

Chimie générale

COURS :

FRÉDÉRIC CASTET

INSTITUT DES SCIENCES MOLÉCULAIRES – GR. THÉORIE - BAT. A12, 3E ETAGE EST

TRAVAUX DIRIGÉS : (À PARTIR DE LA SEMAINE PROCHAINE)

GROUPE A1 : NATHALIE GENESTE NATHALIE.GENESTE@U-BORDEAUX.FR

GROUPE A2 : FRÉDÉRIC CASTET FREDERIC.CASTET@U-BORDEAUX.FR

GROUPE A3 : LAURA VIAUD LAURA.VIAUD@U-BORDEAUX.FR

EVALUATION: DS1: VENDREDI 07 NOV. 14H00

DS2: VENDREDI 12 DEC. 14H00

DST: DEBUT JANVIER

EVALUATION: DS1 = 30%, DS2 = 30%, EXAMEN TERMINAL = 40%

Plan du cours

Structure de la matière

0 – Introduction

Une brève histoire de l'atome

I – L'avènement de la physique quantique

Effet photoélectrique

Spectre de l'hydrogène

Modèle de Bohr

Dualité onde-particule

II – L'organisation des électrons dans l'atome

Systèmes hydrogénoïdes, orbitales atomiques, nombres quantiques

Configuration électronique des atomes polyélectroniques

III – La classification périodique des éléments

Classification et familles d'éléments chimiques

Evolution des propriétés des éléments

IV – Structure électronique des molécules

Modèle de Lewis de la liaison chimique

V – Structure géométrique des molécules

Modèle de Gillespie (VSEPR)

VI – Hybridation des orbitales atomiques

Orbitales hybrides, état d'hybridation

VII – Forces intermoléculaires

Forces attractives, répulsives, liaisons faibles

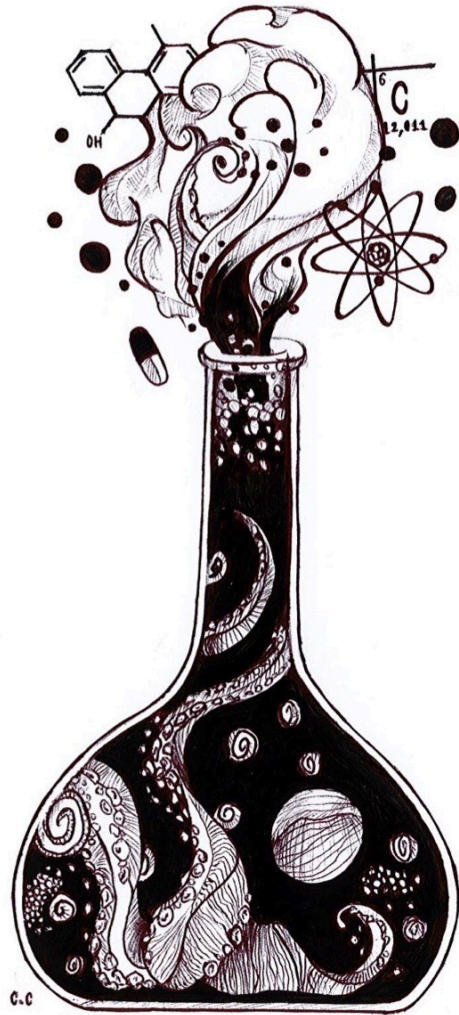
VIII – Les états de la matière

Etats gazeux, liquide, solide

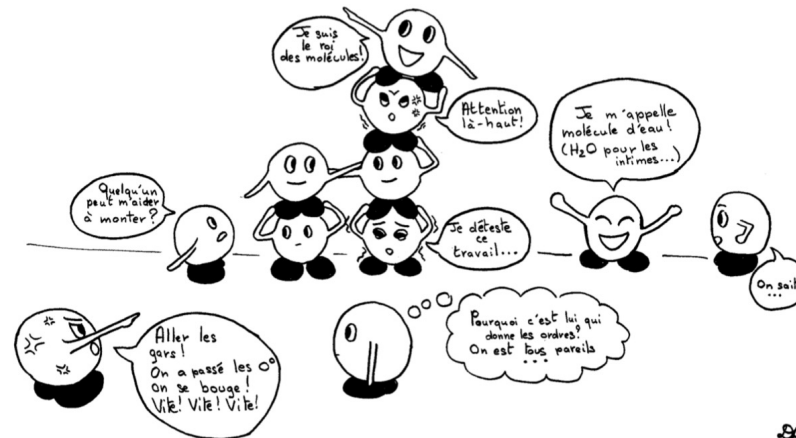
microscopique

macroscopique

Quelques conseils pour réussir



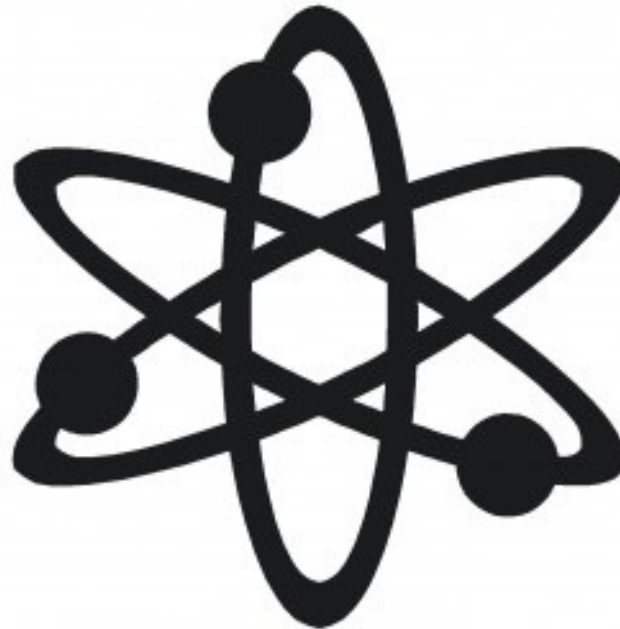
- Prenez des notes
- Travaillez régulièrement chaque matière
- Préparez vos exercices de TD
- N'hésitez pas à poser des questions
- N'utilisez pas votre téléphone





Une brève histoire de l'atome

Ou comment la notion d'atome s'est imposée dans la communauté scientifique



Qu'est-ce que la chimie ?



CHIMIE nom féminin

XVI^e siècle. Emprunté du latin médiéval *chimia*, *chymia*, « art de transformer les métaux, alchimie », du grec *khumeia*, variante de *khêmeia*, « alchimie ».

Science qui étudie les propriétés, la constitution des corps, et les réactions qui peuvent se produire entre eux. *Chimie minérale, organique. Chimie physique* ou *Physico-chimie*, partie de la chimie qui utilise les principes et les techniques de la physique. *Chimie biologique* ou *Biochimie*, chimie des constituants des organismes vivants. *Chimie agricole, industrielle*, technologie qui applique à l'agriculture, à l'industrie, les connaissances découlant de la chimie.

Qu'est-ce que la chimie ?



ALCHIMIE nom féminin

XIII^e siècle, *alkimie*, *arquemie*. Emprunté du latin médiéval *alchimia*, tiré de l'arabe *al-kimiya*, « pierre philosophale, alchimie ».

1. Science occulte qui prétendait enseigner à ses adeptes comment transmuter les métaux grâce à la pierre philosophale, éviter les maladies grâce à la panacée ou élixir de longue vie, et atteindre la félicité en s'identifiant à l'âme du monde et à l'esprit universel. *Albert le Grand*, *Nicolas Flamel* illustrèrent l'alchimie.

Qu'est-ce que la chimie ?



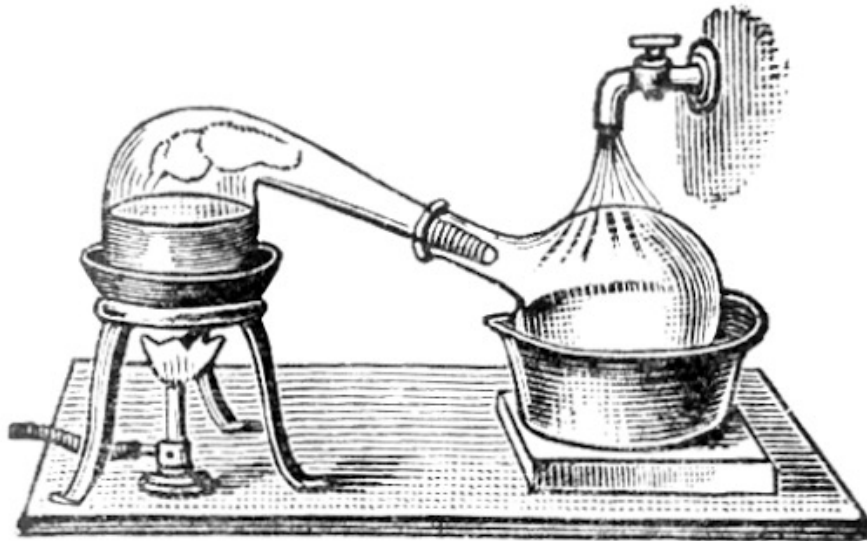
WIKIPÉDIA
L'encyclopédie libre

Chimie

La **chimie** est une science de la nature qui étudie la matière et ses transformations, et plus précisément les atomes, par leurs assemblages nommés molécules, les réactions chimiques qui changent ces derniers en conservant les premiers, en produisant ou non de la chaleur ou de la lumière, sans oublier les forces qui favorisent ou entravent ces réactions chimiques¹.

L'apport de l'alchimie

L'alchimie a apporté la connaissance de produits tels que des acides, des alcalis*, des métaux, mais aussi ses instruments : le fourneau, la cornue, l'alambic, le mortier, le bain-marie**, le bécher.



**sels basiques extraits des cendres d'un foyer quelconque*

*** de Marie la Juive, qui aurait vécu à Alexandrie entre le 3e et le 2e siècle avant notre ère.*

L'alchimie, ou l'art de la transmutation

L'alchimie est basée sur la notion de *transmutation*.

L'alchimiste sait calciner le vif-argent (le mercure) et il obtient ainsi des paillettes rouges. Ces paillettes, qui n'ont plus aucune des propriétés du mercure initial, sont pour lui, fondamentalement, autre chose que du mercure : il y a eu *transmutation*.

De même, il sait extraire le fer métallique du minerai de fer avec du charbon de bois incandescent (technique du bas fourneau). Le charbon de bois a transmuté la terre (le minerai) en fer.

Avec de telles idées on pouvait se demander si l'on ne trouverait pas un jour une terre (ou une pierre) capable de transmuter le plomb en or.

L'essor de la chimie: Georg Stahl

Georg Stahl (1660-1734), médecin officiel de la cour de Prusse

Selon lui, ce que l'on observe en chimie, ce n'est pas une transmutation, c'est un mélange (une mixtion), qui donne des *mixtes*. Dans ces mixtes se trouvent les ingrédients du départ.

Les corps combustibles contiennent du *phlogistique* qui se dégage sous l'effet de la chaleur. C'est le phlogistique qui est à l'origine des flammes et de la chaleur produite lors des combustions.

Il considère que la **calcination des métaux est une combustion**: les particules rouges produites lors de la calcination du mercure ne sont pas autre chose que du mercure; c'est du mercure « déphlogistiqué ».

1777 Antoine Lavoisier



Au cours d'une série d'expériences menées en 1777, Lavoisier montre que:

- le mercure, par calcination, réagit avec une partie de l'air, partie qu'il appelle **oxygène**

- l'autre partie de l'air (environ les 4/5) ne peut ni réagir avec le mercure, ni entretenir la vie animale. Il l'appelle **azote** (a-zoo, « privé de vie »)

Ces découvertes mettent fin à l'hypothèse du phlogistique

1777 Antoine Lavoisier



Loi de conservation des masses

La masse totale des réactifs engagés dans une réaction chimique est égale à la masse des produits formés.

« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »

La chimie remplace définitivement l'alchimie.
Le concept de *transformation* remplace celui de *transmutation*.

La balance de Lavoisier
Musée des arts et métiers, Paris

1802 Joseph Proust

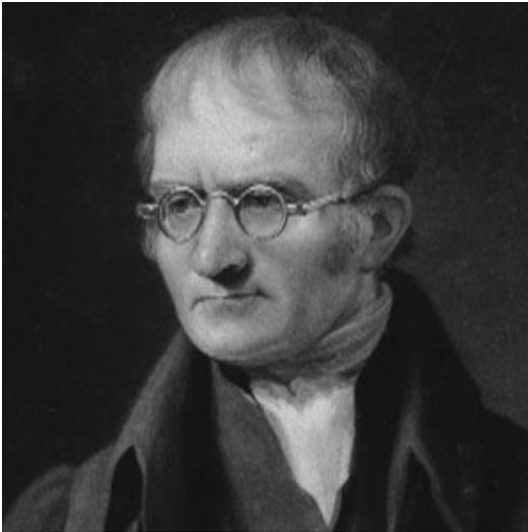


Loi des proportions définies

Le rapport entre les masses des réactifs consommés dans une réaction chimique pour former un nouveau produit est constant. Par conséquent, les éléments qui constituent ce nouveau produit s'y trouvent dans un rapport de masse constant.

Par exemple, les masses d'hydrogène et d'oxygène dans l'eau sont toujours en proportion de 1/8.

1804 John Dalton



Loi des proportions multiples

Si des espèces chimiques peuvent s'unir dans des proportions différentes pour donner des produits différents, leurs masses sont toujours dans le rapport de nombres entiers simples.

Par exemple, le carbone et l'oxygène peuvent s'unir pour former soit le monoxyde de carbone CO (rapport des masses = $12/16 = 3/4$), soit le dioxyde de carbone CO₂ (rapport des masses = $12/32 = 3/8$).










Dalton : première théorie de l'atome

La loi de Dalton montre que le rapport des masses qui réagissent ne varie pas de façon continue, ce qui traduit la **nature discontinue de la matière** : les espèces chimiques ne s'engagent dans des réactions que par quantités discrètes, extrêmement petites et indestructibles, que Dalton désigne sous le nom d'**atomes**.

Un composé chimique (molécule) correspond à une combinaison d'atomes.

En 1807, Dalton publie une théorie atomique, **A new System of Chemistry Philosophy**, et propose une notation des composés chimiques basée sur les atomes.

Dalton : première théorie de l'atome

ELEMENTS					
	Hydrogen	1		Strontian	46
	Azote	5		Barytes	68
	Carbon	5		Iron	50
	Oxygen	7		Zinc	56
	Phosphorus	9		Copper	56
	Sulphur	13		Lead	90
	Magnesia	20		Silver	190
	Lime	24		Gold	190
	Soda	28		Platina	190
	Potash	42		Mercury	167

Principes énoncés par Dalton dans *A new System of Chemistry Philosophy*

1. The chemical elements are made of atoms.

2. The atoms of an element are identical in mass.

3. Atoms of different elements have different masses.

4. Atoms combine only in small, whole-number ratios like 1:1, 1:2, 2:3, etc.

5. Atoms can not be created or destroyed.

1809 Louis Joseph Gay-Lussac



Lois volumétriques des gaz

Dans les mêmes conditions de température et de pression, les gaz se combinent dans des rapports simples.

Par exemple,

1 volume d'oxygène
+ 2 volumes d'hydrogène
= 2 volumes d'eau

1811 Amedeo Avogadro



Loi d'Avogadro (ou loi des gaz parfaits)

Dans les mêmes conditions de température et de pression, le nombre d'atomes (ou de molécules) dans un volume de gaz donné est toujours le même, *quel que soit le gaz*.

Le nombre d'Avogadro

Déterminé par **Johann Loschmidt** en 1865, il correspond au nombre d'atomes dans 12 grammes de l'isotope 12 du carbone.

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

L'atome d'Avogadro

Référence : l'hydrogène (l'atome le plus léger connu) :

$$H=1$$

Sachant que l'oxygène est 16 fois plus dense que l'hydrogène :

$$O=16$$

D'après la loi de Gay-Lussac, 2 volumes d'hydrogène se combinent à 1 volume d'oxygène pour donner de l'eau. Donc, l'eau s'écrit H_2O suite à la réaction :



2 PROBLEMES !

- 2 volumes d'hydrogène gazeux + 1 volume d'oxygène gazeux donnent 2 volumes de vapeur d'eau, non pas 1.
- La vapeur d'eau est seulement 9 fois plus lourde que la vapeur d'hydrogène (et non pas 18 fois)

L'atome d'Avogadro

Hypothèse d'Avogadro :

Les gaz ne se présentent pas sous forme atomique, mais sous forme de *combinaisons comportant 2 atomes identiques*.

Le gaz d'hydrogène ne doit pas s'écrire H mais H₂

Le gaz d'oxygène ne doit pas s'écrire O mais O₂

La formation de vapeur d'eau à partir de H et de O doit s'écrire :



Cohérent avec l'expérience !

Le rejet de la communauté

Hélas, la plupart des chimistes rejettent la théorie d'Avogadro.

Les lois de la chimie sont basées sur le concept d'**affinité**, qui suppose que toute liaison chimique résulte d'une attraction électrique entre deux éléments (théorie du dualisme électrochimique de **Jacob Berzelius**). Il est impensable, comme le propose Avogadro, que deux atomes identiques se combinent pour former une molécule.

Les chimistes de l'époque (Dumas, Berthollet...) préfèrent raisonner en terme d'**équivalents-poids**, issus de la seule expérience.

C'est quoi un équivalent-poids ?

Poids des éléments capables de se combiner à 1g d'hydrogène ou de « déplacer » 1g d'hydrogène d'une autre combinaison.

1g d'hydrogène peut se combiner avec 8g d'oxygène donc $O = 8$
Par association, l'eau se note HO (1g d'hydrogène, 8g d'oxygène) et son équivalent-poids est 9.

23g de sodium peut « déplacer » 1g de l'hydrogène de l'eau en donnant de la soude, donc $Na = 23$. Mais comme l'eau = HO, la soude se note NaO (et non NaOH) :



Et ainsi de suite... Bref, c'est tout faux.

1815-1850 : la chimie triomphante

Mais cela n'empêche pas la chimie d'avancer !

A cette époque, on invente :

la soude caustique, l'acide chlorhydrique, l'eau oxygénée, le savon de Marseille, la glycérine, les bougies stéariques*, les allumettes, l'eau de Javel** (Claude-Louis Berthollet, 1822)...

**la bougie actuelle à base d'acide stéarique, qui remplace en 1825 la chandelle de suif*

***solution aqueuse d'hypochlorite de sodium (NaClO)*

Les atomes sont relégués aux oubliettes.

Avogadro meurt en 1856 sans voir sa théorie reconnue.

1830 : l'atome est mort

J. B. Dumas, 1836, en conclusion d'une conférence prononcée au Collège de France :

« Que nous reste-t-il de l'ambitieuse excursion que nous nous sommes permise dans la région des atomes ? Rien, rien de nécessaire du moins. Ce qui nous reste, c'est la conviction que la chimie s'est égarée là, comme toujours, quand, abandonnant l'expérience, elle a voulu marcher sans guide au travers des ténèbres. L'expérience à la main, vous trouverez les équivalents de Wenzel, les équivalents de Mitscherlich**, mais vous chercherez vainement les atomes tels que votre imagination a pu les rêver. Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot atome de la science.... »*

**Carl Friedrich Wenzel, chimiste allemand (1740-1793)*

***Eilhard Mitscherlich, chimiste et un minéralogiste allemand (1794-1863)*

Fin 1850 : une situation inextricable

Les équivalents-poids ne permettent pas d'établir une nomenclature univoque.

Dans le courant des années 1850, une même formule peut désigner plusieurs composés, et un même composé peut être désigné par plusieurs formules différentes, suivant l'auteur de l'article et l'université dans laquelle il travaille !

Par exemple, l'acide acétique (CH_3COOH) peut être écrit de 19 manières différentes !

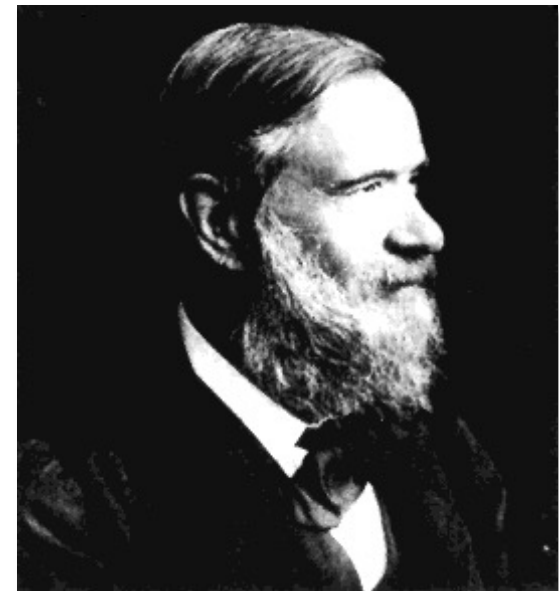
1860 : la conférence de Karlsruhe



Premier congrès international de chimie, organisé par **Friedrich August Kékulé**

Objectif : réunir les chimistes afin de se mettre d'accord sur une nomenclature commune.

Stanislao Cannizzaro démontre que la théorie atomique d'Avogadro permet d'établir des notations univoques, et convainc la communauté internationale d'adopter une nomenclature basée sur la notion d'atomes.



La victoire de l'atome

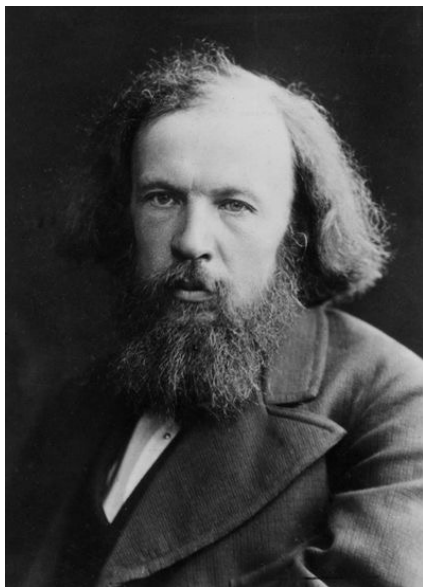
Après la conférence de Karlsruhe, les atomistes sont de plus en plus nombreux.

L'évolution de la chimie leur donne raison, avec la notion de ***valence*** (nombre maximal de liaisons qu'un élément peut former) introduite par **Edward Frankland**.

La théorie des équivalents-poids disparaît peu à peu des manuels universitaires.

Mais l'histoire de l'atome ne s'arrête pas là...

1869 : La classification de Mendeleïev



Une classification *périodique*

En rangeant les atomes dans l'ordre croissant de leur masse atomique, il apparaît une périodicité dans leur propriétés.

Sur cette base, Mendeleïev établit une classification des 63 éléments chimiques connus à l'époque.

Il prévoit l'existence d'éléments encore inconnus, dont il laisse l'emplacement libre.

1869 : La classification de Mendeleïev

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
		Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199	
		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200	
H = 1		Zn = 65,2	Cd = 112		
Be = 9,4	Mg = 24	? = 68	Ur = 116	Au = 197?	
B = 11	Al = 27,4	? = 70	Sn = 118		
C = 12	Si = 28	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?	
N = 14	P = 31	Se = 79,4	Te = 128?		
O = 16	S = 32	Br = 80	J = 127		
F = 19	Cl = 35,5	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Ba = 137	Pb = 207	
	Ca = 40	Sr = 87,6			
	? = 45	Ce = 92			
	?Er = 56	La = 94			
	?Yt = 60	Di = 95			
	?In = 75,6	Th = 118?			

Première version du Tableau périodique de Mendeleïev

1869 : La classification de Mendeleïev

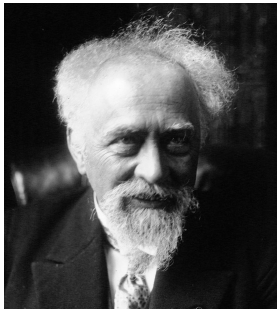
En établissant sa classification périodique des éléments, Mendeleïev a non seulement mis en évidence des familles de composés présentant des propriétés analogues, mais également prévu l'existence d'éléments encore inconnus. Il a même annoncé à l'avance leurs propriétés.

Ses prévisions se sont révélées d'une grande précision, avec notamment la découverte du Gallium (1875) et du Germanium (1886).

... Et l'existence des atomes n'est plus remise en question.

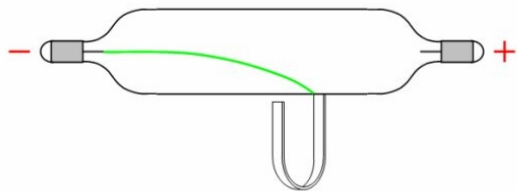
Mais reste à les observer !

1895-97 : Jean Perrin et Joseph Thomson

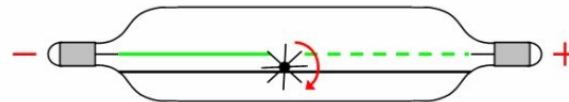


Découverte de l'électron

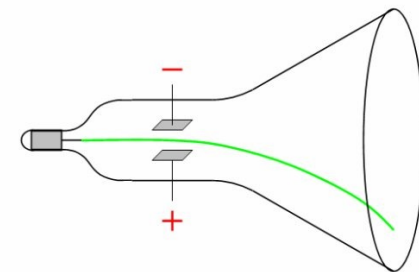
S'appuyant sur les travaux de Perrin*, Thomson** montre que les rayons cathodiques (observés lors d'une décharge électrique dans un gaz raréfié) sont constitués de particules chargées négativement. C'est un constituant fondamental de la matière, dont il détermine le rapport e/m .



L'aimant dévie le rayon cathodique: *Ce n'est pas un rayonnement lumineux*



Le rayon cathodique met le moulinet en mouvement: *Le rayon cathodique est fait de particules*

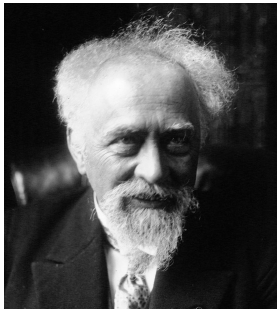


Le rayon cathodique est attiré par la plaque positive et repoussé par la plaque négative: *Le rayon cathodique est chargé négativement*

*Jean Perrin (1870-1942), physicien français, Nobel 1926

** Joseph Thomson (1856-1940), physicien britannique, Nobel 1906

1897 : Joseph Thomson

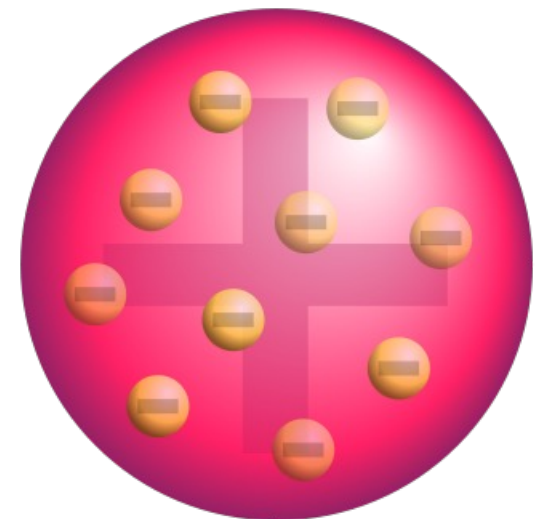


Découverte de l'électron

S'appuyant sur les travaux de Perrin, Thomson montre que les rayons cathodiques (observés lors d'une décharge électrique dans un gaz raréfié) sont constitués de particules chargées négativement. C'est un constituant fondamental de la matière, dont il détermine le rapport e/m .

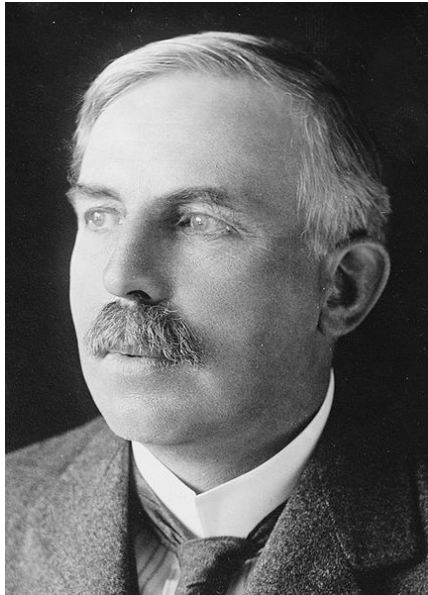
Millikan* (1910) : $e = 1,601 \cdot 10^{-19}$ Coulomb

Premier modèle de l'atome : le « Plum Pudding »
les électrons chargés négativement baignent dans un milieu continu chargé positivement.

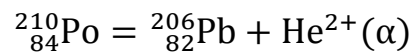


**Robert Millikan (1868-1953), Physicien américain, Nobel 1923*

1911 : Ernest Rutherford



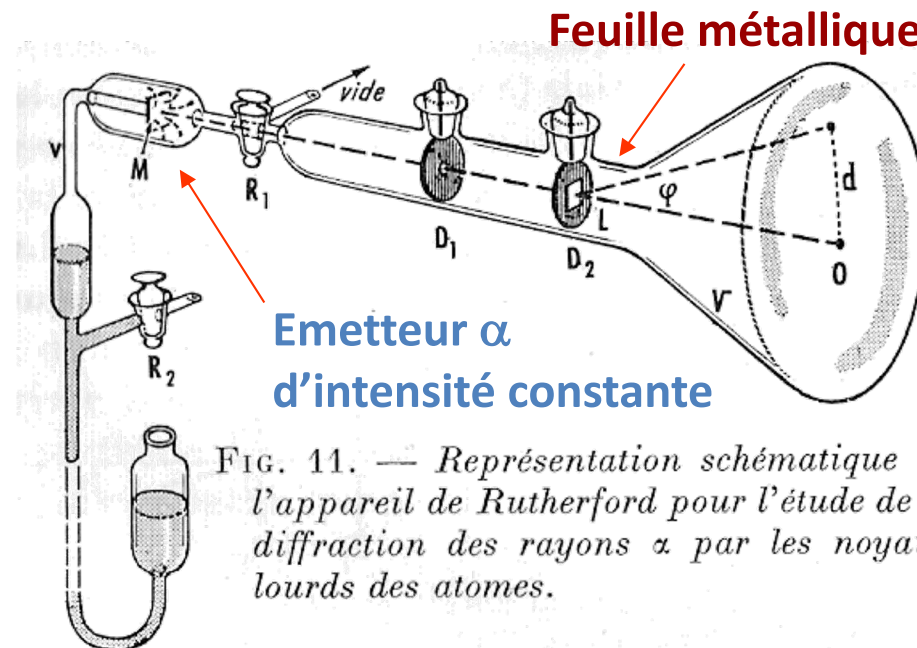
Particules alpha



Marie Curie 1898

Découverte du noyau

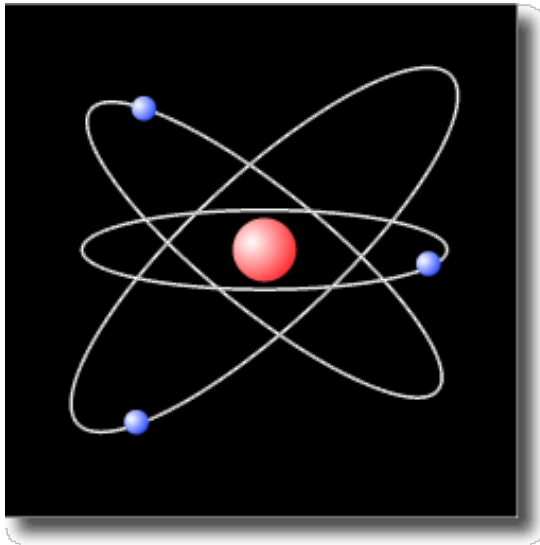
Presque toute la masse et toute la charge positive d'un atome sont localisées en son centre.



La majorité des particules α traverse la feuille métallique sans être déviées, sauf en certains points très localisés où les particules α sont fortement déviées.

*Ernest Rutherford (1871-1937), Physicien et chimiste néo-zélandais, Nobel de chimie 1908

Modèle planétaire de l'atome



Les électrons tournent autour du noyau sur des orbites circulaires.

La cohésion de l'édifice atomique résulte de la force de Coulomb jouant pour l'atome le rôle de la force de gravitation dans un système planétaire.

PROBLEME ! Les théories classiques de la mécanique et de l'électromagnétisme prévoient qu'un tel édifice est instable

La physique classique est incapable de rendre compte de l'existence des atomes et des molécules.