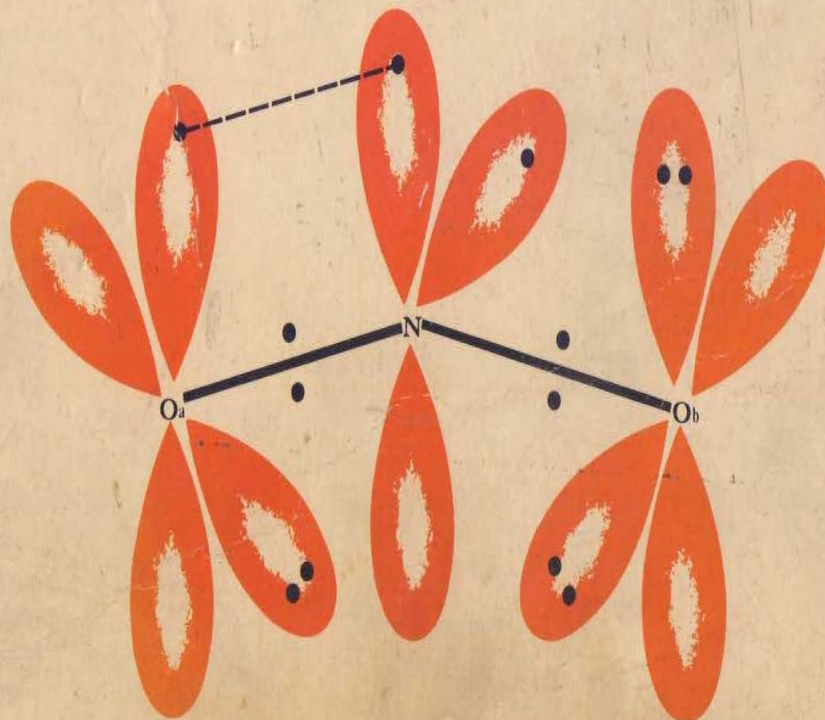


M. Garric

Chimie générale



Dunod Université

2. 541-106-1

Table des matières

CHAPITRE 1

**L'ATOME.
STRUCTURE
ATOMIQUE.
LA CLASSIFICATION
PÉRIODIQUE
DES ÉLÉMENTS.**

1.1 Constituants fondamentaux de l'atome, 3.

Tableau 1. Table des masses atomiques relatives, 4.

1.2 Paramètres caractéristiques des couches électroniques. Nombres quantiques n, l, m, s , 5.

- a) Nombre quantique principal n , 5.
- b) Autres nombres quantiques :
 - 1° Nombre quantique l . 2° Nombre quantique m . 3° Nombre quantique s , 7.
 - α) Principe d'exclusion de Pauli, 7.
 - β) Principe de stabilité, 7.
 - γ) Règle de Hund, 7.
 - δ) Règle de Klechkowsky, 8.

Tableau 1.1. Construction des atomes, 8.

1.3 Classification périodique. Loi de Moseley. Propriétés générales des familles d'éléments, 9.

Tableau 1.2. Tableau périodique des éléments, 13.

1.4* La structure électronique des atomes du point de vue de la mécanique ondulatoire. Equation de Schrödinger. Principe d'incertitude d'Heisenberg. Orbitales atomiques, 14.

- 1.4 a) Modèles vectoriels de l'électron et de l'atome. Moments magnétiques. Paramagnétisme, 18.

Tableau 1.3. Fonctions d'onde $\Psi_{n,l,m}$ pour l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes, 19.

- 1.4 b) Fonctions de distribution radiales et angulaires. Orbitales atomiques, 22.

- 1.4 c) Exemple de détermination de Ψ : cas de l'électron $1s$ de l'atome d'hydrogène, 25.

CHAPITRE 2

**L'ÉDIFICE
CHIMIQUE.
ÉDIFICES
MÉTALLIQUES,
IONIQUES,
COVALENTS.
COMPOSÉS DE
COORDINATION.
ASSOCIATIONS
MOLÉCULAIRES.**

2.1 Stéréochimie des édifices chimiques. Systèmes cristallins. Réseaux

Tableau 2.1. Systèmes cristallins, 29.

Tableau 2.2. Distribution en réseaux de Bravais, 31.

2.2 Stéréochimie des métaux purs. Structures C.I., C.F. et H.C., 32.Exemples. Fe, Fe₂, Al, Mg, 32.

2.2 a) Structure C.F., 33.

2.2 b) Structure H.C., 34.

2.2 c) Structure C.I., 35.

2.3 Volume atomique. Rayon atomique, 36.

Tableau 2.3. Rayons atomiques des métaux (coordination 12), 36.

2.4 Alliages. Constitution de quelques alliages binaires. Solutions de substitution (Cu, Ni). Solutions solides d'insertion (Pd, H₂). Intermétalliques (siliciure de magnésium), 37.

2.4 a) Solutions solides de substitution { Exemple. Cu, Ni, 37.

2.4 b) Solutions solides d'insertion { Exemple. Pd, H₂, 38.

1° Site octaédrique. 2° Site tétraédrique, 38.

2.4 c) Composés intermétalliques (siliciure de magnésium), 41.

Règle de Hume-Rothery : composés « électroniques », 41.

2.5 Propriétés mécaniques mises en évidence par les essais de Interprétations structurales simples, 43.

2.5 a) Texture métallique, 43.

2.5 b) Diagramme de traction d'un monocristal, 44.

2.5 c) Diagramme de traction d'un métal polycristallin équiaxe, 45.

2.6 Interactions et édifices ioniques, 45.

2.6 a) Ionisation par capture ou cession d'électrons. (Exemples. NaCl, MgO, ...),

α) Ions à structure externe de gaz rare $1s^2$ ou $ns^2 np^6$, 46.β) Ions à couche externe ns^2 , 46.γ) Ions à couche externe de 18 électrons : $ns^2 np^6 nd^{10}$, 46.

δ) Ions à couche superficielle incomplète ou ions de transition, 47.

- 2.6 b) *Réalité physique des ions : volume, rayon ionique, polarisabilité*, 47.
 Tableau 2.4a, b. Rayons ioniques, 49.
 Tableau 2.5. Polarisation de quelques ions et molécules, 51.
- 2.6 c) *Stéréochimie des édifices ioniques. Exemples principaux : CsCl, NaCl, ZnO, Mg(OH)₂*, 51.
- α) Composés ioniques CA : indices de coordination 8-8 ; type chlorure de césium CsCl, 52.
 Tableau 2.6. Exemples de structure CsCl, 53.
- β) Composés ioniques CA : indices de coordination 6-6 ; type chlorure de sodium NaCl, 53.
 Tableau 2.7. Valeurs du rapport r_+/r_- pour les halogénures alcalins, 55.
- γ) Composés ioniques CA : indices de coordination 4-4. Types : blends ZnS et würtzite ZnS, 55.
 1° Type blende ZnS, 55.
 2° Type würtzite ZnS, 57.
- δ) Composés ioniques CA₂ : structures à indices de coordination 8-4 (fluorine) ; indices de coordination 6-3 (rutile) ; indices de coordination 4-2 (cristobalite). Réseaux lamellaires CA₂ : type CdI₂ ou Mg(OH)₂ ou CA : type NiAs. Tendance à la structure moléculaire, 60.
 1° Indices de coordination 8-4 : structure fluorine CaF₂ (et antifuorine K₂O), 60.
 2° Indices de coordination 6-3 : structure rutile TiO₂, 61.
 3° Indices de coordination 4-2 : structure β cristobalite SiO₂, 62.
 4° Structures lamellaires : structures CdCl₂, CdI₂ et Mg(OH)₂, structure NiAs. Evolution vers la structure moléculaire, 63.
 5° Structures des oxydes mixtes, type spinelles, 65.
- 2.6 d) *Théorie de la liaison ionique. Énergie réticulaire. Cycle de Born-Haber*, 65.
- α) Énergie d'ionisation et potentiel d'ionisation, 67.
 β) Affinité électronique, 68.
 Tableau 2.8. Potentiels d'ionisation V_i des atomes usuels A en volts, 70.

2.7 Edifices covalents, 71.

- 2.7 a) *Théories des orbitales moléculaires (T.O.M.)*, 73.
- 2.7 b) *Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires. Diagrammes d'énergies relatives des orbitales moléculaires*, 75.
- 2.7 c) *Principe de construction des O.M. Ordre de liaison. Longueur de liaison. Énergie de liaison*, 78.
- 2.7 d) *Molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la seconde période de la classification périodique*, 79.
- 2.7 e) *Molécules diatomiques homonucléaires des autres périodes de la classification périodique. Comparaisons dans une même famille en colonne*, 86.
 Tableau 2.9. Longueurs et énergies de liaison des halogènes, 87.

- 2.7 f) *Molécules diatomiques hétéronucléaires* AB : A ≠ B, 87.
- 1° Electronégativité, 87.
Tableau 2.10. Electronégativité des éléments, 88.
 - 2° Moment dipolaire des molécules, 89.
 - 3° Structures des O.M. d'une molécule A-B diatomique hétéronucléaire. Orbitales atomiques hybridées, 91.
- 2.7 g) *Molécules triatomiques linéaires* AX₂, 94.
- α) Molécules triatomiques linéaires sans liaisons π : type BeH₂, 94.
 - β) Molécules triatomiques linéaires avec liaisons π : type CO₂, 96.
- 2.7 h) *Molécules triatomiques non linéaires* : type OH₂ et NO₂, 99.
- 2.7 i) *Molécules tétratomiques* AX₃, 105.
- α) Molécules tétratomiques planes : type BF₃, 105.
 - β) Molécules tétratomiques pyramidales : type NH₃, 109.
Tableau 2.11. Valeurs de l'angle α, de l'énergie de liaison et de μ, pour AX₃, 113.
- 2.7 j) *Molécules pentatomiques* : type CH₄, 114.
- 2.7 k) *Structures des alcènes, des alcynes et du benzène*, 117.
- α) Structure des alcènes : type éthylène C₂H₄, 117.
 - β) Structure des alcynes : type acétylène C₂H₂, 120.
 - γ) Structure cyclique du benzène C₆H₆, 121.
- 2.7 l) *Liaisons covalentes à plusieurs centres*,
- Exemple. Liaisons à trois centres type diborane B₂H₆, 125.
- 2.7 m) *Généralité de l'hybridation. Prévision qualitative des structures. Récapitulation. Règles de Hefnerich*, 128.
- Tableau 2.12. Structures et hybridation, 129.
- 2.7 n) *Théorie des répulsions électroniques de la liaison chimique* (Linnett et Luder), 131.
- 1° Principes de base, 131.
 - 2° Distribution tétraédrique des électrons pour les éléments de la deuxième période de la classification, 131.
 - 3° Liaisons chimiques. Représentations des molécules et des ions, 134.
 - α) Formation d'une molécule diatomique (ou ion atomique). Exemple HF, OH⁻ et F₂, 134.
 - β) Formation de la molécule d'oxygène. Distributions électroniques de l'état fondamental et des états excités, 135.
 - γ) Molécule d'azote et molécules diatomiques isoélectroniques CO, CN⁻, NO⁺ et C₂²⁻, 136.
 - 4° Etablissement des structures. Utilisation des charges formelles, 137.
 - 5° Classification des liaisons chimiques en fonction du nombre d'électrons mis en jeu, 139.

- α) Liaisons à 1 électron, 139.
- β) Liaisons à 2 électrons, 141.
- γ) Liaisons à 3 électrons, 142.
- δ) Liaisons à 4 électrons, 145.
- ε) Liaisons à 5 électrons, 145.
- ζ) Liaisons à 6 électrons, 145.
- 6° Généralisation de la représentation tétraédrique. Représentation suivant Luder des atomes des éléments de transition et des lanthanides, 146.

2.8 Cristaux à réseaux moléculaires (type : benzène solide, dioxyde de carbone solide). Edifices macromoléculaires covalents (polyéthylène, graphite, diamant), 148.

- 1° Réseaux de molécules diatomiques. Rayons de Van der Waals, 148.
Tableau 2.13. Rayon de Van der Waals, 149.
- 2° Molécules triatomiques : type CO₂ « carboglace », 149.
- 3° Molécules plus complexes, 150.
 - α) Soufre, sélénium, tellure, 150.
 - β) Carbone diamant et graphite. Structure des composés organiques cristallisés, 150.

2.9 Associations moléculaires. Liaison « hydrogène », 155.

- 2.9 a) Sels à molécules d'eau et sels à molécules d'ammoniac, 155.
- 2.9 b) Acides à molécules d'eau. Ion oxonium H₃O⁺, 157.
- 2.9 c) Fluorure d'hydrogène HF, 157.

Remarque. Structure de la liaison « hydrogène », 158.

- 2.9 d) Structure lacunaire de la glace. Clathrates, 158.
- 2.9 e) Alcools et acides organiques. Chélates, 161.

2.10* Influence des modes de liaisons sur les propriétés physiques. Coexistence de plusieurs modes de liaisons dans un édifice, 162.

- a) Propriétés thermiques, 162.
Tableau 2.14. Caractéristiques physiques des halogénures de sodium, 163.
Tableau 2.15. Caractéristiques des halogénures alcalino-terreux, 163.
- b) Propriétés mécaniques, 165.
- c) Propriétés électriques, 165.
- d) Solubilité. Energie de solvatation (hydratation dans le cas de l'eau), 165.
Tableau 2.16. Energies d'hydratation des ions, 166.
Tableau 2.17. Comparaison entre $-E$, (ΔH_{hyd}) et ΔH_{sol} , 166.
Tableau 2.18. Solubilité des halogénures alcalins MX, 167.

2.11 Isomérisation, 168.

- a) Isomérisation de constitution, 168.
 - 1° Isomérisation de chaîne, 168.
 - 2° Isomérisation de position, 169.
 - 3° Isomérisation fonctionnelle, 169.
- b) Isomérisation géométrique ou isomérisation cis-trans, 170.
- c) Isomérisation optique. Isomérisation érythro-thréo. Conformation, 171.

2.12 Composés de coordination, 177.

- 2.12 a) *Mise en évidence expérimentale des ions complexes : atome central, dissimulation, ligands (ou coordinats)*, 177.
- 2.12 b) *Nomenclature des complexes de coordination*, 178.
- 2.12 c) *Isomérisation dans les complexes*, 180.
 - 1° Isomérisation d'hydratation, 181.
 - 2° Isomérisation d'ionisation, 181.
 - 3° Isomérisation de structure ou isomérisation de sel, 182.
 - 4° Isomérisation de coordination, 182.
 - 5° Stéréoisomérisation, 182.
 - α) Isomérisation cis-trans, 182.
 - β) Isomérisation optique, 184.
- 2.12 d) *Liaisons dans les complexes des métaux de transition*, 187.
 - α) Théorie de la liaison de valence, 188.
 - β*) Théorie du champ cristallin, 190.
 - 1° Coordination octaédrique, 191.
 - Tableau 2.19. Distribution des électrons *d* dans les complexes octaédriques et énergie de stabilisation, 193.
 - Tableau 2.20. Comparaison entre l'énergie de dédoublement Δ_0 dans un champ octaédrique et l'énergie W_a nécessaire pour appairer deux électrons. pour déterminer l'état de spin, 195.
 - 2° Coordination tétraédrique, 195.
 - Tableau 2.21. Distribution des électrons *d* dans les complexes tétraédriques, 196.
 - 3° Coordination plan carré et complexes octaédriques déformés. Effet Jahn-Teller, 197.
 - 4° Conclusion. Théorie du champ des ligands. Couleur des complexes, 199.
 - γ*) Théorie des orbitales moléculaires appliquée aux complexes des métaux de la première transition, 200.
 - 1° Coordination octaédrique. Exemple : $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 201.
 - 2° Coordination plan carré. Exemple : PtCl_4^{2-} , 205.
 - 3° Coordination tétraédrique. Exemple : VCl_4 , 207.
 - Tableau 2.22. Énergie de dédoublement orbital Δ pour divers complexes et diverses coordinations, 208.

