

Chimie générale - Notes and Summary

Mahel Coquaz

Spring Semester 2025

Contents

1	Atomistique	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
1.2.3	Classification périodique des éléments	10
1.3	L'électronégativité	11
1.3.1	Récapitulatif des tendances périodiques	11
2	Liaisons chimiques	13
2.1	Introduction	13
2.1.1	Les types de liaisons	13
2.2	Théorie de Lewis	14
2.2.1	La représentation de Lewis	14
2.3	Représentation VSEPR	15
2.3.1	Le modèle RPEV ou VSPER	15
2.3.2	Polarité des molécules	16
2.4	Approche quantique	17
2.4.1	Recouvrement des orbitales	17
2.4.2	Hybridation	17
2.4.3	Liaisons δ/π et hydrogène	18
3	Stoechiométrie	19
3.1	Quantités chimiques	19
3.1.1	Quantité de matière / microscopique	19
3.1.2	Quantité de matière / macroscopique	20
3.1.3	Théorie cinétique des gaz	20
3.2	Équation chimique	22
3.2.1	Classification des réactions	22
3.2.2	Stoechiométrie	23
3.3	Réactions rédox	24
3.3.1	Introduction	24
3.3.2	Degré d'oxydation	24
3.3.3	Équilibrage d'une équation d'oxydo-réduction	25

4	Thermodynamique	27
4.1	Introduction	27
4.2	Premier principe de la thermodynamique	27
4.2.1	Énergie interne U et Enthalpie H	28
4.2.2	Calcul de l'enthalpie	28
4.2.3	Définitions de l'entropie	31
4.2.4	Limitations	31
4.3	Deuxième principe de la thermodynamique	32

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 ~ 1 femtomètre (10^{-15}m)
 - Protons
 - * Masse: 1.0073 uma^1
 - * Charge: Positive (+1)
 - Neutrons
 - * Masse: 1.0087 uma
 - * Charge: Neutre (+0)
- Le nuage électronique de diamètre 1 Ångstrom ($1 \text{ Å} = 10^{-10}\text{m}$)
 - 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:

$$X_A^Z \quad \begin{matrix} A: \text{nombre de masse} \\ Z: \text{nombre atomique} \end{matrix}$$

1.2 Structure de l'atome

1.2.1 La conception (semi)quantique

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:

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

$$R_h = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV}^2$$

$$n \in \mathbb{N}$$

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 $1 \text{ uma} = 1.66054 \times 10^{-24} \text{ g}$

² $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1 \text{ V}$

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

$$\Delta E_n = E_{n_{arrivé}} - E_{n_{départ}}$$

Résumé du modèle de Bohr

1. On a un atome stable.
2. L'énergie d'un électron est quantifié (et quantifiable).
3. 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 interactions entre électrons sont décrites par la valeur efficace de Z)

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

Bohr	Schrödinger
L'électron est décrit comme une particule avec une trajectoire précise.	L'électron est décrit par une fonction d'onde ψ liée à la probabilité de présence.
Lois de la mécanique classique selon Newton.	Lois de la mécanique quantique selon Schrödinger.
Case quantique: définit seulement le niveau d'énergie de l'électron (orbite)	Orbitale: définit à la fois le niveau d'énergie et la probabilité 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 électron (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^{ème} nombre quantique: le spin m_s .
5. La configuration électronique nous permet de déterminer le nombre d'électrons de valence (les électrons de la couche externe avec le nombre quantique n le plus grand).

Les nombres quantiques

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

1. n : principal ($n \geq 1$)
2. l : secondaire ($0 \leq l \leq n - 1$)
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 électrons définis par le même groupe de quatre nombres quantiques. Une orbitale contenant au maximum deux électrons **de spins opposés**

Configuration électronique des atomes

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

Notation spdf

- Niveau d'énergie $n \rightarrow$ désigné par un nombre
- Type d'orbitale $l \rightarrow$ désigné par une lettre (s, p, d, f)
- Nombre d'électrons dans l'orbitale \rightarrow désigné par un exposant

$$1s^2 2s^2 2p^3$$

↗ 2 électrons dans l'orbitale 1s
 → 2 électrons dans l'orbitale 2s
 ↘ 3 électrons dans l'orbitale 2p

Notation spdf étendue on peut distribuer des électrons dans les orbitales, on les représente dans des «**cases quantiques**».

$$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$$

Se traduit par :

↑↓	↑↓	↑	↑	↑
1s	2s	2p		

Répartition des électrons autour du noyau

- Répartition en couches ($n = 1, 2, 3\dots$) et sous couches (s, p, d...)
- Le remplissage des couches et sous couches se fait selon la séquence d'énergie croissante (principe 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

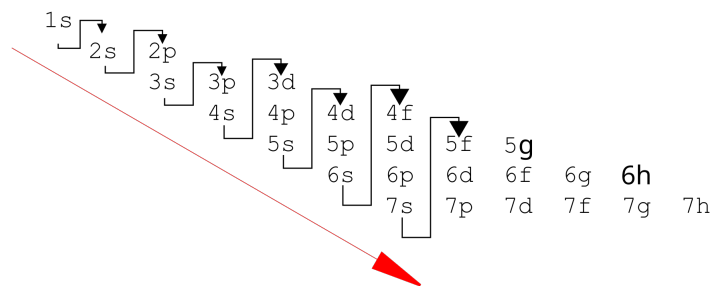


Figure 1.1: Règle de Klechkowski

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.

Tableau périodique des éléments avec les exceptions à l'Aufbau. Les éléments sont classés par numéros atomiques de 1 à 118. Les exceptions sont indiquées par des couleurs orange et des flèches. Les légendes indiquent 'Exceptions à l'Aufbau' (orange) et 'Supposé' (jaune).

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, alcalino-terreux...). 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 ↗):

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

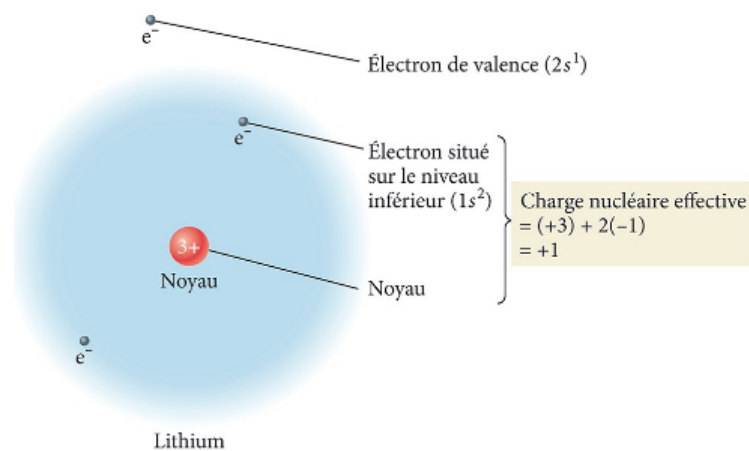
Charge nucléaire effective Z_{eff}

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

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

⁴ Z_{eff} 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'électronégativité 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

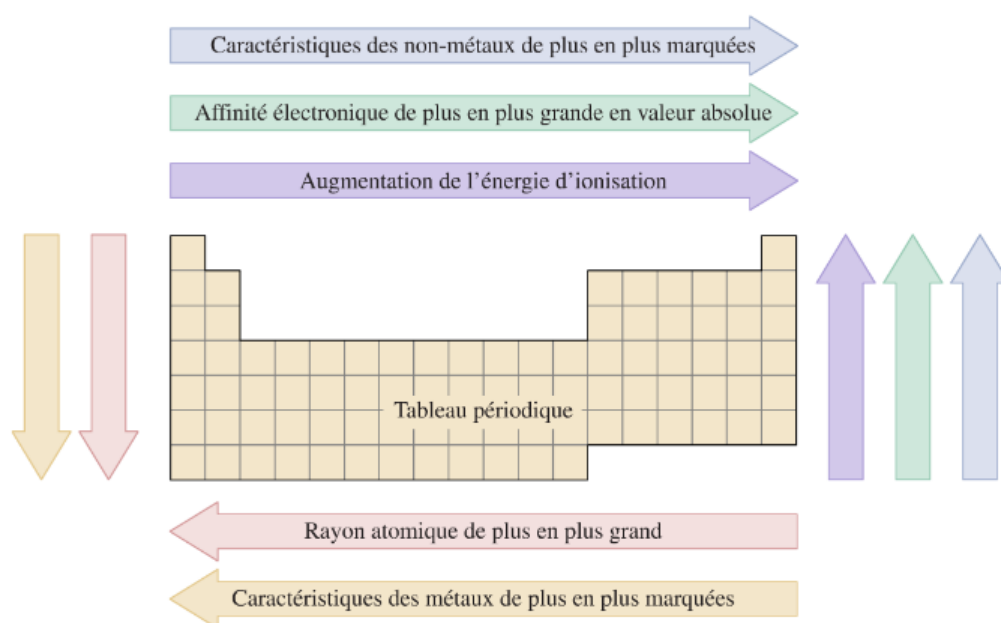


Figure 1.4: Récapitulatif des tendances périodiques

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 dégagement 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 $\Delta EN < 0.4$ on parle de **liaison covalente non polaire** (ou covalente pure si $\Delta EN = 0$ comme pour H_2) , ensuite entre $0.4 < \Delta EN < 1.7$ 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, reçoivent 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 quatre 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: NH_3

1. $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$
2. $\begin{array}{c} \text{H} - \ddot{\text{N}} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$
3. Pas nécessaire ici.
4. Pas nécessaire ici.

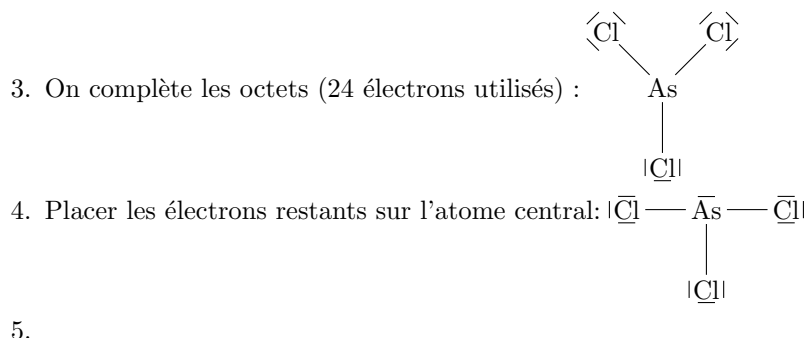
Exemple: AsCl_3

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

2. On dessine le squelette et on relie:

$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{As} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$

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



Limites de la représentation de Lewis Il s'agit d'une représentation empirique, cependant couplée à la représentation VSEPR (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)

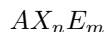
De plus certaines propriétés comme le **paramagnétisme** doivent être décrites avec une représentation plus précise des électrons (la notion du spin voir 4).

2.3 Représentation VSEPR

2.3.1 Le modèle RPEV ou VSEPR

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**.



A: atome central

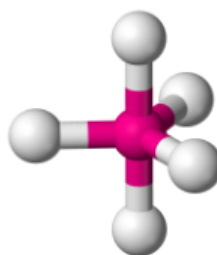
n: nombre d'atomes liés à l'atome central

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.

²Pour des raisons de concision on se contentera ici de tableaux récapitulants les structures ;)

Figure 2.1: Exemple de géométrie avec $\alpha_1 = 120^\circ$ et $\alpha_2 = 90^\circ$

AX_2 $X-A-X$ linéaire AX_3 $X-A-X$ triangulaire plane AX_2E $X-A-X$ angulaire AX_4 tétrahédrique	AX_3E pyramidale à base triangulaire AX_2E_2 angulaire AX_5 bipyramidale à base triangulaire	AX_4E à bascule AX_3E_2 en forme de T AX_2E_3 linéaire	AX_6 octaédrique AX_5E pyramidale à base carrée AX_4E_2 plane carrée
---	---	---	--

Figure 2.2: Tableau des géométries

2.3.2 Polarité des molécules

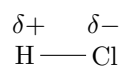
Le moment dipolaire:

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

δ : charge électrique partielle résultant de la polarisation

l : longueur de la liaison

Par exemple pour HCl:



Avec $\mu = 1,02D^3$

$$^3 1 D (\text{Debye}) = 3,36 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

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.
2. 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 CH_4 :

La configuration de C à l'état fondamental:

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

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	sp ³ d
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 $\frac{1}{12}$ ème de la masse d'un atome ^{12}C .

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

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 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 ^{12}C pèse 12 Da (12 u.m.a.)
- 1 mol d'atomes de ^{12}C pèse 12 g

¹Da: le Dalton

²Le défaut de masse est négligeable dans une liaison chimique

- Donc pour 1 mol de ^{12}C , on peut écrire $1 \text{ mol} \times N_A \times 12 \text{ Da} = 12 \text{ g}$
- 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 $^{12}\text{C} = 12 \text{ Da}$. $N_A = 12 \times 1,66 \times 10^{-24} \text{ g} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire : $\text{H}_2\text{O} (2 \times 1,0079) + (1 \times 15,9994) \text{ g} = 18,0152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Unités de concentrations pour solutions

Concentration	Unités	Définition
Molarité M	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	atm
Molalité m	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	bar
Fraction molaire χ		$\frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{solute}} + n_{\text{solvant}}}$
% volumique		$\frac{V_{\text{solute}}}{V_{\text{solution}}} \times 100$
% masse		$\frac{m_{\text{solute}}}{m_{\text{solution}}} \times 100$

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	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

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

⁴On remarque que la masse molaire en g mol⁻¹ a la même valeur numérique que la masse moléculaire en u.m.a. ou Da

Conditions standard

- $P = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$ ⁵
- La température n'est pas une condition standard à proprement parler, cependant on choisit en général 25°C (298K)⁶

Conditions normales (TPN)

7

- $P = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$
- $T = 273,15 \text{ K}$ (0°C)

Pression partielle d'un gaz

La pression partielle d'une espèce i , P_i , dans un mélange est la contribution de la seule espèce i à la pression totale.

Loi de Dalton⁸

$$P_i = x_i \times P_{tot}$$

- P_i la pression partielle de l'espèce i
- x_i est la fraction molaire de l'espèce i ⁹
- P_{tot} la pression totale du mélange

⁵Anciennement on utilisait $P = 1 \text{ atm}$ (dont l'usage n'a pas complètement disparu)

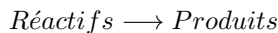
⁶ $K = T_C + 273,15$

⁷Dans ces conditions **une mole de gaz** occupe un volume de **22,4 L**

⁸Ne s'applique qu'aux gaz parfaits.

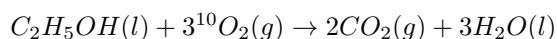
⁹nombre de mol de l'espèce i /nombre de mol total des espèces présentes ($\frac{n_i}{n_{tot}}$)

3.2 Équation chimique



Propriétés Lors d'une réaction chimique il y a **conservation** du nombre de chacun des atomes et **conservation** de la charge électrique totale. Les lettres indiquent des états/informations supplémentaires:

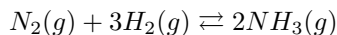
- A(g) phase gazeuse
- A(l) phase liquide
- A(s) phase solide
- A(sol) solution
- A(aq) solution aqueuse



Exemple: On constate qu'il y a exactement le même nombre d'atomes des deux côtés¹¹ la réaction est **équilibrée**.

3.2.1 Classification des réactions

Cas d'équilibre Il s'agit du cas général défini par la thermodynamique. La réaction peut évoluer dans les deux sens.



Réaction complète Celle-ci a lieu lorsque l'équilibre est déplacé artificiellement.



Ici Δ est le **chauffage** de la réaction qui cause le déplacement de l'équilibre.

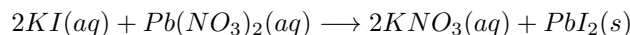
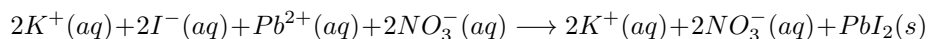
Réaction acide-base Réaction basée sur le transfert de protons entre un couple acide/base.

Réaction d'oxydo-réduction Réaction basée sur le transfert d'électrons entre un couple oxydant/réducteur

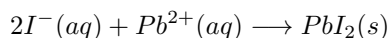
Et bien d'autres On retrouve aussi des réactions dites de complexation, de substitution, de dissociation ou de précipitation.

¹⁰3 est ici un **coefficient stoechiométrique**

¹¹2 atomes de C, 6 d'H, 7 d'O

Cas particulier: réaction de précipitation**Équation moléculaire globale:****Équation ionique complète:**

On constate que K^+ et NO_3^- ne participent pas à la réaction de précipitation mais sont présents dans la solution. Ils sont **ions spectateurs**.

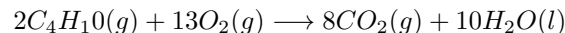
Équation ionique nette (sans ions spectateurs) :**3.2.2 Stoechiométrie**

Loi de conservation de masse Au cours d'une réaction chimique, on peut considérer que la masse est conservée¹².

Interprétation de Dalton : au cours d'une réaction chimique, les atomes ne sont ni créés ni détruits, ils changent de partenaires.

Les **coefficients stoechiométriques** sont introduits pour **équilibrer** les réactions: ils permettent d'avoir le même nombre d'atomes de chaque côté de la flèche.

Exemple: la combustion du butane (C_4H_{10})



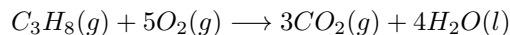
En mole on a: $2 + 13 \longrightarrow 8 + 10$ En masse: $2 \times 58 + 13 \times 32 \longrightarrow 8 \times 44 + 10 \times 18$

Réactif limitant

Le réactif **limitant** n'apparaît qu'en dehors des conditions stoechiométriques, il est celui qui détermine la **quantité maximale de produit** qui peut être formée.

Il est celui qui disparaît complètement à l'avancement x_{max} .

Exemple: La combustion du propane



- La flèche unique vers la droite indique que la réaction inverse n'a **pas** lieu.
- Le rapport molaire optimal pour les réactifs est 1:5 et le rapport des produits est 3:4.
- Dans le cas où l'apport de réactif ne respecterait pas le rapport 1:5 pour le C_3H_8 et l' O_2 alors il resterait de **l'un des deux** réactifs.
- Exemple: pour 1 moles d' C_3H_8 et 7,5 moles d' O_2 on obtient 3 moles de CO_2 et 4 moles d' H_2O ET un reste de 2,5 moles d' O_2 .

¹²Sauf en cas de réaction nucléaire. Ce qui est en réalité conservé c'est la masse-énergie.

Rendement η

Le rendement exprime le pourcentage de complétion réel de la réaction par rapport au pourcentage de complétion théorique.

$$A \longrightarrow B$$

$$\eta_s = \frac{\text{masse de } B \text{ pratique}}{\text{masse de } B \text{ théorique}} \times 100 = \frac{\text{mole de } B \text{ pratique}}{\text{mole de } B \text{ théorique}} \times 100$$

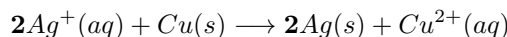
$\eta \neq 100\%$ dans les cas suivants:

- Réactions incomplètes (réversibles) $A \rightleftharpoons B$
- Formation de produits secondaires $A \rightarrow B + C$

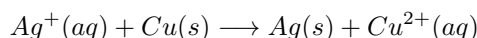
3.3 Réactions rédox**3.3.1 Introduction**

Les équations **d'oxydo-réduction** sont des réactions avec **transfert d'électrons**. Il faut donc faire attention à la conservation de la **masse** et de la **charge globale**.

Exemple:



On aurait pu avoir seulement:



La masse serait alors bien conservée mais pas la charge globale: la réaction n'est pas complètement équilibrée.

Au niveau moléculaire la réaction qui a lieu est un **transfert d'électrons** allant de Cu (donneur d'électrons, **réducteur**) à Ag^+ (accepteur d'électrons, **oxydant**).

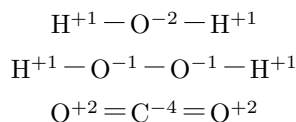
Comme Cu libère deux électrons il nous faut deux cations Ag^+ prêts à les recevoir. Il faut que **le nombre d'électrons donnés par le réducteur soit égal au nombre d'électrons acceptés par l'oxydant**.

3.3.2 Degré d'oxydation

Le degré d'oxydation (d.o) indique le nombre d'électrons que chaque atome aurait donné ou reçu par rapport à l'état neutre si les liaisons dans lesquelles ces atomes sont impliqués étaient de nature purement ionique.

Si l'électronégativité des deux atomes liés est la même (par exemple, si les atomes liés sont un même élément), alors la liaison **ne contribue pas** au calcul du d.o.

Exemples:



Comme chaque liaison est considérée comme **ionique** on "transfère" pour chaque liaison les électrons vers l'atome le plus électronégatif de la liaison.

Règles définissant le degré d'oxydation

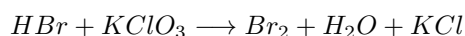
- Le **fluor (F)** a toujours un d.o. égal à **-1**.
- Les **métaux alcalins** (Li, Na, etc.) ont toujours un d.o. égal à **+1**.
- Les **métaux alcalino-terreux** (Be, Mg, etc.) ont toujours un d.o. égal à **+2**.
- **L'hydrogène** possède *en général* un d.o. égal à **+1**¹³.
- **L'oxygène** a *en général* un d.o. égal à **-2**¹⁴.

Dans une espèce chimique neutre (molécule ou radical), la somme des d.o. des atomes est nulle. En revanche si le composé est chargé, cette somme est égale à la charge de l'ion¹⁵.

3.3.3 Équilibrage d'une équation d'oxydo-réduction

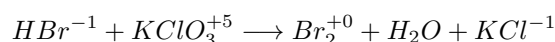
1. Repérer les éléments dont le degré d'oxydation (D.O.) change au cours de la réaction.
2. Le nombre d'électrons cédés par le réducteur doit être égal au nombre d'électrons acquis par l'oxydant; ceci permet de trouver quatre coefficients.
3. S'il figure dans l'équation d'autres substances dont le D.O. n'est pas affecté, il faut trouver le coefficient de ces substances par un bilan des masses.
4. Si des réactifs et/ou des produits sont des ions, il faudra vérifier le calcul par un bilan des charges.

Exemple:

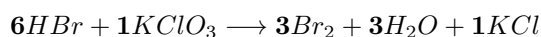


1. Éléments dont le d.o. change: Br $(-1 \xrightarrow{-1e} 0)$, Cl $(+5 \xrightarrow{+6e} -1)$

2.



3. Donc on a $6 \times -1e$ du HBr pour équilibrer le $1 \times +6e$ KCl (on équilibre le reste selon les masses).



¹³À l'exception des hydrures de métaux où il a un d.o. de -1.

¹⁴Sauf s'il est lié avec lui-même ou avec du fluor.

¹⁵Dans ce cours, nous nous restreignons aux composés dont le degré d'oxydation vaut +1 pour H et -2 pour O. Dans un élément comme H₂ ou O₂, le degré d'oxydation vaut 0

Chapter 4

Thermodynamique

4.1 Introduction

Particularités En chimie on considère un nombre réduit de fonctions et on s'intéresse à leurs variations lors d'une réaction chimique. On se placera dans des conditions standards (voir 3.1.3). Ces fonctions sont des variables d'état, leur valeur ne dépend pas du chemin parcouru mais uniquement de l'état initial et final du système.

Système, environnement, univers Le **système** est le milieu réactionnel (en chimie. **L'environnement** est tout ce qui se trouve à l'extérieur du système. **L'univers** c'est l'ensemble système et environnement.

Il existe différents types de systèmes:

1. **Ouvert** : peut échanger énergie et matière.
2. **Fermé** : peut échanger de l'énergie mais pas de matière.
3. **Isolé** : ne peut échanger ni matière, ni énergie.

4.2 Premier principe de la thermodynamique

Durant une transformation, la variation d'énergie interne du système est égale à la somme de la quantité de chaleur échangée avec l'environnement et du travail fourni.

$$\Delta U = W + Q$$

- ΔU : variation d'énergie interne du système.
- W : énergie fournie **au système** sous forme de **travail**.
- Q : énergie fournie au système sous forme de chaleur (transfert d'énergie sous forme d'agitation de molécules)

L'énergie est en tout cas conservée. Elle ne peut être ni créée ni détruite.¹

¹Par convention L'énergie (sous forme de travail ou de chaleur) fournie au système est dénotée positivement

4.2.1 Énergie interne U et Enthalpie H

Les réactions chimiques sont étudiées plutôt à pression constante (voir 3.1.3). À pression constante, un travail $W = -P \times \Delta V$ est fourni/perdu par le système².

Définition de l'enthalpie

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta H = W + Q + P\Delta V$$

$$\Delta H = -P\Delta V + Q + P\Delta V$$

$$\Delta H = Q_P$$

La variation d'enthalpie du système ΔH est égale à la chaleur Q_P fournie au système, à pression constante.

Processus exothermique Est un processus qui **libère** de la chaleur, à pression constante un processus exothermique a: $\Delta_r H < 0$

Processus endothermique Est un processus qui **absorbe** de la chaleur, à pression constante un processus exothermique a: $\Delta_r H > 0$

Enthalpie des changements d'état

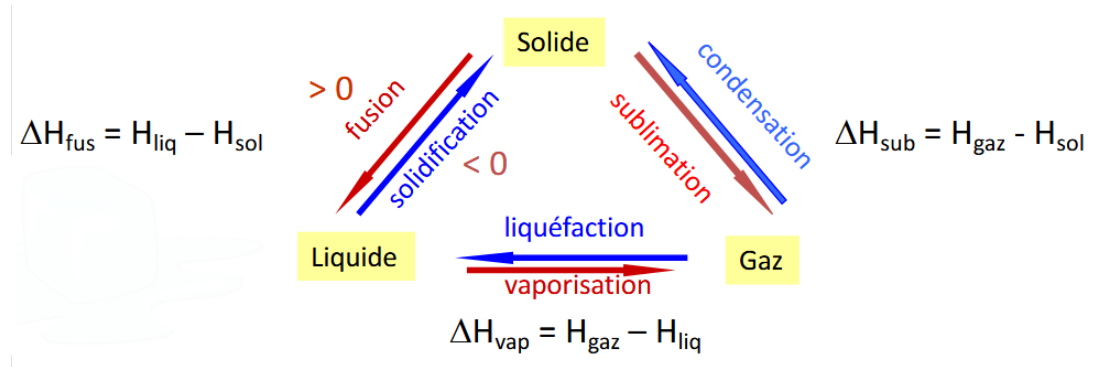


Figure 4.1: Enthalpie des changements d'état

4.2.2 Calcul de l'enthalpie

Il faut mesurer dans des conditions standardisées (1 mol de substance pure à des conditions de références 3.1.3): $\Delta_r H^0$

²Ce travail est compté négativement lorsque le volume augmente d'où le signe négatif

³pour $\Delta P = 0$ $P_{\text{ext}} = P_{\text{sys}} = P$

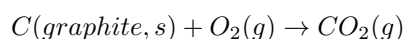
Méthode 1: Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ (kJ/mol)

L'enthalpie standard de formation d'un composé est la variation d'enthalpie de la réaction de formation d'une mole de composé à partir des éléments dans leur état de référence⁴.



$\Delta_f H^0$ est nulle pour la formation de tous les éléments dans leur état de référence.

Mesure de l'enthalpie de formation de $\text{CO}_2(\text{g})$ On fait la réaction suivante dans un calorimètre: formation de 1 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ à partir des éléments (ici C et O dans leur état de référence).



- $\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^0(\text{C, graphite}) = \Delta_f H^0(\text{O}_2, \text{g}) = 0$ (par définition)

Dans ce cas, la pression externe reste égale à 1 bar pendant toute la réaction. Le volume ne change pas mais la température de l'environnement (et du système) augmente pendant la réaction exothermique. Cette variation de température est mesurée dans un calorimètre à pression constante et reliée à l'enthalpie selon la relation $\Delta_r H^0 = C_p \Delta T$

Enthalpies molaires standards de formation (conditions 3.1.3)

Composé chimique	(kJ/mole)
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,1
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74,6
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84,7
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-103,88
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	-126,2
$\text{H}(\text{g})$	218
$\text{O}(\text{g})$	249,28
$\text{O}_2(\text{g})$	0
C (graphite)	0
C (diamant)	1,92
H_2O (liquide)	-285,8
H_2O (gaz)	-241,8

L'enthalpie standard (molaire) de réaction $\Delta_r H^0$

$$\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^p v_i \Delta_f H_i^O (\text{produits}) - \sum_{j=1}^r v_j \Delta_f H_j^O (\text{réactifs})$$

⁴Voir 3.1.3 (again).

Méthode 2: Loi de Hess

ΔH^0 : l'enthalpie est une variable d'état et ne dépend que des états initial (i) et final (f).

Donc le changement d'enthalpie d'une réaction est toujours le même, que la réaction se produise en une ou plusieurs étapes.

$$\Delta_r H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \dots$$

Si la réaction peut être découpée en trois étapes, l'enthalpie de la réaction globale est la somme des enthalpies de réaction de ces trois étapes.

Ces étapes n'ont pas nécessairement besoin d'être réalisables au laboratoire. On note aussi:

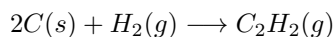
$$\Delta H (\text{réaction directe}) = -\Delta H (\text{réaction inverse})$$

Méthode 3: Calcul de $\Delta_r H^0$ à partir des enthalpies de liaisons

Cette méthode est considérée très simple mais moins précise.

$$\Delta H_r^0 = \sum H_L (\text{réactifs}) - \sum H_L (\text{produits})$$

Exemple:



Pour créer du C_2H_2 à partir du $C(s)$ et $H_2(g)$ il faut:

- Vaporiser deux moles $C(s) \rightarrow C(g)$: $+2 \times 717 \text{ kJ/mol}$.
- Casser une liaison H-H: $+436 \text{ kJ/mol}$.
- Former une triple liaison CXC: -812 kJ/mol .
- Former deux liaisons C-H: $2 \times -414 \text{ kJ/mol}$.

Donc, on obtient $\Delta_r H^0 = 230 \text{ kJ/mol}$ ⁵.

⁵REMARQUE: différence entre la somme des énergies des liaisons à rompre (réactifs) – somme des énergies des liaisons à faire (produits).

Liaisons simples [kJ mol ⁻¹]											
	Br	C	Cl	F	H	I	N	O	P	S	Si
Br	193	285	219	249	366	178		201	264	218	330
C	285	344	328	485	414	228	286	358	264	289	307
Cl	219	328	243	255	432	211	192	206	322	271	400
F	249	485	255	158	567	280	278	191	490	327	597
H	366	414	432	567	436	298	391	463	322	364	323
I	178	228	211	280	299	151		201	184		234
N		286	192	278	391		159	214			
O	201	358	206	191	463	201	214	143	363		466
P	264	264	322	490	322	184		363	198		
S	218	289	271	327	364					266	293
Si	330	307	400	597	323	234		466		293	226

Doubles liaisons [kJ mol ⁻¹]		Triples liaisons [kJ mol ⁻¹]	
C = C	614	C ≡ C	812
C = N	615	C ≡ N	890
N = N	418	N ≡ N	945
O = O	464		
C = O (dans CO)	1080		
C = O (dans autres)	724		

Figure 4.2: Enthalpie des liaisons

4.2.3 Définitions de l'entropie

Pour un système dans lequel une quantité de chaleur Q est échangée de manière réversible, à la température T :

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

4.2.4 Limitations

Le premier principe ne permet pas de déterminer la direction d'une réaction chimique: les **critères de spontanéité**. D'après le premier principe, la quantité d'énergie disparue sous une forme est égale à la quantité d'énergie qui apparaît sous une autre forme : ne s'oppose pas au retour à l'état initial.

Pour un gaz parfait, U ne dépend que de la température: $\Delta U = 0$ ($\Delta H=0$).

Processus **spontané** : a tendance à se produire sans influence extérieure.

Processus **non spontané** : ne se produit que s'il est provoqué.

4.3 Deuxième principe de la thermodynamique

Une transformation spontanée s'accompagne d'une augmentation totale de l'entropie de l'univers (système + environnement).

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{env}$$

Si $\Delta S_{uni} > 0$ la réaction est **spontanée**. Dans le cas où $\Delta S_{uni} = 0$ elle est réversible (équilibre).