

Chimie générale

INTERVENANTS

FRÉDÉRIC CASTET FREDERIC.CASTET@U-BORDEAUX.FR

CÉDRIC CRESPOS CEDRIC.CRESPOS@U-BORDEAUX.FR

NATHALIE GENESTE NATHALIE.GENESTE@U-BORDEAUX.FR

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

TRAVAUX DIRIGÉS : (À PARTIR DU 17/09)

GROUPE A1 MARDI 15H30-16H50 : NATHALIE GENESTE

GROUPE A2 VENDREDI 11H00-12H20 : FRÉDÉRIC CASTET

GROUPE A3 VENDREDI 11H00-12H20 : CÉDRIC CRESPOS

EVALUATION: DS1: VENDREDI 28 OCT. 14H00

DS2: VENDREDI 09 DEC. 14H00

DST: JANVIER

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

Plan du cours

Structure de la matière

I – Introduction

*Une brève histoire de l'atome
L'avènement de la physique quantique*

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

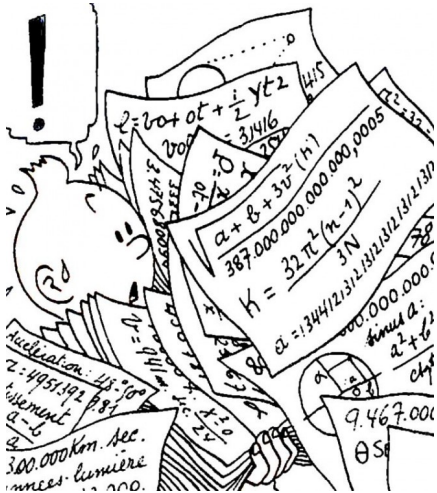
VIII – Les états de la matière

Etats gazeux, liquide, solide

microscopique

macroscopique

Ouvrages de référence



1 FASCICULE DE TD

Livres de cours/exercices

- P. Arnaud, *chimie physique*, Dunod
- P. Atkins, *chimie physique*, De Boeck
- D. A. McQuarrie, *chimie générale*, De Boeck

Moodle: <https://moodle1.u-bordeaux.fr/course/view.php?id=5922>

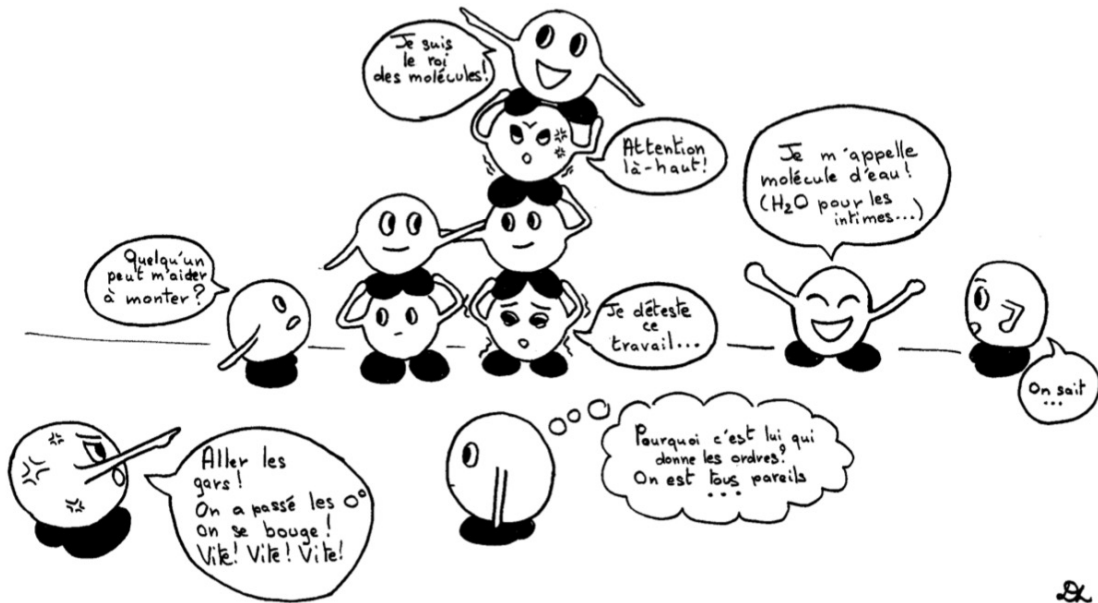
- diapositives de cours
- correction des exercices
- annales d'examen

Concours de dessin

MAKE THE COVER!



Couverture
2022-2023

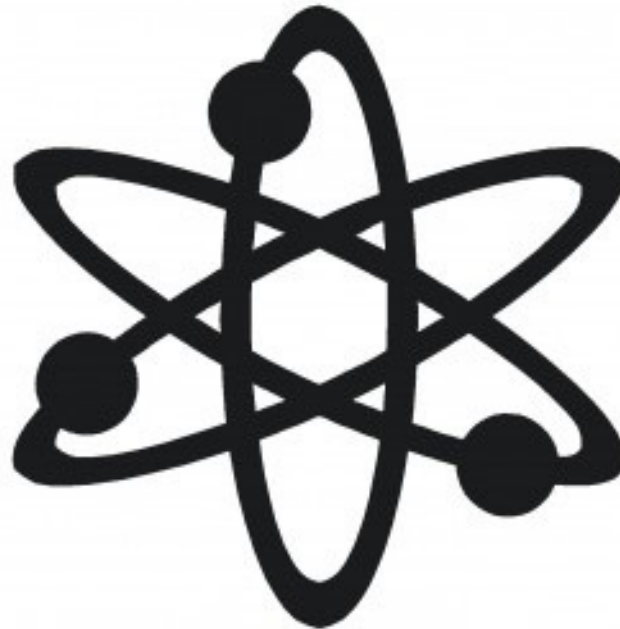


Couverture 2019-2020



Une brève histoire de l'atome

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



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 l'alchimie.

Le concept de *transformation* remplace celui de *transmutation*.

1802 Joseph Proust

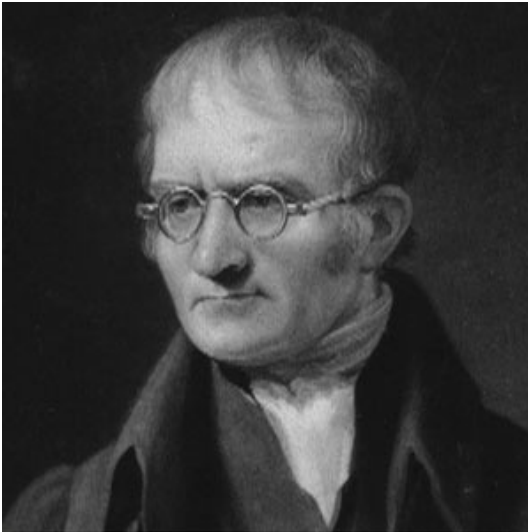


Loi des proportions définies

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)...

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.... »

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 !

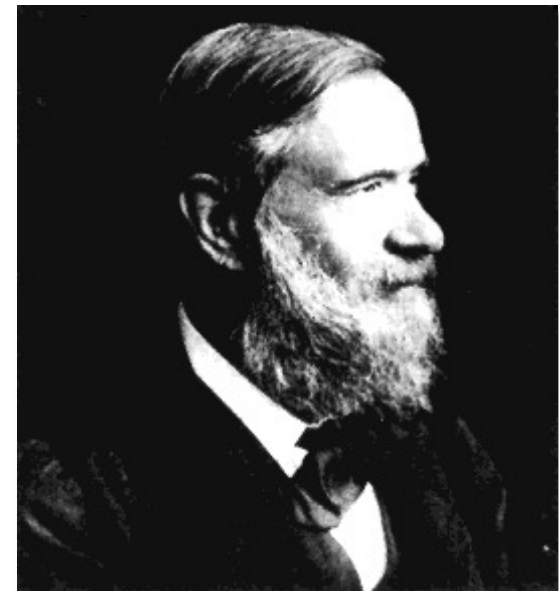
1860 : la conférence de Karlsruhe



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

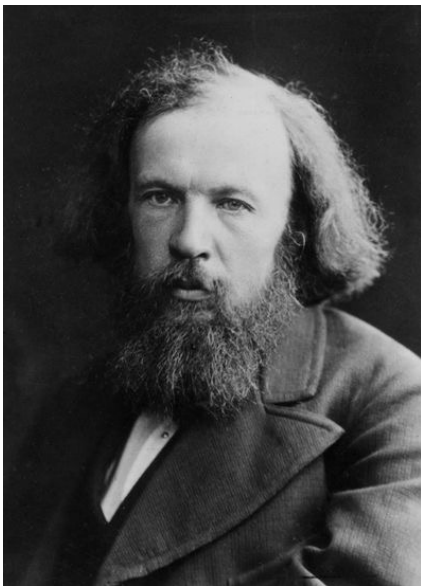
Après la conférence de Karlsruhe, les atomistes sont de plus en plus nombreux.

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



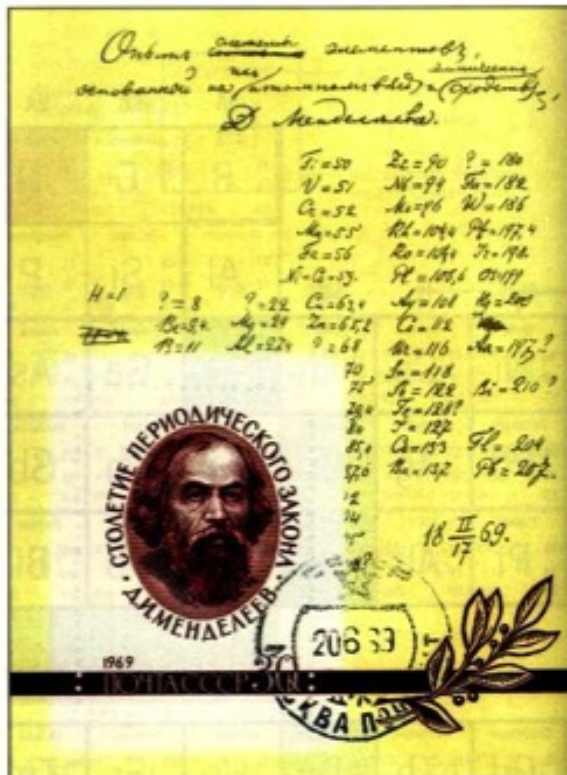
Une classification *périodique*

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		Ur=116	Au=197?
B=11	Al=27,4	?=68	Sn=118	
C=12	Si=28	?=70		Bi=210?
N=14	P=31	As=75	Sb=122	
O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?	
F=19	Cl=35,5	Br=80	J=127	
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137
		?=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 Mendeleiev

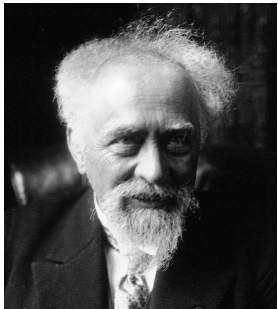
En établissant sa classification périodique des éléments, Mendeleiev a non seulement mis en évidence des familles de composés présentant des propriétés analogues, mais également prévu l'existence d'éléments encore inconnus. Il a même annoncé à l'avance leurs propriétés.

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.

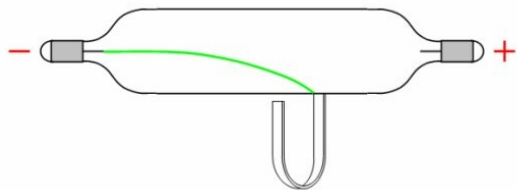
Mais reste à les observer !

1895-97 : Jean Perrin et Joseph Thomson

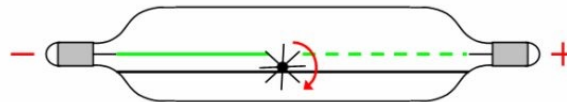


Découverte de l'électron

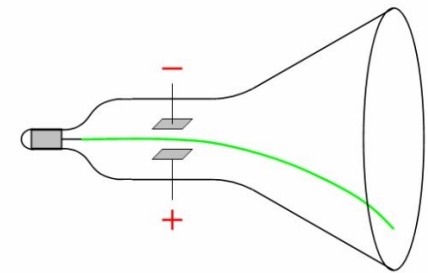
S'appuyant sur les travaux de Perrin, Thomson montre que les rayons cathodiques (observés lors d'une décharge électrique dans un gaz raréfié) sont constitués de particules chargées négativement. C'est un constituant fondamental de la matière, dont il détermine le rapport e/m .



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*

1897 : Joseph Thomson

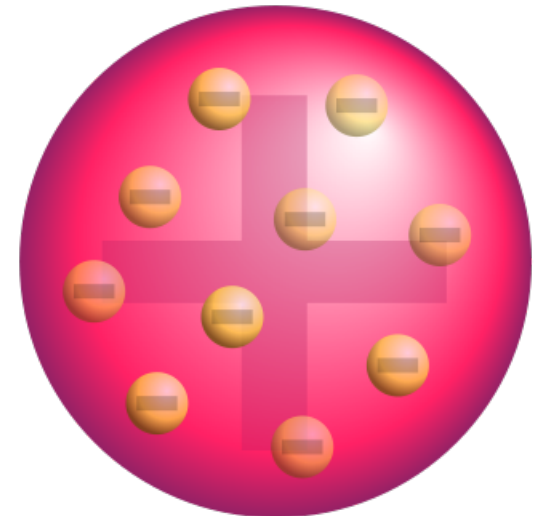


Découverte de l'électron

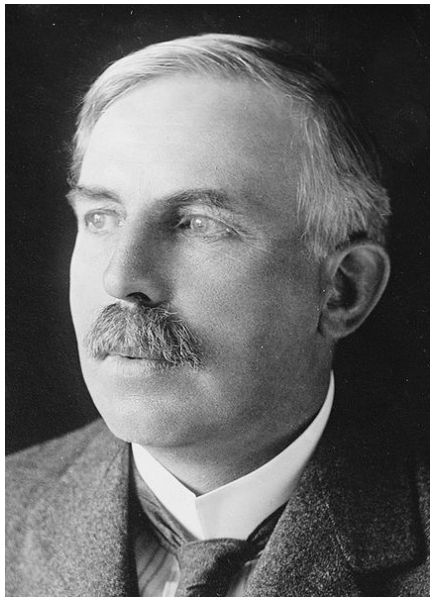
Thomson montre que les rayons cathodiques (observés lors d'une décharge électrique dans un gaz raréfié) sont constitués de particules chargées négativement. C'est un constituant fondamental de la matière, dont il détermine le rapport e/m .

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.

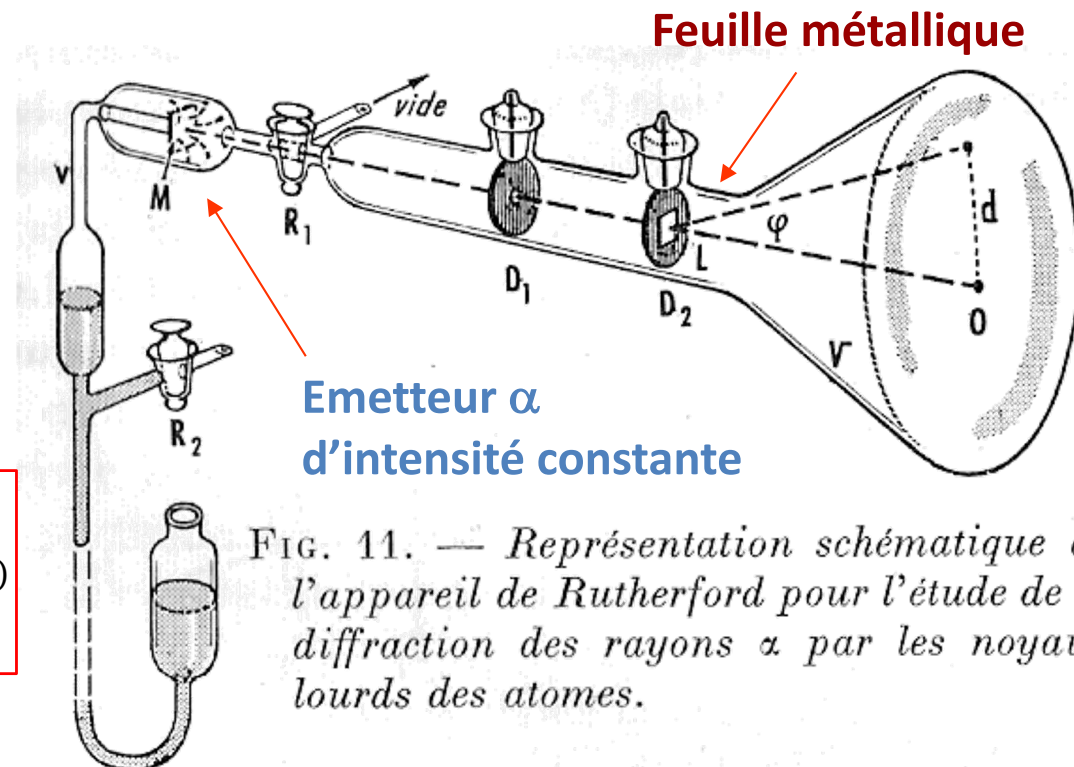


1911 : Ernest Rutherford

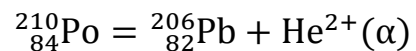


Découverte du noyau

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



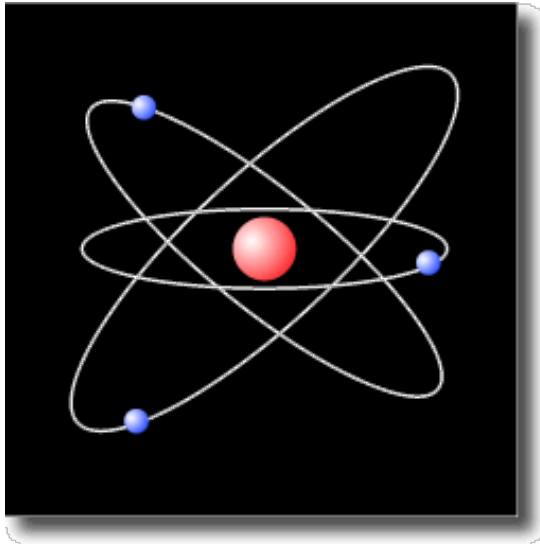
Particules alpha



Marie Curie 1898

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.

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.