.4		17
			17
			17
			18
3	Sto	chiométrie	19
	3.1	Quantités chimiques	19
			19
			20
		2 1 2 Théorie ainétique des mas	20

4 CONTENTS

Chapter 1

Atomistique

1.1 L'atome

Le modèle de l'atome Les molécules sont constituées d'atomes qui se partagent des électrons, ces liaisons chimiques dépendent des électrons externes et donc de la configuration électronique des atomes. Le modèle de l'atome:

- 1. Modèle Rutherford
 - L'électron tourne autour du noyau de manière aléatoire.
 - Rendu obsolète.
- 2. Modèle Schrödinger
 - On ne sait pas précisément où est l'électron, c'est un modèle mathématique.
 - Modèle actuel, quantique.
- 3. Modèle Bohr
 - L'électron tourne autour du noyau selon des orbites précises correspondant à des niveaux énergétiques.
 - Physiquement faux mais toujours utilisé pour décrire certaines propriétés atomiques.
- 4. Modèle Thomson
 - Charge positive distribuée uniformément sur une sphère. Les électrons sont distribués de manière à contrebalancer cette charge.
 - Obsolète.

L'atome et ses constituants L'atome est constitué de:

- Le noyau de diamètre $^{\sim}1$ femtomètre (10^{-15}m)
 - Protons
 - * Masse: 1.0073 uma¹
 - * Charge: Positive (+1)
 - Neutrons
 - * Masse: 1.0087 uma * Charge: Neutre (+0)
- Le nuage électronique de diamètre 1 Ångstrom (1 Å = 10^{-10} m)
 - Électrons
 - * Masse: $5.486 \times 10^{-4} \text{ uma}$ * Charge: Négative (-1)

Les atomes d'un élément Les protons, neutrons, électrons sont les mêmes pour chaque élément.

Un élément est caractérisé par son nombre de protons (numéro atomique)

Un atome électriquement neutre comporte le même nombre d'électrons que de protons.

Un atome contenant un nombre différent d'électrons et de protons est appelé ion (monoatomique). On distingue les cations (chargés positivement) des anions (chargés négativement).

Les isotopes d'un même élément diffèrent par leur nombre de neutrons. Les isotopes d'un élément ont la même réactivité chimique.

La notation d'un atome est la suivante:

$$\begin{array}{ccc} X_A^Z & & Anombre demasse \\ Znumero atomique \end{array}$$

1.2 Structure de l'atome

La conception (semi)quantique 1.2.1

Les travaux de Niels Bohr Chez Bohr l'énergie d'un électron est quantifiée: ce sont les niveaux d'énergie.

Les valeurs permises des niveaux d'énergie sont définies par:

$$E_n = -\frac{R_h}{n^2}$$

$$\begin{array}{l} R_h = 2.179{\times}10^{-18}~\mathrm{J} = 13.6\mathrm{eV^2} \\ \mathrm{n} \in \mathbb{N} \end{array}$$

Chaque valeur possible pour l'énergie correspond à une trajectoire et une distance noyau-électron. Le niveau n = 1 correspond au niveau d'énergie le plus bas et à l'orbite la plus proche du noyau, c'est l'état fondamental.

 $^{^{1}}$ 1 uma = 1.66054 × 10⁻²⁴ g 2 1eV = 1.602×10⁻¹⁹C × 1V

Les changements d'énergie de l'électron s'opèrent par sauts discontinus et le passe dans un **état excité**. Tant qu'un électron demeure à un niveau d'énergie donné, il ne peut pas émettre d'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique.

Lorsque $\lim_{n\to\infty} E_n = 0$, c'est l'ionisation.

$$\Delta E_n = E_{n_{arriv\acute{e}}} - E_{n_{d\acute{e}part}}$$

Résumé du modèle de Bohr

- 1. On a un atome stable.
- 2. L'énergie d'un électron est quantifié (et quantifiable).
- Bonne (mais imparfaite) explication du spectre de l'atome d'hydrogène et des atomes avec un seul électron.

$$E_n = -\frac{Z^2 R_h}{n^2}$$

Limitations:

- 1. N'explique pas la structure fine des spectres d'hydrogène (manque une information supplémentaire: le spin)
- 2. Ne s'applique pas aux atomes avec plusieurs électrons (car les intéractions entre électrons sont décrites par la valeur efficace de ${\bf Z}$)

$$E_n = -\frac{Z_{eff}^2 R_h}{n^2}$$

Bohr	Schrödinger				
L'électron est décrit comme une	L'électron est décrit par une				
particule avec une trajectoire	fonction d'onde ψ liée à la prob-				
précise.	abilité de présence.				
Lois de la mécanique classique	Lois de la mécanique quantique				
selon Newton.	selon Schrödinger.				
Case quantique: définit seule-	Orbitale: définit à la fois le				
ment le niveau d'énergie de	niveau d'énergie et la probabilité				
l'électron (orbite)	de présence de l'électron.				

1.2.2 Le modèle de Schrödinger

Les solutions de l'équation de Schrödinger

- 1. La résolution analytique de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène ou numérique pour les atomes à plusieurs électrons n'est pas au programme de ce cours.
- 2. Les diverses solutions de l'équation de Schrödinger sont des orbitales Ψ_n , l, m_l définies par 3 nombres entiers (appelés nombres quantiques): n, l, m_l .

- 3. Une orbitale est une expression mathématique. La représentation géométrique des orbitales n'est possible que pour un pourcentage défini de probabilité de présence d'un lectron (par exemple 90%) car l'expression mathématique de l'orbitale n'est pas finie.
- 4. Pour définir un électron dans une orbitale, nous avons besoin d'un $4^{\grave{e}me}$ nombre quantique: le spin m_s .
- 5. La configuration électronique nous permet de déterminer le nombre l'électrons de valence (les électrons de la couche externe avec le nombre quantique n le plus grand).

Les nombres quantiques

Les quatres nombres quantiques décrivent l'état d'un électron (énergie, région d'espace:

- 1. \mathbf{n} : principal ($n \ge 1$)
- 2. 1: secondaire $(0 \le l \le n 1)$
- 3. m_l : magnétique (-l $\leq m_l \leq$ l)
- 4. m_s : spin $(\pm \frac{1}{2})$

Principe d'exclusion de Pauli Il ne peut exister que deux atomes définis par le même groupe de quatre nombres quantiques. Une orbitale comprenant au maximum deux électrons de spins *opposés*

Configuration électronique des atomes

La configuration électronique d'une atome décrit la distribution des électrons dans ces diverses orbitales.

Notation spdf

- Niveau d'énergie $n \to$ désigné par un nombre
- Type d'orbitale $l \to \text{désign\'e par une lettre (s, p, d, f)}$
- $\bullet\,$ Nombre d'électrons dans l'orbitale \to désigné par un exposant

$$1s^22s^22p^3$$

- \nearrow 2 électrons dans l'orbitale 1s
- \rightarrow 2 électrons dans l'orbitale 2s
- \searrow 3 électrons dans l'orbitale 2p

Notation spdf étendue on peut distribuer des électrons dans les orbitales, on les représente dans des ≪cases quantiques≫.

$$1s^22s^22p_x^12p_y^12p_z^1$$

Se traduit par:

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	1	 	1
1s	2s	2p		

Répartition des électrons autour du noyau

- Répartition en couches (n = 1, 2, 3...) et sous couches (s, p, d...)
- Le remplissage des couches et sous couches se fait selon la séquence d'énergie croissante (princide de construction d'Aufbau)
- L'état fondamental se construit à partir de:
 - La règle d'exclusion de Pauli 1.2.2
 - La règle de Hund : L'arrangement le plus stable est celui contenant le plus de spin parallèles.

À l'état fondamental, les électrons occupent les orbitales correspondant aux plus bas niveaux d'énergie possible.

La règle de Klechkowski/l'Aufbau

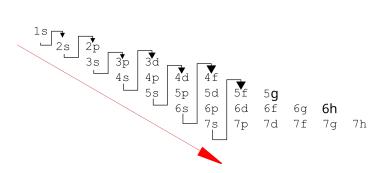


Figure 1.1: Règle de Klechkowski

Exceptions à la règle de l'Aufbau Il existe certaines exceptions à ces règles ELLES NE SONT PAS AU PROGRAMME, mais il faut être au courant de leur existence.

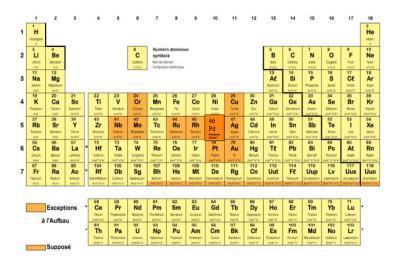


Figure 1.2: Exceptions à l'Aufbau

1.2.3 Classification périodique des éléments

Classification selon Z La classification des éléments se fait selon l'ordre croissant du numéro atomique Z. Les 92 premiers éléments sont dits "naturels" tandis que les éléments de 93 à 118 ont été préparés artificiellement.

Les colonnes sont désignées par un numéro de 1 à 18 ou par des symboles (IA, IIA, IIB...). Les éléments d'une même colonne constituent un groupe et portent un nom particuliers (i.e. métaux alcalins, gaz rares, halogènes, alcalinoterreux...). Ils ont également le **même nombre d'électrons de valence**³.

Les lignes sont appelées **périodes**, elles sont numérotées de 1 à 7.

Le rayon atomique Il existe plusieurs définitions du rayon atomique: par le calcul et la demi-distance entre centres d'atomes voisins (données expérimentales).

Le rayon atomique augmente en bas le long d'un groupe et diminue de gauche à droite le long d'une période $(Z_{eff}^4 \nearrow)$:

$$r \propto \frac{n^2}{Z_{eff}}$$

Charge nucléaire effective Z_{eff}

$$Z_{eff} = Z - \delta$$

avec Z_{eff} la charge nucléaire effective, Z la charge nucléaire réelle et δ l'effet d'écran des électrons.

³électrons sur la dernière couche électronique de l'atome

⁴Zeff est la charge effective ressentie par l'électron le plus éloigné du noyau. Elle dépend de la charge du noyau et des autres électrons de l'atome.

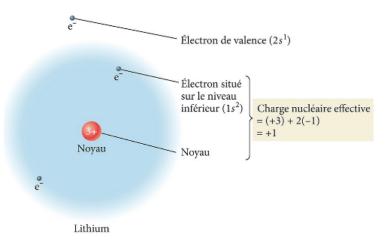


Figure 1.3: Exemple de Z_{eff}

L'énergie d'ionisation Elle diminue de haut en bas d'un groupe et augmente le long d'une période.

 $IE = -E_n = \frac{Z_{eff}^2 R_h}{n^2}$

1.3 L'électronégativité

Prédiction des propriétés des éléments L'éléctronégativité traduit le pouvoir **electro-attracteur** d'un atome lorsqu'il est engagé dans une liaison.

Cette échelle arbitraire allant de 0 à 4 est sans unité.

L'électronégativité détermine le partage des électrons dans une liaison: les électrons vont se diriger vers l'atome le plus électronégatif.

1.3.1 Récapitulatif des tendances périodiques

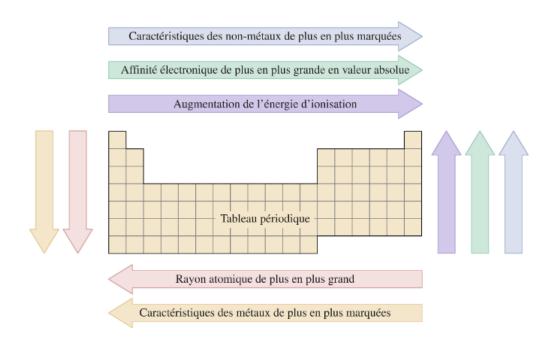


Figure 1.4: Récapitulatif des tendances périodiques

Chapter 2

Liaisons chimiques

2.1 Introduction

Qu'est-ce qu'une liaison chimique? Une liaison chimique est un ensemble de forces électriques assurant la cohésion des molécules, elles résultent du partage du partage d'électrons entre les atomes.

Une liaison chimique correspond toujours à un **minimum énergétique**, elle se forme si l'arrangement des atomes final à une énergie *plus faible* que la des énergies des atomes séparés. Par conséquent la formation de liaisons à pour conséquence **un dégagment d'énergie**.

2.1.1 Les types de liaisons

Liaison ionique Une liaison entre deux ions de signes *opposés* avec un passage d'électrons d'un atome à l'autre.

Cette liaison requiert une grande différence d'électronégativité ! ($\Delta EN > 1.7$)

Liaison covalente Cette liaison résulte d'un partage d'électron(s) entre deux atomes d'électronégativité semblable. Elles se distinguent entre les liaisons covalentes polaires et apolaires.

La force électroattractrice d'un atome est quantifié par son électronégativité. Tant que $\Delta \mathrm{EN} < 0.4$ on parle de liaison covalente non polaire (ou covalente pure si $\Delta \mathrm{EN} = 0$ comme pour H_2), ensuite entre $0.4 < \Delta \mathrm{EN} < 1.7$ on parle de liaison covalente polaire

Liaison métallique Il s'agit du partage des électrons de valence entre tous les atomes d'un métal (électronégativité faible), les électrons ainsi libres permettent la conductivité électrique!

2.2 Théorie de Lewis

Les fondements de la théorie de Lewis Selon Lewis les électrons de valence (électrons avec la valeur n la plus grande) jouent un rôle fondamental dans les liaisons chimiques.

Lorsque les atomes perdent, recoivent ou partagent des électrons au cours de liaisons ils vont *en général* acquérir la configuration électronique d'un **gaz noble**: ce sont les règles du **duet et de l'octet**¹.

2.2.1 La représentation de Lewis

La représentation de Lewis se concentre sur la couche externe que l'on représente simplifiée à l'aide de points symbolisant les **électrons de valence**. Les quatres premiers électrons sont représentés isolés, puis on groupe les électrons additionnels sous la forme de **doublets**.

Méthodologie de Lewis (liaisons covalentes)

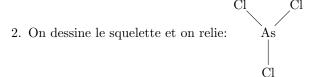
- 1. Dénombrer les électrons de valence des tous les atomes de la molécule
- 2. Dessiner le **squelette** de la molécule en reliant les atomes les uns aux autres par une paire d'électrons. L'atome le **moins électronégatif** occupe la place **centrale**.
- 3. Placer les électrons restants sur l'atome central.
- 4. Si le nombre d'électrons disponibles est insuffisant il faut introduire des liaisons multiples et attribuer les charges de l'ion

Exemple: NH₃

- 3. Pas nécessaire ici.
- 4. Pas nécessaire ici.

Exemple: AsCl₃

- 1. On dénombre le nombre d'électrons de valence:
 - 5 pour l'As
 - 3×7 pour Cl_3



¹Seuls l'hydrogène (H), le lithium (Li) et le béryllium (Be) observent la règle du duet et prennent la forme de l'hélium (He)

3. On complète les octets (24 électrons utilisés) :



|Cl|

4. Placer les électrons restants sur l'atome central: $|\underline{\overline{C}}|$ — \overline{As} — $\underline{\overline{C}}|$

5.

Limites de la représentation de Lewis Il s'agit d'une représentation empirique, cependant couplée à la représentation VSPR (voir 2.3) elle permet une représentation géométrique de la forme de la molécule une estimation de sa polarité et de sa réactivité chimique.

Par exemple la règle de l'octet (ou doublet (H, He, Li, Be)) ne s'applique pas à tous les éléments/molécules !

- Hypovalence
- Hypervalence
- Les molécules à nombre impair d'électrons de valence (i.e. NO qui possède 11 électrons de valence)

De plus certaines propriétés comme le **paramagnétisme** doivent être décrites avec une représentation plus précise des électrons (la notion du spin voir 4).

2.3 Représentation VSEPR

2.3.1 Le modèle RPEV ou VSPER

Le modèle de la Répulsion des Paires d'Electrons de Valence (RPEV) ou le Valence-Shell Electron-Pair Repulsion (VSEPR).

Lorsque l'on considère un atome, les paires d'électrons liantes et non liantes se placent de telle sorte à **minimiser** leur énergie de répulsion, la forme de la molécule dépend donc des atomes liés à **l'atome central**.

$$AX_nE_m$$

A: atome central

n: nombre d'atomes liés à l'atome central

m : nombre de doublets libres de l'atome central

Les molécules de types AX_nE_m ont une description **électronique** dépend des **atomes liés** et des **doublets non liants**. Cependant la **géométrie moléculaire** ignore ces derniers.

Géométrie des molécules On définit α_1 et α_2 les angles axiaux et équatoriaux des molécules².

 $^{^2 \}mathrm{Pour}$ des raisons de concision on se contentera ici de tableaux récapitulants les structures ;)

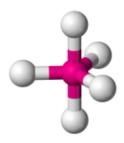


Figure 2.1: Example de géometrie avec $\alpha_1=120^\circ$ et $\alpha_2=90^\circ$

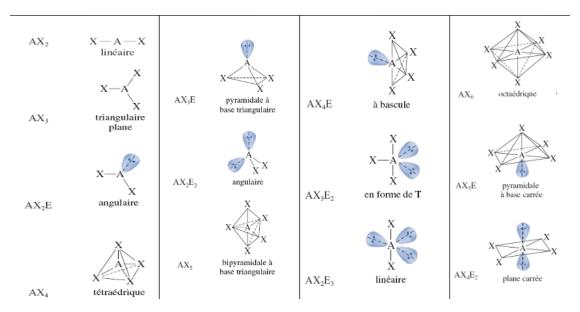


Figure 2.2: Tableau des géométries

2.3.2 Polarité des molécules

Le moment dipolaire:

$$\mu = \delta \times l$$

 δ : charge électrique partielle résultant de la polarisation $l\colon$ longueur de la liaison Par exemple pour HCl:

$$\delta + \delta - H - Cl$$

Avec
$$\mu = 1.02D^3$$

 $^{^{3}1 \}text{ D (Debye)} = 3.36 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

Géométrie et polarité Les molécules dites symétriques son apolaires (la somme vectorielle des moments dipolaires est nulle) même si les liaisons individuelles sont polaires

À l'inverse les molécules dites **asymétriques** conduit (en cas de présence de liaisons individuelles polaires) à une molécule **polaire**.

2.4 Approche quantique

2.4.1 Recouvrement des orbitales

Théorie de la liaison de valence Une liaison covalente résulte de la formation d'un doublet d'électrons de spins opposés dans la région du recouvrement de deux orbitales atomiques.

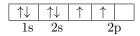
Exemple, formation $d'H_2$:

- 1. Deux atomes d'hydrogène se rapprochent l'un de l'autre. Ils renferment chacun un électron dans l'orbitale 1s de spin opposés.
- A une certaine distance, les orbitales commencent à se chevaucher : recouvrement des orbitales 1s.
 La région du recouvrement contient alors 2 électrons de spins opposés.
- 3. Augmentation de la densité électronique dans la région située entre les 2 noyaux : maintient ensemble les 2 noyaux.

2.4.2 Hybridation

Exemple, le méthane CH₄:

La configuration de C à l'état fondamental:



On constate que l'orbitale 2p contient deux électrons non appariés \rightarrow on prédit alors que la molécule la plus simple est CH_2 . Cependant CH_2 n'est pas stable, l'hydrocarbure stable le plus simple est CH_4 .

Cependant pour construire CH_4 on a besoin de 4 électrons non appariés. Il faut donc:

- 1. Promouvoir des électrons dans les orbitales d'énergie supérieure.
- 2. Il faut que les quatre orbitales de l'atome de C qui vont se recouvrir avec l'orbitale 1s des atomes d'hydrogène soient identiques.

C'est l'hybridation des orbitales 2s et $2p \rightarrow 4$ orbitales équivalentes quant à la forme et l'énergie.

L'hybridation ne se limite pas au carbone

L'hybridation des atomes dans une molécule complexe:

- le nombre d'orbitales hybrides d'un atome donné est la somme des atomes liés et des doublets non liants d'électrons.
- Les atomes terminaux liés par une seule liaison ne sont pas hybridés.

nombre d'atomes liés + paire d'électrons libres	Hybridation
2	sp
3	sp ²
4	sp ³
5	sp³d
6	sp ³ d ²

Figure 2.3: Tableau des hybridations

2.4.3 Liaisons δ/π et hydrogène

Les liaisons δ

- Symétrie cylindrique autour de l'axe de liaison.
- Liaison formée par recouvrement axial.
- Il s'agit d'une liaison très stable.
- Les deux atomes liés peuvent tourner autour de l'axe de la liaison.

Les liaisons π

- Axe de liaison dans un plan nodal.
- Liaison plus **faible** que la liaison δ
- Les deux atomes liés ne peuvent pas tourner autour de l'axe de la liaison.

Les liaisons hydrogène

Une liaison hydrogène est formée par un atome d'hydrogène placé entre deux atomes très électronégatifs. Seuls les atomes F, O et N sont suffisamment petits et électronégatifs pour qu'une telle liaison se forme.

- L'atome d'hydrogène (1 seul électron) est lié avec un atome très électronégatif (charges partielles considérables).
- Un atome avec au moins une paire d'électrons se lie à l'atome d'hydrogène.
- Les atomes sont assez petits et peuvent être très proches.

Chapter 3

Stoechiométrie

3.1 Quantités chimiques

3.1.1 Quantité de matière / microscopique

Masse atomique

L'unité de masse atomique (u.m.a.) équivaut à $\frac{1}{2}$ ème de la masse d'un atome $^{12}\mathrm{C}$

1 u.m.a. = $1 \text{ Da}^1 = 1,66054 \times 10^{-24} \text{g}$

La masse atomique d'un élément tient compte de l'abondance naturelle des différents isotopes et peut être considérée comme une donnée expérimentale affichée sur le tableau périodique.

Exemple: masse atomique l'oxygène

 $15,9994 \text{ u.m.a.} = 15,9994 \times 1,66054 \times 10^{-24} \text{ g} = 2,65676 \times 10^{-24} \text{ g}$

Masse moléculaire

La somme des masses de chacun des atomes constituant une molécule. Elle est aussi donnée en uma ou $\mathrm{Da.^2}$

Exemple: masse moléculaire de H_2O

 $(2 \times 1,0079) + (1 \times 15,9994) = 18,0152 \text{ Da}^1 = 2,99 \times 10^{-23} \text{g}$

La mole

Unité qui permet de rapporter simplement les nombres gigantesques d'atomes et de molécules dans des échantillons visibles.

Définitions 1 mole d'atomes = quantité de substance contenant le même nombre d'atomes que 12 g de 12 C pur.

Ce nombre c'est le nombre d'Avogadro $(N_A) = 6{,}022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- 1 atome de ¹²C pèse 12 Da (12 u.m.a.)
- $\bullet\,$ 1 mol d'atomes de $^{12}{\rm C}$ pèse 12 g

¹Da: le Dalton

 $^{^2\}mathrm{Le}$ défaut de masse est négligeable dans une liaison chimique

- Donc pour 1 mol de 12 C, on peut écrire 1 mol \times $N_A \times 12$ Da = 12 g
- Soit $N_A = 1 \text{ g} \cdot \text{Da}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} 3$

3.1.2 Quantité de matière / macroscopique

Masse molaire d'un composé ou d'un élément

Masse d'une mole de molécules (atomes, ions etc.) donnée en g/mol. On la calcule ainsi à partir des données du tableau périodique:

$$M = \sum_{i} M_i(E_i) \times n_i$$

La masse molaire est la somme de la masse atomique M_i de chaque élément E_i qui compose la molécule, multipliée par le nombre n_i d'atomes de cet élément présent dans la molécule.

Exemples:

- Masse molaire de $^{12}{\rm C}=12$ Da
. $N_A=12\times 1{,}66\times 10^{-24}$ g $\times 6{,}022\times 10^{23}~{\rm mol^{-1}}=12~{\rm g\cdot mol^{-14}}$
- Masse molaire : H_2O (2 × 1,0079) + (1 × 15.9994) $g = 18,0152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.1.3 Théorie cinétique des gaz

Définition Un gaz est un ensemble de particules en mouvement constant. e mouvement est rectiligne et les collisions avec les parois ou d'autres molécules est parfaitement élastique (pas de perte d'énergie globale).

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule est proportionnelle à la température. La taille des particules de gaz est négligeable par rapport au volume dans lequel, elles évoluent.

$$PV = nRT$$

R	V	P	\mathbf{T}	n
$0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	L	atm	K	mol
$0.0831 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	L	bar	K	mol
$0.0821 \text{ L} \cdot \text{kPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	L	kPa	K	mol
$8.314 \text{ L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	m^3	Pa	K	mol

 $^{^3}$ Nouvelle définition IUPAC 2018: La mole est l'unité de quantité de matière qui contient 6.02214076×10^{23} particules élémentaires

 $^{^4{\}rm On}$ remarque que la masse mol
aire en g mol-1 a la même valeur numérique que la masse moléculaire en
u.m.a. ou Da