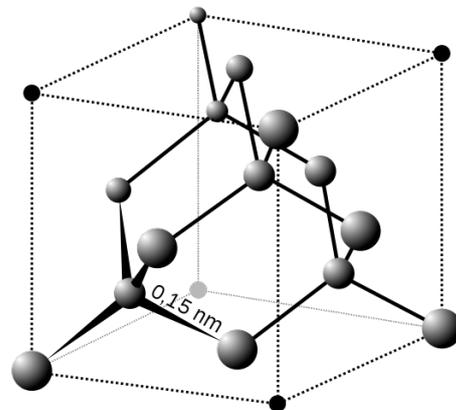
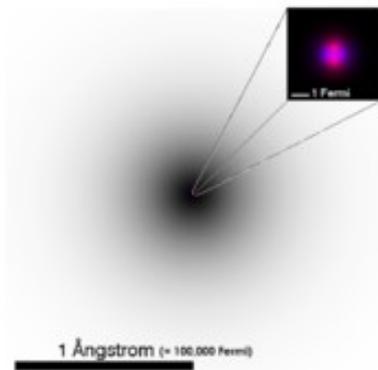


# L1MPI – UE CHIM 101d

## Architecture de la matière : de l'atome au solide

### Travaux dirigés



## TABLE DES MATIÈRES

<b>DONNÉES - WIMS - BIBLIOGRAPHIE - WEBOGRAPHIE.....</b>	<b>4</b>
<b>CHAPITRE 1 : INTERACTION LUMIÈRE-MATIÈRE. SPECTROSCOPIE OPTIQUE DES SYSTÈMES HYDROGÉNOÏDES.....</b>	<b>6</b>
1. L'ATOME D'HYDROGÈNE.....	6
2. IONS HYDROGÉNOÏDES.....	7
3. EFFET PHOTOÉLECTRIQUE.....	7
4. CONTRÔLE CONTINU EN SALLE INFORMATIQUE SOUS WIMS : FEUILLE SPECTROSCOPIE "CONTRÔLE CONTINU".....	9
<b>CHAPITRE 2 : ÉLÉMENTS DE PHYSIQUE QUANTIQUE. ORBITALES ATOMIQUES DES SYSTÈMES HYDROGÉNOÏDES.....</b>	<b>10</b>
1. NOMBRES QUANTIQUES ASSOCIÉS AUX ORBITALES ATOMIQUES (OA).....	11
2. FORMES ET SYMETRIES DES ORBITALES ATOMIQUES RÉELLES.....	11
3. EXTENSION SPATIALE DES ORBITALES ; DENSITÉ RADIALE : CAS DES ORBITALES S.....	12
4. SÉANCE DE TD OA EN SALLE INFORMATIQUE AVEC LE SITE WEB « ORBITRON ».....	13
<b>CHAPITRE 3 : ATOMES OU IONS POLYÉLECTRONIQUES. CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS.....</b>	<b>14</b>
1. CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES.....	15
2. MODÈLE DE SLATER.....	15
3. LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE : PROPRIÉTÉS ATOMIQUES ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ÉLÉMENTS.....	17
4. CONTRÔLE CONTINU SOUS WIMS : FEUILLE SLATER.....	17
<b>CHAPITRE 4 : PREMIÈRE APPROCHE DE LA STRUCTURE DES MOLÉCULES : MODÈLE DE LEWIS DE LA LIAISON COVALENTE ET MODÈLE VSEPR DE LA GÉOMÉTRIE.....</b>	<b>20</b>
1. REPRÉSENTATION DE LEWIS ET PRÉDICTION DE LA GEOMÉTRIE D'UNE ESPÈCE MOLÉCULAIRE PAR VSEPR.....	21
2. MOMENT DIPOLAIRE.....	23
3. TRAVAIL PERSONNEL AVEC WIMS : FEUILLES "LEWIS-VSEPR".....	23
<b>CHAPITRE 5 : THÉORIE QUANTIQUE DE LA LIAISON CHIMIQUE : MODÈLE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES OM-CLOA. APPLICATION AUX MOLÉCULES ET IONS DIATOMIQUES.....</b>	<b>24</b>
1. ORBITALES MOLECULAIRES DE $H_2$ , $H_2^+$ ET $He_2^+$ .....	24
2. RECOUVREMENT .....	25
3. MOLÉCULES DIATOMIQUES HOMONUCLÉAIRES.....	26
4. MOLÉCULES HÉTÉRONUCLÉAIRES : EXEMPLE CLO (OXYDE DE CHLORE).....	26
5. TRAVAIL PERSONNEL AVEC WIMS : FEUILLE "OM".....	27
6. DEVOIR FACULTATIF SUR LES OM AVEC LE SITE WEB « ORBITRON » ET LE LOGICIEL MOLDEN OU ORBIMOL (BONUS CC TD).....	27
<b>CHAPITRE 6 : THÉORIE QUANTIQUE DE LA LIAISON CHIMIQUE : MODÈLE DE L'HYBRIDATION DES ORBITALES ATOMIQUES (THÉORIE DE LA LIAISON DE VALENCE)...</b>	<b>32</b>
1. CAS DE MOLÉCULES ALIPHATIQUES.....	32
2. NOMBRE D'ÉLECTRONS DÉLOCALISABLES : INDIGOTINE, LSD, ACIDE LYSERGIQUE.....	32

<b>3. PYRROLE ET PYRIDINE.....</b>	<b>33</b>
<b>4. ANIONS ALLYLE ET PROPYLE.....</b>	<b>34</b>
<b>5. NICOTINE.....</b>	<b>34</b>
<b>6. TNT (FACULTATIF).....</b>	<b>34</b>
<b>CHAPITRE 7 : COHÉSION DE LA MATIÈRE. LIAISONS DE FAIBLE ÉNERGIE. MATÉRIAUX...35</b>	
<b>1. CHANGEMENTS D'ÉTAT DES DIHALOGÈNES.....</b>	<b>35</b>
<b>2. COURBE DE FUSION DU DIOXYDE DE CARBONE ET DE L'EAU.....</b>	<b>35</b>
<b>3. MISCIBILITÉ DE SOLVANTS AVEC L'EAU.....</b>	<b>36</b>
<b>4. SOLUBILITÉ.....</b>	<b>37</b>

## DONNÉES GÉNÉRALES UTILES

Nombre d'Avogadro :  $N = 6,022 \cdot 10^{+23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Planck :  $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Vitesse de la lumière :  $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Charge élémentaire :  $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Masse de l'électron :  $m_e = 9,1096 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Le Rydberg (unité d'énergie) :  $1 R_y = 13,606 \text{ eV}$

Constante infinie de Rydberg :  $R_\infty = R_y(\text{J}) / hc = 10\,973\,731 \text{ m}^{-1} \approx 109\,737 \text{ cm}^{-1}$

par  $R_\infty(\text{cm}^{-1}) = R_y(\text{J}) / hc = (13,606 \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19}) / (6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,9979 \cdot 10^8) \approx 109\,737 \text{ cm}^{-1}$

Constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène : on prendra la valeur approchée  $R_H (\text{eV}) \approx R_y = 13,6 \text{ eV}$  et exprimée en nombre d'onde, la valeur plus exacte  $R_H \approx 109677 \text{ cm}^{-1}$

Rayon de Bohr :  $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$1/(4\pi\epsilon_0) = 9 \cdot 10^{+9} \text{ SI}$

## CONVERSION D'UNITÉS

1 eV =  $1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

1 Debye =  $3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

## Comment mieux étudier ? SERVEUR WIMS : entraînement et contrôle continu

### Accès à WIMS : 3 solutions

- directement par un onglet de l'ENT : <http://portail.u-psud.fr>
- directement par la plateforme <http://formation.u-psud.fr>, cours CHIM101d, page d'accueil : cliquer sur le lien et choisir votre filière.

L'adresse publique du serveur wims est : <http://wims.u-psud.fr> puis choisir accès étudiant, établissement université Paris Sud, L1 MPI , chercher votre classe dans le moteur (pas le plus simple).

### Aide sur WIMS

Documents d'aide (accès aux classes, navigation...) disponibles à partir du lien « WIMS pour les étudiants » de la page d'accueil de WIMS.

### Entraînement sous WIMS (feuilles indiquées *Entraînement*)

*Des feuilles d'exercices d'entraînement sont disponibles sous WIMS, à faire chez vous ou en libre-service.* Vous pouvez recommencer plusieurs fois les exercices : le serveur tire au sort les données pour chaque type d'exercice, parmi un ensemble programmé par avance. Vous pouvez enregistrer ou non les notes.

### Contrôle continu sous WIMS (feuilles indiquées *Evaluation*)

*Des feuilles d'exercices obligatoires pour le contrôle continu de l'UE se trouvent sous WIMS. Elles seront faites pour partie lors des séances de contrôle continu et le reste chez vous. Pour les feuilles évaluées, vous devez résoudre au moins un exercice de chaque type, en activant l'enregistrement de note.* Il vous sera possible de recommencer les exercices de contrôle continu en séance mais cela affecte la qualité de la note et vous risquez de manquer de temps pour la suite, donc soyez entraînés pour le contrôle continu !

## Comment mieux étudier ? BIBLIOGRAPHIE

À l'université, il ne faut pas vous contenter des supports des enseignants, mais également étudier par vous-même d'autres sources scientifiques. Vous trouverez à la BU de nombreux livres de licence, voire L1 spécifiquement.

Lire des livres de niveau universitaire reste très utile même à l'heure du web ! Il s'agit de sources fiables, parfois écrits par des enseignants ou chercheurs. Les livres constituent des synthèses structurées, un gain de temps !

Tous les ouvrages suivants se trouvent à la bibliothèque universitaire (BU) Bât. 407. Le premier en particulier correspond au mieux au programme de cette UE. Cependant, **il est vivement conseillé d'acheter vous-même des livres universitaires, sous forme papier ou numérique, pertinents pour la suite de vos études** (en particulier en atomistique, physique quantique, matériaux mais pas seulement). Attendez-vous en effet à ce que certains livres soient très empruntés à l'approche des examens !

Y. Jean et F. Volatron, *La structure électronique des molécules*, Tome 1, Ed. Dunod

P. Arnaud, *Cours de Chimie Physique*, Ed. Dunod

P. W. Atkins et L. Jones, *Chimie. Molécules, matière, métamorphoses*, Ed. De Boeck Université

### Pour aller plus loin en physique quantique :

R. Feynman<sup>1</sup>, *Mécanique Quantique*, chapitres 1 et 2

Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë, *Mécanique quantique (Tome 1)*, Hermann, 1997, ISBN : 2705660747

Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë, *Mécanique quantique (Tome 2)*, Hermann, 1997, ISBN : 2705661212

Jean-Marc Levy-Leblond et Françoise Balibar, *Quantique : rudiments*, Inter Editions CNRS, 1984

### Ouvrages de médiation scientifique (faciles) :

Banesh Hoffmann et Michel Paty, *L'étrange histoire des quanta*, Points Seuil, 1981.

## Comment mieux étudier ? WEBOGRAPHIE

Chercher sur le web, la plus grande des bibliothèques ! Mais avec discernement<sup>2</sup>. Quelques sites :

Université en ligne, niveaux L1 - L2 (Chimie>Structure de la matière) : <http://www.uel.education.fr>

UNISCIEL (UNIversité numérique thématique des SCIences En Ligne) : <http://www.unisciel.fr>

- *portail de ressources pédagogiques universitaires francophones (moteur de recherche et classement par année de Licence : aller dans « étudiants » puis la « licence-type », puis aller dans « Chimie » où vous trouverez des modules d'atomistique)*

France Université Numérique : <http://www.france-universite-numerique.fr>

- portail de MOOCs francophones (cours en ligne gratuits, voire sous licence Creative Commons)
- moteur de recherche de ressources pédagogiques créées par des enseignants d'universités françaises
- Site web « Tout est quantique » : <http://toutestquantique.fr>

*Animations pour comprendre des phénomènes et expériences de physique quantique (site de vulgarisation des sciences développé à l'initiative de Julien Bobroff, Maître de Conférences à la Faculté des sciences d'Orsay, laboratoire de physique des solides LPS)*

- Cours de physique quantique de Jean Dalibard (ENS, Polytechnique, Académie des Sciences) (difficile) : <http://www.phys.ens.fr/~dalibard>

<sup>1</sup>prix Nobel de physique

<sup>2</sup> Les premiers résultats fournis par un moteur de recherche célèbre ne sont pas forcément les plus intéressants ! Toujours vérifier qui est l'auteur et sa fonction (enseignant lycée, classe prépa, université ? chercheur ? site institutionnel ? CNRS ?) ; ou se demander si la ressource a été validée, *a priori* lors de sa production, ou *a posteriori* (ex. Wikipedia : validation *a posteriori* par tout internaute compétent ; consulter l'historique pour vérifier que plusieurs auteurs ont contribué et corrigé).

# CHAPITRE 1 :

## INTERACTION LUMIÈRE-MATIÈRE.

### SPECTROSCOPIE OPTIQUE DES SYSTÈMES HYDROGÉNOÏDES

#### **Pré-requis de cours :**

*Définition d'une onde. Onde électromagnétique. Domaines spectraux de la lumière en fonction de la longueur d'onde.*

*Relations liant l'énergie d'un photon ( $E$ ), la longueur d'onde ( $\lambda$ ), la fréquence ( $\nu$ ) et le nombre d'onde ( $\sigma$ ).*

*Interaction lumière-matière : spectroscopies résonantes. Relation de Bohr : condition de résonance pour l'absorption ou l'émission d'un photon par un atome. Seuil d'ionisation et condition d'ionisation.*

*Energies des niveaux de l'atome d'hydrogène et des ion hydrogénoïdes en fonction du nombre quantique principal  $n$ .*

*Relation entre l'énergie (ou la longueur d'onde) d'un photon absorbé ou émis, et les indices ( $n_i, n_f$ ) des niveaux inférieurs et supérieurs de l'atome ou ion impliqués.*

*Spectre d'émission, spectre d'absorption. Séries d'émission du spectre de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes. Raies extrêmes d'une série d'émission.*

#### **Travail préparatoire (à faire impérativement sur les feuilles des travaux préparatoires) :**

1. Calculer chacune de ces grandeurs en précisant leur unité dans le système international : énergie, longueur d'onde, fréquence, nombre d'onde, pour des photons d'énergie 0,2 eV, 2 eV et 100 eV (résultats à présenter sous forme de tableau). A quelle région du domaine spectral appartiennent-ils ?
2. Qu'appelle-t-on ion hydrogénoïde ? Quels sont les quatre premiers ions hydrogénoïdes de la classification périodique ?
3. Dans le spectre d'émission d'un atome ou ion, qu'appelle-t-on "série d'émission" ? Pour une série caractérisée par le nombre quantique  $n_i$ , précisez s'il s'agit du niveau de départ ou d'arrivée de l'atome émetteur.
4. Définir les deux "raies extrêmes" d'une série d'émission. Donnez les nombres quantiques des raies extrêmes d'une série d'émission caractérisée par le nombre quantique  $n_i$ .

## **1. L'ATOME D'HYDROGÈNE**

### **1. Généralités**

- a. Donner l'expression de l'énergie des états discrets de l'atome d'hydrogène. Que signifie « états discrets » ? Que représente  $n$  dans cette expression ?
- b. Représenter le diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène en indiquant l'état fondamental et les trois premiers états excités. Quelle est la variable portée verticalement et quelle est son unité ?
- c. Décrire le système lorsque son énergie vaut 0. Décrire le système lorsque son énergie vaut +3eV. Le système peut-il posséder une énergie de -5 eV ? Justifier.
- d. Nommer les deux processus correspondant à l'interaction entre un photon et un atome d'hydrogène initialement à l'état fondamental. Ecrire « l'équation » de ces deux réactions (on notera  $p$  le photon,  $H$  l'atome d'hydrogène à l'état fondamental,  $H^*$  l'atome d'hydrogène dans un état excité,  $H^+$  l'hydrogène ionisé,  $e^-$  l'électron).
- e. Exprimer la différence d'énergie entre deux états discrets de l'atome d'hydrogène en fonction des nombres quantiques initial  $n_i$  et final  $n_f$ . On notera  $\Delta E_{\text{atome}} = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$ . et on précisera son signe suivant le processus.

## 2. Excitation

- Calculer les énergies des photons ainsi que les longueurs d'onde des rayonnements associés permettant d'obtenir le premier et le second état excité (on supposera que l'atome d'hydrogène se trouve initialement dans son état fondamental). Dans quel domaine de longueur d'onde se situent ces photons ?
- Quel est le nom du processus ?
- Indiquer les états impliqués dans chaque transition.
- Quel est le signe de  $\Delta E_{\text{atome}}$  ?
- Représenter ces transitions par une flèche dans le diagramme énergétique construit précédemment.

## 3. Emission

- Un atome d'hydrogène, initialement dans un état excité, se désexcite spontanément en émettant un photon. L'atome se retrouve alors dans un état moins excité, donc d'énergie inférieure. Quel est le nom du processus ?
- Quel est le signe  $\Delta E_{\text{atome}}$  ?
- Calculer l'énergie des photons susceptibles d'être émis par l'atome d'hydrogène initialement dans l'état excité  $n=3$ .
- Représenter les transitions correspondantes par des flèches dans le diagramme énergétique.
- Expérimentalement, on constate qu'il existe trois photons d'énergies différentes. Expliquer le phénomène.

## 4. Ionisation

- Définir l'énergie d'ionisation d'un atome. Ecrire « l'équation » correspondant à l'ionisation d'un atome d'hydrogène. Calculer cette énergie d'ionisation.
- On expose un atome d'hydrogène (dans son état fondamental) à un flux de photons monochromatiques d'énergie 14,0 eV. Expliquer le terme *monochromatique*.
- Faire le bilan énergétique.
- En déduire l'énergie cinétique de l'électron.

## 2. IONS HYDROGÉNOÏDES

- Donner l'expression de l'énergie des états discrets d'un ion hydrogénoïde.
- Calculer l'énergie des quatre premiers états de  ${}_3\text{Li}^{2+}$  (ion lithium) et dessiner le diagramme énergétique correspondant.
- Calculer les longueurs d'onde des raies émises lors de la désexcitation de l'ion  $\text{Li}^{2+}$  depuis son état excité  $n = 3$  vers son état fondamental.

## 3. EFFET PHOTOÉLECTRIQUE

- Lorsqu'on envoie un rayonnement monochromatique de longueur d'onde 300 nm sur une surface de sodium métallique pur dans le vide, on observe l'éjection d'électrons d'énergie cinétique maximale de 2,1 eV. Quelle est, en eV, l'énergie d'ionisation du sodium métallique ?
- Quelle est la vitesse maximale des électrons éjectés ?
- Pour quelle longueur d'onde incidente leur vitesse sera-t-elle nulle ?
- Que se passe-t-il lorsque l'on irradie cette même surface avec un rayonnement de longueur d'onde 800 nm ?

#### IV. RAYONNEMENT DU CORPS NOIR.

Un corps noir... n'est pas noir ! C'est un corps en équilibre avec un rayonnement, absorbant et réémettant toutes les longueurs d'onde. Un four, ou le Soleil, sont des exemples de corps noirs.

La courbe de rayonnement du corps noir ne peut pas s'expliquer dans le cadre de la physique classique, et constitue une des observations ayant conduit à la première théorie des quantas au début du siècle.

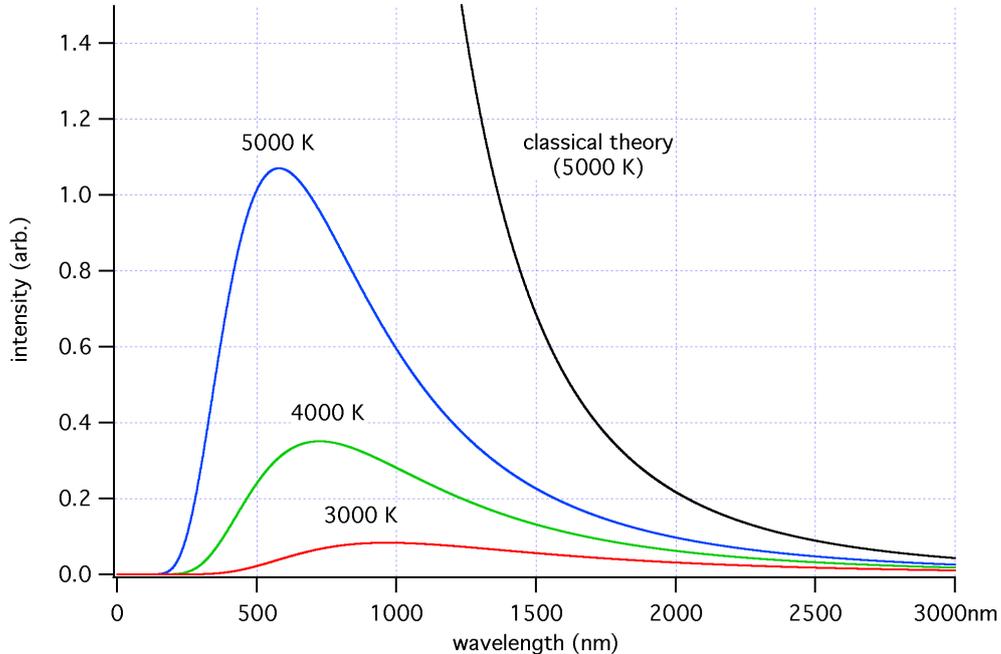


Illustration 1: densité d'énergie émise par un corps noir en fonction de la longueur d'onde, courbe qui dépend de la température à laquelle il est chauffé.

L'équation de la courbe est donnée par la formule de Planck :

$$\rho_T(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)}$$

qui fut ensuite interprétée par Einstein : la quantité  $h\nu = hc/\lambda$  qui apparaît est un quantum d'énergie échangé entre le corps et le rayonnement ; autrement dit, un *photon*.

La loi de Wien donne la position du maximum de la courbe :  $\lambda_{\max}T = \text{constante} \approx 2900 \mu\text{m.K}$

Une application importante du spectre du corps noir est la détermination de la température des étoiles à partir de leur spectre d'émission.

1. Commenter la courbe du corps noir : position du maximum ( $\lambda_{\max}$  et intensité), influence de la température sur l'allure de la courbe, influence sur  $\lambda_{\max}$ .
2. Spectres des étoiles
  - a) A partir du spectre d'une étoile de type G2 ci-dessous (*Illustration 2*), modélisé par un spectre de corps noir, déterminer graphiquement la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$ .
  - b) En déduire la température de surface de l'étoile.
  - c) Comment expliquer la présence de raies d'absorption dans la lumière de l'étoile ?
  - d) Cherchez sur le web le diagramme de Hertzsprung-Russell représentant l'évolution et la couleur des divers types spectraux d'étoiles. Quels sont ces types ? De quel type est le Soleil ?

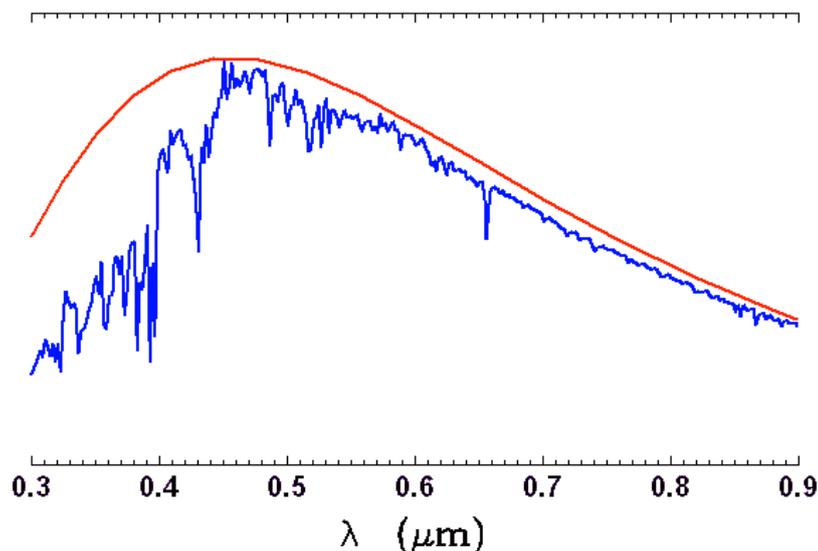


Illustration 2: Spectre d'une étoile de type G2, comparée au spectre d'un corps noir idéal de même température.

Source : Observatoire Paris-Meudon OBSPM.

[http://media4.obspm.fr/public/FSU/pages\\_corps-noir/spectre-corps-noir-observer.html](http://media4.obspm.fr/public/FSU/pages_corps-noir/spectre-corps-noir-observer.html)

3. Pour les objets du tableau suivant :

- a) Déterminer le domaine spectral du maximum d'émission.
- b) Calculer à l'aide de la loi de Wien, la température de chaque objet.

Objet (= corps noir)	$\lambda_{\max}$	Domaine spectral	Température (K)
Etoile type O	60 nm		
Soleil	0,5 $\mu\text{m}$		
Terre	10 $\mu\text{m}$		
Nuage moléculaire H <sub>2</sub>	0,15 mm		
Fond diffus cosmologique (rayonnement fossile)	1 mm		

#### 4. CONTRÔLE CONTINU EN SALLE INFORMATIQUE SOUS WIMS : FEUILLE SPECTROSCOPIE "CONTRÔLE CONTINU"

Vous devrez être capable de calculer les grandeurs caractéristiques d'un rayonnement électromagnétique.

Vous devrez être capable, pour l'atome H et les ions hydrogénéoïdes, de :

- calculer l'énergie de n'importe quel niveau,
- calculer la longueur d'onde ou fréquence d'un photon absorbé ou émis, connaissant les niveaux d'énergie de l'atome ou ion impliqués dans la transition, et inversement,- trouver les raies extrêmes d'une série d'émission (nombres quantiques, énergie, longueur d'onde),
- trouver le nombre quantique caractéristique d'une série d'émission, connaissant certaines raies,
- déterminer l'énergie d'ionisation d'un atome ou ion à partir d'un niveau quelconque, et le cas échéant l'énergie cinétique et la vitesse de l'électron éjecté.

**Durant la séance de contrôle continu<sup>3</sup>, vous devrez résoudre au moins un exercice de la feuille Spectroscopie "contrôle continu", avec enregistrement de note.**

<sup>3</sup>date du contrôle continu WIMS spectro : cf planning des CC des lundis matin, qui sera rappelé par votre enseignant.

## CHAPITRE 2 : ÉLÉMENTS DE PHYSIQUE QUANTIQUE. ORBITALES ATOMIQUES DES SYSTÈMES HYDROGÉNOÏDES

### Prérequis de cours :

Equation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes et ses solutions : fonctions d'onde (orbitales atomiques, OA) et énergies en fonction du nombre quantique principal  $n$ .

Nombres quantiques orbitaux  $n, l, m$  ; nombre quantique de spin  $m_s$ .

Expression de l'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes. Dégénérescence d'un niveau d'énergie.

Forme mathématique générale des orbitales atomiques : partie radiale, partie angulaire et leur dépendance aux nombres quantiques  $n, l, m$ .

Représentations des orbitales atomiques : amplitude, densité, fonction radiale, diagramme polaire, courbes d'isoamplitude et courbes d'isodensité.

### Travail préparatoire (à faire impérativement sur les feuilles des travaux préparatoires) :

- 1) a) Définir les coordonnées sphériques  $r, \theta, \varphi$ . (Faire un schéma).
- b) Donner l'expression des coordonnées cartésiennes  $x, y, z$  en fonction des coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$ .
- 2) Donner l'équation de Schrödinger indépendante du temps, en précisant le nom des différentes grandeurs qui y interviennent. L'appliquer au cas d'un atome de H ou d'un ion hydrogénoïde ( $Z$ ) (*i.e.* expliciter  $V$ ).
- 3) a) Donner le nom et l'intervalle de variation des nombres quantiques  $n, l, m$ .
- b) Que signifie « dégénérescence d'un niveau d'énergie »?
- c) Donner la formule de la dégénérescence orbitale  $g_n$  d'un niveau d'énergie associé au nombre quantique  $n$ .
- 4) 5) 6) Remplir les tableaux suivants :

Fonction	Nom
$\psi(r, \theta, \varphi)$	.....de probabilité
$ \psi(r, \theta, \varphi) ^2$	.....de probabilité
$R_{nl}(r)$	partie..... de l'orbitale atomique
$Y_l^m(\theta, \varphi)$	partie..... de l'orbitale atomique, nommée mathématiquement.....
$r^2 R_{nl}(r)^2$	densité de .....

l	0	1	2	3
notation				

OA	n	l	m	énergie (eV)
1s				
2s				
2p <sub>1</sub>				
2p <sub>0</sub>				
2p <sub>-1</sub>				

## 1. NOMBRES QUANTIQUES ASSOCIÉS AUX ORBITALES ATOMIQUES (OA)

1. On considère un atome d'hydrogène dans un état d'énergie  $E = -1,51 \text{ eV}$ .
  - a. Combien d'orbitales atomiques sont associées à ce niveau ?
  - b. Ce niveau est-il dégénéré ? Citer deux autres niveaux, l'un dégénéré, l'autre non.
2. Donner, lorsqu'ils sont définis, les nombres quantiques associés aux orbitales atomiques suivantes :

$$\psi_a(r, \theta, \phi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right) \sin \theta \exp(-i\phi) \quad \psi_b(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right)$$

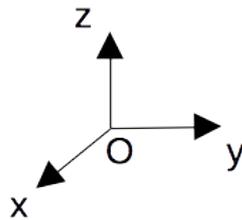
$$\psi_c(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right) \sin \theta \cos \phi$$

3. Donner l'énergie associée aux trois orbitales ci-dessus.
4. Retrouver l'expression mathématique de l'orbitale réelle  $2p_z$ . Donner son énergie associée.

## 2. FORMES ET SYMETRIES DES ORBITALES ATOMIQUES RÉELLES

Si nécessaire, vous pouvez travailler la feuille d'exercices « coordonnées sphériques » disponible sous WIMS.

1. Soit le repère orthonormé (Oxyz) où O est la position du noyau de l'hydrogéoïde.



On considère l'expression mathématique des orbitales atomiques  $1s$ ,  $2s$  et  $3s$  d'un hydrogéoïde de numéro atomique  $Z$ .

avec :

$$\psi_{ns}(r, \theta, \phi) = R_{n,0} Y_0^0(\theta, \phi)$$

$$R_{1,0}(r) = 2\sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \exp\left(\frac{-Zr}{a_0}\right)$$

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$R_{2,0}(r) = 2\sqrt{\frac{Z^3}{8a_0^3}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) \exp\left(\frac{-Zr}{2a_0}\right)$$

$$R_{3,0}(r) = 2\sqrt{\frac{Z^3}{27a_0^3}} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{27a_0^2}\right) \exp\left(\frac{-Zr}{3a_0}\right)$$

- a. Quelle est la symétrie des orbitales  $s$  par rapport à O ?
- b. Quelles sont les symétries des orbitales  $s$  par rapport aux axes Ox, Oy et Oz ?
- c. Quelles sont les symétries des orbitales  $s$  par rapport aux plans xOy, xOz et yOz ?
- d. Dessiner la représentation conventionnelle des orbitales  $ns$ , où  $n$  est le nombre quantique principal.
- e. Donner la surface nodale de l'orbitale  $2s$ .

2. Soit l'expression mathématique de l'orbitale atomique  $2p_z$  d'un hydrogéoïde de numéro atomique  $Z$  :

$$\psi_{2p_z}(r, \theta, \phi) = R_{2,1} Y_1^0(\theta, \phi) \quad \text{avec :} \quad R_{2,1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Z^5}{a_0^5}} r \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \quad Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

- Quelle est la symétrie de l'orbitale  $2p_z$  par rapport à O ?
- Quelles sont les symétries de l'orbitale  $2p_z$  par rapport aux axes Ox, Oy et Oz ?
- Quelles sont les symétries de l'orbitale  $2p_z$  par rapport aux plans xOy, xOz et yOz ?
- Déterminer les points de l'espace où la densité de probabilité de présence de l'électron est maximale.
- Déterminer la surface nodale de cette orbitale.
- Dessiner la représentation conventionnelle de l'orbitale  $2p_z$ .
- Dessiner les représentations conventionnelles des orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$ .
- En déduire les symétries des orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$  par rapport à O, par rapport aux axes Ox, Oy et Oz, et par rapport aux plans xOy, xOz et yOz.
- Donner, pour chaque orbitale, les points de l'espace où la densité de probabilité de présence de l'électron est maximale ainsi que leur surface nodale.
- Dessiner la représentation conventionnelle de l'orbitale  $3p_z$ .

### 3. EXTENSION SPATIALE DES ORBITALES ; DENSITÉ RADIALE : CAS DES ORBITALES S

- Donner l'expression de l'orbitale 1s de l'atome H, de l'ion  $\text{He}^+$  puis de l'ion  $\text{Li}^{++}$ . Quelle est l'énergie de chacune de ces orbitales ?
- Donner l'expression de la densité de probabilité de présence de l'électron d'un hydrogéoïde dans son état fondamental.
- L'expression mathématique de la *densité de probabilité radiale*, qu'on notera  $D_r(r)$ , est :

$$D_r(r) = \frac{dP_r(r)}{dr} = r^2 R_{nl}(r)^2$$

$R_{n,l}(r)$  est la partie radiale de l'orbitale atomique, soit  $R_{n,0}(r)$  pour une orbitale ns.

- Que représente la densité de probabilité radiale ? Que représente le rayon le plus probable ?
  - Tracer, sur un même schéma, les densités de probabilité radiale pour les 3 systèmes H,  $\text{He}^+$  et  $\text{Li}^{++}$ , pris dans leur état fondamental. En déduire le rayon le plus probable pour chaque système. Proposer une explication qualitative de l'évolution du rayon le plus probable en fonction de  $Z$ .
- Tracer, sur un même schéma, la densité de probabilité radiale d'un électron se trouvant dans l'orbitale atomique 1s, 2s ou 3s de l'hydrogène atomique. En déduire graphiquement les rayons les plus probables.
    - Comment évolue la forme de la densité de probabilité radiale en fonction de l'énergie de l'hydrogéoïde ?
    - Comment évolue le rayon le plus probable en fonction de l'énergie de l'orbitale ?
  - Que représente le rayon moyen d'une orbitale ?
  - On donne la formule approchée du rayon moyen d'une orbitale  $\bar{r} = \langle r \rangle = \frac{n(n+0,5)a_0}{Z}$ . Comment évolue le rayon moyen en fonction de l'énergie de l'orbitale ?
  - Écrire l'intégrale représentant la probabilité  $P_{1s}(R)$  de trouver l'électron 1s d'un système hydrogéoïde à l'intérieur d'une sphère de rayon  $R$  centrée sur le noyau.

Le calcul de cette intégrale donne :

$$P_{1s}(R) = K - 2e^{-\frac{2ZR}{a_0}} \left( \left( \frac{ZR}{a_0} \right)^2 + \frac{ZR}{a_0} + \frac{1}{2} \right)$$

où  $K$  est une constante. Déterminer  $K$  puis tracer la probabilité  $P_{1s}(R)$  en fonction de  $R$  pour  $Z$  variant de 1 à 3.

8. Déterminer la valeur de  $r_{95}$  pour laquelle il existe une probabilité de 95% de trouver l'électron dans la sphère de rayon  $r_{95}$ . Comment évolue ce rayon en fonction de  $z$ ? Est-ce cohérent avec l'évolution du rayon le plus probable ?

#### 4. SÉANCE DE TD OA EN SALLE INFORMATIQUE AVEC LE SITE WEB « ORBITRON »

Cette séance a lieu sur le créneau de TD. Salle indiquée par votre enseignant et sur le planning semestre de l'UE.

**But du TD :** visualiser et comprendre la signification des différentes représentations des orbitales atomiques.

**Support du TD :** la visualisation des orbitales atomiques se fait sur le site internet développé par le département de Chimie (Dr. Mark J. Winter) de l'université de Sheffield (Grande-Bretagne)

[www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron](http://www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron)

**Énoncé du TD :** se reporter à la feuille polycopiée qui sera distribuée en TD et sous forme numérique sur la plate-forme e-campus. Elle comporte des questions relatives aux OAs et à leurs représentations, dont les réponses sont à compléter. Les feuilles complétées pourront être relevées.

## CHAPITRE 3 : ATOMES OU IONS POLYÉLECTRONIQUES. CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

### **Pré-requis de cours :**

*Notion de configuration électronique (ou structure électronique) d'un atome ou ion.*

*Principes et règles pour déterminer la configuration électronique d'un atome ou ion : principe de stabilité, Pauli, règles de Klechkowski, Hund.*

*Couche de valence, couche de cœur ; couche saturée, couche insaturée.*

*Modèle de Slater : but et principe du modèle. Formule de calcul de la charge nucléaire effective en fonction des constantes d'écran exercées par les électrons écrantants. Formule de calcul de l'énergie d'un électron. Formule de calcul de l'énergie d'un atome.*

*Classification périodique des éléments : principes de construction. Définition de période, de famille et de bloc.*

*Propriétés atomiques des éléments : définition de la charge nucléaire effective  $Z_{\text{eff}}$ , du rayon atomique, de l'énergie de première ionisation  $E_I$  (puis  $n^{\text{ième}}$ ), de l'affinité électronique (AE), de l'électronégativité  $\chi$ .*

### **Travail préparatoire (à faire impérativement sur les feuilles des travaux préparatoires) :**

#### 1. Configuration électronique (= structure électronique)

- a) Donner la définition d'une configuration électronique.
- b) Énoncer les 3 règles de remplissage nécessaires à la détermination de la configuration électronique fondamentale d'un atome.

#### 2. Modèle de Slater

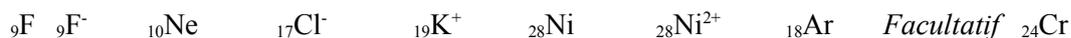
- a) Rappeler les hypothèses et approximations du modèle de Slater. Définir la notion d'écrantage.
- b) Donner les définitions de  $Z$ ,  $Z_{\text{eff}}$  et de la constante d'écran  $\sigma_i$  ressentie par un électron ( $i$ ).
- c) Donner l'expression de l'énergie  $E_i$  d'un électron subissant un écrantage de constante  $\sigma_i$ .
- d) Donner l'expression de l'énergie totale  $E(\text{atome})$  en fonction des énergies  $E_i$  des électrons.

#### 3. Classification périodique

- a) Quels sont les principes de construction de la classification périodique ?
- b) Comment définit-on conventionnellement le rayon atomique ?
- c) Rappeler la définition de l'énergie d'ionisation (EI), de l'affinité électronique (AE), en indiquant la « réaction » à laquelle est associée chacune de ces énergies.
- d) Donner la définition qualitative de l'électronégativité  $\chi$ . Quelle(s) échelle(s) d'électronégativité connaissez-vous ?
- e) Comment évoluent ces grandeurs (EI, AE,  $\chi$ ) dans la classification ?

## 1. CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES

1. Soient les espèces chimiques suivantes :



- Donner la configuration électronique fondamentale de chaque espèce, *in extenso* puis avec la notation condensée des couches de cœur.<sup>4</sup>
- Représenter le cortège électronique de la couche de valence de ces espèces en employant des cases quantiques. En déduire le spin de chaque espèce.
- Quelles sont les espèces iso-électroniques (i.e. possédant le même nombre d'électrons) ?
- Quelles sont les espèces qui appartiennent à la même famille d'éléments de la classification périodique ? Pourquoi ?

2. On considère les atomes à l'état fondamental ayant les configurations électroniques de valence suivantes :



- Dire à quelle famille et à quelle période appartiennent ces atomes, et les identifier.
- Dire si ces éléments sont paramagnétiques ou diamagnétiques.

3. A l'aide d'un diagramme de niveaux d'énergie, représenter la configuration électronique de l'atome  ${}_{15}\text{P}$ . On figurera les sous-couches et OA pertinentes et les électrons (flèches représentant leur spin).

## 2. MODÈLE DE SLATER<sup>5</sup>

### 1. Énergies du lithium ( ${}_{3}\text{Li}$ )

Le lithium ( $Z=3$ ) est un élément peu abondant dans l'univers. Il a 3 isotopes dont 2 stables : 6 et 7 (majoritaire 92,5%). Dans l'écorce terrestre, il se classe 25<sup>e</sup> avec une teneur moyenne de 20 mg/kg (soit 0,002%). On l'extrait de roches et dépôts salins par électrolyse. Le lithium est le métal le moins dense (masse volumique 0,534 g/cm<sup>3</sup>) : il flotte même dans l'huile. Le lithium fait partie de la famille des alcalins. Comme tous les alcalins c'est un réducteur : cette propriété est utilisée dans les piles et les batteries au lithium. Ces batteries équipent les téléphones mobiles, les tablettes, les ordinateurs portables (batteries « lithium-ion-polymère ») et les voitures électriques (batteries « lithium-ion ») et ont servi par exemple à stocker l'énergie solaire photovoltaïque dans la mission Mars Exploration Rover de la NASA en 2004. En effet ces batteries possèdent la plus grande énergie spécifique (énergie/kg) et densité énergétique (énergie /volume). Par ailleurs le deutériure de lithium 6 (un isotope du lithium)  ${}^6\text{LiD}$  est le combustible de fusion de la bombe H.

#### a. État fondamental

i) Les énergies d'ionisation expérimentales successives du lithium sont (en eV) : 5,4 ; 76,2 ; 122,4

A quoi correspondent ces énergies ? (répondre en écrivant la « réaction » correspondante et en traçant un diagramme d'énergie des espèces concernées). Commenter les valeurs relatives de  $E_{I_1}$ ,  $E_{I_2}$  et  $E_{I_3}$ .

ii) Déterminer l'énergie électronique totale expérimentale du lithium à l'état fondamental à partir des énergies d'ionisation.

iii) Calculer l'énergie électronique totale du lithium à l'état fondamental dans le cadre du modèle des électrons indépendants, c'est-à-dire en supposant qu'il n'y a pas d'interaction entre les électrons (chaque électron ne subit que l'attraction du noyau). Commenter : ce modèle est-il acceptable ?

iv) Calculer l'énergie électronique totale du lithium dans son état fondamental dans le cadre du modèle de Slater. Commenter.

v) De quel atome neutre l'ion  $\text{Li}^{2+}$  est-il iso-électronique ? Calculer en eV l'énergie de l'ion  $\text{Li}^{2+}$  dans son état fondamental. En déduire par le calcul  $E_{I_3}$  et commenter.

<sup>4</sup>Il est conseillé d'écrire d'abord celle de l'atome avant celle de l'ion.

<sup>5</sup>cf tableau 3.4 page 19 pour les constantes d'écran de Slater.

vi) Calculer l'énergie de première ionisation  $EI_1$  du lithium et comparer avec la valeur expérimentale de 5,4 eV. Commenter.

**b. Etat excité**

On trouve expérimentalement que l'énergie d'excitation nécessaire pour faire passer le lithium de l'état fondamental à l'état excité  $1s^2 2p^1$  est 2,18 eV. Calculer cette énergie d'excitation en appliquant le modèle de Slater. Commenter.

**2. Étude du soufre par le modèle de Slater**

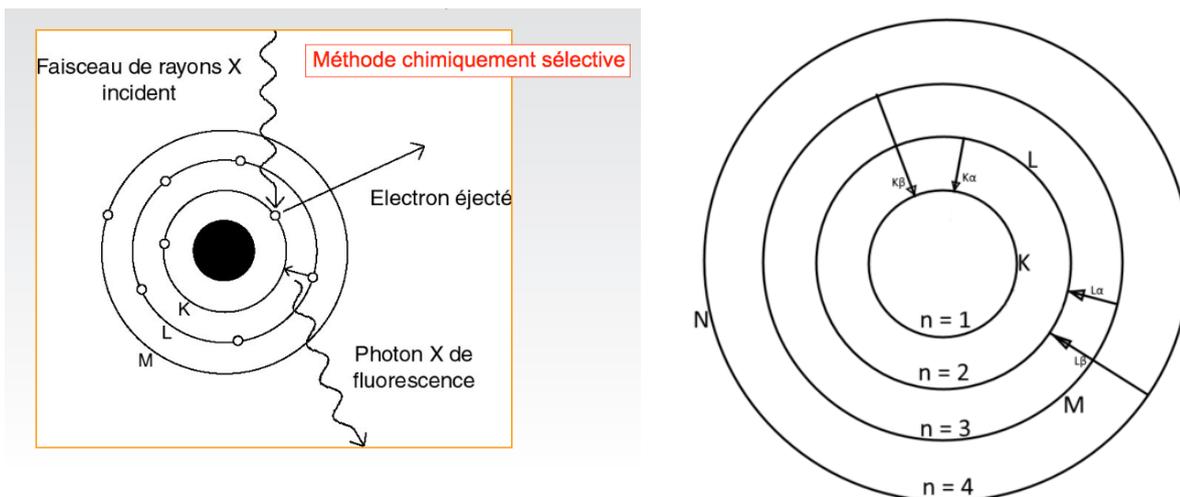
Le soufre ( $Z = 16$ ) a pour isotope majoritaire  $^{32}\text{S}$ . Le soufre est un élément moyennement abondant dans la croûte terrestre (17<sup>e</sup> position). On le trouve sous forme native (cristaux jaunes, molécule  $\text{S}_8$ ) par exemple sur les volcans ou sulfatares, ou sous forme de sulfures dans les roches (ex. pyrite :  $\text{FeS}$ , sulfure de fer). L'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est l'un des dérivés du soufre les plus importants industriellement.

1. Donner la configuration électronique du soufre S à l'état fondamental. Quels sont les électrons de coeur et ceux de valence ?
2. Indiquer où se trouve l'atome de soufre dans la classification périodique. Citer un élément possédant des propriétés chimiques voisines de celles du soufre.
3. Définir l'énergie de première ionisation de l'atome de soufre S (par une phrase et une écriture de type « réaction »). Donner ensuite la configuration de l'ion  $\text{S}^+$  résultant, à l'état fondamental.
4. Calculer, à l'aide du modèle de Slater, l'énergie de première ionisation du soufre en eV.
5. On considère la configuration excitée du soufre suivante :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^5$ . Le modèle de Slater permet-il de rendre compte de la différence d'énergie entre cette configuration et celle de l'état fondamental ? Justifier votre réponse.
6. Spectroscopie d'absorption des rayons X et fluorescence X.

Ces techniques sont basées sur l'ionisation d'atomes consistant à arracher un électron d'une couche interne (K, L...), à l'aide d'un rayonnement X approprié pour l'élément étudié.

Ainsi il est possible d'éjecter un électron 1s (couche K) d'un atome. L'ion créé est instable, et il se produit des réarrangements dans la distribution électronique pour atteindre une configuration plus stable. En particulier, un électron 2p (couche L) peut venir combler la lacune en couche K.

On enregistre alors le spectre d'émission issu de ces réarrangements.



i) Donner la configuration électronique de l'ion du soufre produit par arrachement d'un électron 1s. (On le notera  $\text{S}^+_{1s}$ ). Calculer son énergie  $E(\text{S}^+_{1s}) = E_{K^+}$  à l'aide du modèle de Slater.

ii) Un électron 2p de la couche L vient sur la couche K. Donner la configuration électronique de ce nouvel ion (qu'on notera  $\text{S}^+_{2p}$ ) et calculer son énergie  $E(\text{S}^+_{2p}) = E_{L^+}$  à l'aide du modèle de Slater.

iii) En déduire l'énergie et la longueur d'onde du photon émis permettant d'assurer la conservation de l'énergie. Comparer aux valeurs des tables : Raie  $K\alpha$  : = 5,573 Å

### 3. LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE : PROPRIÉTÉS ATOMIQUES ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ÉLÉMENTS

#### 1. Rayon atomique et rayon ionique

- Expliquer l'évolution du *rayon atomique* le long d'une période (cf. fig. 3.1).
- Justifier la formule approchée donnant le *rayon moyen* d'un atome :

$$\bar{r} = \langle r \rangle = \frac{n(n + 0,5)a_0}{Z_{eff}}$$

où  $n$  est le nombre quantique principal et  $Z_{eff}$  la charge effective ressentie par un électron de valence<sup>6</sup>.

- Classer par ordre croissant du rayon, en justifiant la réponse, les espèces de chaque paire suivante :  
i) H et  ${}^2\text{He}^+$  ;      ii)  ${}^9\text{F}^-$  et  ${}^9\text{F}$  ;      iii)  ${}^{19}\text{K}^+$  et  ${}^{19}\text{K}$  ;      iv)  ${}_{16}\text{S}^{2-}$  et  ${}_{17}\text{Cl}^-$

#### 2. Energie d'ionisation

- Commenter l'évolution de l'énergie de première ionisation le long d'une période (tableau 3.1, fig. 3.2).
- Pourquoi le béryllium a-t-il une énergie d'ionisation plus élevée que le bore ?
- Expliquer l'augmentation de l'énergie d'ionisation au niveau de l'azote et du phosphore.

#### 3. Affinité électronique

- Commenter l'évolution de l'affinité électronique le long d'une période. (cf. tableau 3.2, fig. 3.3).
- Quelle famille d'éléments possède les plus grandes affinités électroniques ? Indiquer leur anion le plus stable.

#### 4. Electronégativité

- Quel élément est le plus électronégatif ? Le plus électropositif ?
- Que peut-on dire du pouvoir oxydant d'un élément par rapport à son électronégativité ? Même question concernant le pouvoir réducteur. Citer 2 éléments en précisant leur corps simple, l'un oxydant, l'autre réducteur.

#### 5. Ion le plus stable d'un élément

Justifier la stœchiométrie des espèces suivantes en explicitant les ions dont elles sont constituées :

$\text{Na}_2\text{O}$  (oxyde de sodium),  $\text{MgO}$  (oxyde de magnésium ou magnésie),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (oxyde d'aluminium : alumine),  $\text{NaCl}$  (chlorure de sodium)

*Facultatif* :  $\text{ZnS}$  sulfure de zinc (blende ou wurtzite), oxydes de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hématite),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnétite).

### 4. CONTRÔLE CONTINU SOUS WIMS : FEUILLE SLATER

Vous trouverez des exercices d'entraînement en autonomie dans la feuille d'exercices "Modèle de Slater". Vous devrez être capable de :

- donner la configuration électronique à l'état fondamental d'un atome,
- calculer, à l'aide du modèle de Slater :
  - la charge effective ressentie par un électron d'un atome polyélectronique,
  - l'énergie totale d'un atome ou ion polyélectronique,
  - et l'énergie d'ionisation d'un atome.

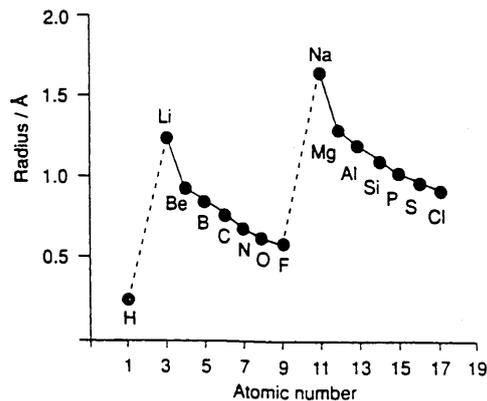
**Durant la séance de contrôle continu<sup>7</sup>, vous devrez résoudre au moins un exercice de la feuille d'exercice « Modèle de Slater : contrôle continu », avec enregistrement de note.**

<sup>6</sup>On ne demande pas de démonstration.

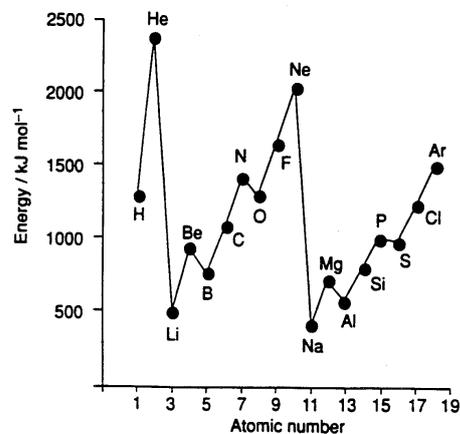
<sup>7</sup>cf planning du semestre de l'UE CHIM101d pour la date et information donnée par votre enseignant.

**Tableau 3.1.** Energies de première et deuxième ionisation en eV/atome (en kJ/mol)

<b>H</b> 13,6 (1310)							<b>He</b> 24,6 (2370) 54,5 (5250)
<b>Li</b> 5,4 (519) 75,8 (7300)	<b>Be</b> 9,3 (900) 18,2 (1760)	<b>B</b> 8,3 (799) 25,1 (2420)	<b>C</b> 11,3 (1090) 24,4 (2350)	<b>N</b> 14,5 (1400) 29,7 (2860)	<b>O</b> 13,6 (1310) 35,2 (3390)	<b>F</b> 17,4 (1680) 35,0 (3370)	<b>Ne</b> 21,6 (2080) 41,0 (3950)
<b>Na</b> 5,1 (494) 47,3 (4560)	<b>Mg</b> 7,6 (736) 15,0 (1450)	<b>Al</b> 6,0 (577) 18,9 (1820)	<b>Si</b> 8,2 (786) 16,4 (1577)	<b>P</b> 11,0 (1060) 19,7 (1900)	<b>S</b> 10,4 (1000) 23,4 (2251)	<b>Cl</b> 13,1 (1260) 23,8 (2297)	<b>Ar</b> 15,8 (1520) 27,7 (2665)
<b>K</b> 4,3 (418) 31,9 (3070)	<b>Ca</b> 6,1 (590) 11,8 (1137)	<b>Ga</b> 6,0 (577) 20,5 (1979)	<b>Ge</b> 7,9 (762) 16,0 (1537)	<b>As</b> 10,0 (966) 18,7 (1798)	<b>Se</b> 9,8 (941) 21,2 (2044)	<b>Br</b> 11,8 (1140) 21,8 (2104)	<b>Kr</b> 14,0 (1350) 24,4 (2350)
<b>Rb</b> 4,2 (402) 27,5 (2650)	<b>Sr</b> 5,7 (548) 11,0 (1060)	<b>In</b> 5,77 (556) 18,9 (1820)	<b>Sn</b> 7,3 (707) 14,6 (1412)	<b>Sb</b> 8,6 (833) 18,6 (1794)	<b>Te</b> 9,0 (870) 18,6 (1795)	<b>I</b> 10,5 (1010) 19,2 (1846)	<b>Xe</b> 12,1 (1170) 21,2 (2046)
<b>Cs</b> 3,9 (376) 25,1 (2420)	<b>Ba</b> 5,2 (502) 10,0 (966)	<b>Tl</b> 6,1 (590) 20,4 (1971)	<b>Pb</b> 7,4 (716) 15,0 (1450)	<b>Bi</b> 7,3 (703) 16,7 (1610)	<b>Po</b> 8,4 (812)	<b>At</b> 9,6 (920)	<b>Rn</b> 10,8 (1040)



**Figure 3.1.** Rayon atomique (Å) des éléments des trois premières périodes en fonction du numéro atomique



**Figure 3.2.** Energie de première ionisation (kJ/mol) des éléments des trois premières périodes en fonction du numéro atomique

**Tableau 3.2.** Affinité électronique en eV/atome (en kJ/mol)

<b>H</b> 0,75 (72)							<b>He</b> -0,22 (-21)
<b>Li</b> 0,61 (59)	<b>Be</b> -0,19 (-18)	<b>B</b> 0,29 (28)	<b>C</b> 1,27 (122)	<b>N</b> -0,07 (-7)	<b>O</b> 1,47 (142)	<b>F</b> 3,40 (328)	<b>Ne</b> -0,30 (-29)
<b>Na</b> 0,55 (53)	<b>Mg</b> -0,70 (-67)	<b>Al</b> 0,45 (44)	<b>Si</b> 1,40 (135)	<b>P</b> 0,75 (72)	<b>S</b> 2,07 (200)	<b>Cl</b> 3,62 (349)	<b>Ar</b> -0,36 (-35)
<b>K</b> 0,50 (48)	<b>Ca</b> -1,93 (-186)	<b>Ga</b> 0,30 (29)	<b>Ge</b> 1,21 (117)	<b>As</b> 0,80 (77)	<b>Se</b> 2,02 (195)	<b>Br</b> 3,37 (325)	<b>Kr</b> -0,40 (-39)
<b>Rb</b> 0,49 (47)	<b>Sr</b> 1,51 (-146)	<b>In</b> 0,30 (29)	<b>Sn</b> 1,26 (121)	<b>Sb</b> 1,04 (101)	<b>Te</b> 1,97 (190)	<b>I</b> 3,06 (295)	<b>Xe</b> -0,42 (-41)
<b>Cs</b> 0,48 (46)	<b>Ba</b> -0,48 (-46)	<b>Tl</b> 0,31 (30)	<b>Pb</b> 0,36 (35)	<b>Bi</b> 1,05 (101)	<b>Po</b> 1,93 (186)	<b>At</b> 2,80 (270)	<b>Rn</b> -0,42 (-41)

**Tableau 3.3.** Electronégativité (Echelle de Pauling)

<b>H</b> 2,1						
<b>Li</b> 1,0	<b>Be</b> 1,5	<b>B</b> 2,0	<b>C</b> 2,5	<b>N</b> 3,0	<b>O</b> 3,5	<b>F</b> 4,0
<b>Na</b> 0,9	<b>Mg</b> 1,2	<b>Al</b> 1,5	<b>Si</b> 1,8	<b>P</b> 2,1	<b>S</b> 2,5	<b>Cl</b> 3,0
<b>K</b> 0,8	<b>Ca</b> 1,0	<b>Ga</b> 1,6	<b>Ge</b> 1,8	<b>As</b> 2,0	<b>Se</b> 2,4	<b>Br</b> 2,8
<b>Rb</b> 0,8	<b>Sr</b> 1,0	<b>In</b> 1,7	<b>Sn</b> 1,8	<b>Sb</b> 1,9	<b>Te</b> 2,1	<b>I</b> 2,5
<b>Cs</b> 0,7	<b>Ba</b> 0,9	<b>Tl</b> 1,8	<b>Pb</b> 1,8	<b>Bi</b> 1,9	<b>Po</b> 2,0	<b>At</b> 2,2

**Tableau 3.4.** Constantes d'écran du modèle de Slater

Electron « écrané » i	Ecran dû à un électron j					
	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p	4d
<b>1s</b>	0,30					
<b>2s, 2p</b>	0,85	0,35				
<b>3s, 3p</b>	1	0,85	0,35			
<b>3d</b>	1	1	1	0,35		
<b>4s, 4p</b>	1	1	0,85	0,85	0,35	
<b>4d</b>	1	1	1	1	1	0,35

**Tableau 3.5.** Nombres quantiques effectifs n\* du modèle de Slater

nombre quantique principal n	1	2	3	4	5	6
nombre quantique effectif n*	1	2	3	3,7	4	4,2

**CHAPITRE 4 :**  
**PREMIÈRE APPROCHE DE LA STRUCTURE DES MOLÉCULES :**  
**MODÈLE DE LEWIS DE LA LIAISON COVALENTE**  
**ET MODÈLE VSEPR DE LA GÉOMÉTRIE.**

**Pré-requis de cours :**

*Modèle de Lewis de la liaison covalente. Liaison de coordinence. Représentation de Lewis des molécules. Mésonérie (ou résonance). Formes mésonières.*

*Modèle VSEPR (Gillespie et al.) de la géométrie des molécules. Principe du modèle. Nombre de loges électroniques. Formule  $AX_mE_n$  et figure de répulsion qui s'en déduit. Représentation de la géométrie.*

*Moment dipolaire : définition générale (physique). Application au calcul du moment dipolaire d'une molécule polaire. Unité C.m et Debye. Caractère ionique partiel d'une liaison. Lien entre moment dipolaire global de la molécule et moment dipolaire de liaison.*

**Travail préparatoire (à faire impérativement sur les feuilles des travaux préparatoires) :**

1. Représentation de Lewis d'un atome

a) Donner la représentation de Lewis :

i) des atomes appartenant aux trois premières périodes de la classification périodique

ii) des ions  $Li^+$ ,  $N^+$ ,  $N^-$ ,  $F^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $S^+$ ,  $P^-$ ,  $P^+$ ,  $S^{2-}$  (en traiter au moins 4)

iii) Quels sont les systèmes ayant la configuration électronique d'un gaz rare ?

b) Pourquoi la représentation de Lewis est-elle identique pour tous les atomes d'une même famille ?

2. Structure de Lewis des molécules

a) i) Enoncer la règle de l'octet. ii) Donner deux exemples. iii) Quelles sont ses limites ?

b) Donner la formule de calcul de la charge formelle éventuelle d'un atome dans une molécule

3. Géométrie des molécules (VSEPR) a) Que signifie loge ? b) Quel est le principe sur lequel repose cette méthode ? c) Représenter les figures de répulsion pour  $n+m = 2, 3, 4, 5, 6$  et les nommer.

3. Moment dipolaire :

a) Rappeler la définition du moment dipolaire et l'expression de sa norme dans le cas des liaisons ou des molécules diatomiques. Préciser le nom et l'unité des diverses grandeurs.

b) Ecrire la relation approchée (vectorielle) entre le moment dipolaire d'une molécule et les moments dipolaires de liaison.

# 1. REPRÉSENTATION DE LEWIS ET PRÉDICTION DE LA GEOMÉTRIE D'UNE ESPÈCE MOLÉCULAIRE PAR VSEPR

## 1. Représentation de Lewis et géométries

Pour les molécules et ions non cycliques donnés ci-dessous, donner la formule de Lewis la plus probable et les formes mésomères éventuelles, et prédire la géométrie de l'ensemble des noyaux. (L'atome central est indiqué en gras ; certaines espèces peuvent ne pas respecter la règle de l'octet). *On traitera au moins 3 molécules de chaque série proposée.*

a) Molécules détectées sur la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko (« Tchoury ») lors de la mission de la sonde Rosetta<sup>8</sup> en 2014<sup>9</sup> :

- gaz de l'atmosphère cométaire (coma) (détectés par l'instrument ROSINA, *Rosetta Orbiter Sensor for Ion and Neutral Analysis*) : vapeur d'eau H<sub>2</sub>O, monoxyde de carbone CO, dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, méthane CH<sub>4</sub>, éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, chlorométhane CH<sub>3</sub>Cl, formol = méthanal H<sub>2</sub>CO (aussi des alcools, de la glycine...) <sup>10</sup>

- molécules des grains de poussières éjectés par le noyau de la comète (détectées par l'instrument COSIMA<sup>11</sup>, *Cometary Secondary Ion Mass Analyser*) : ammoniac NH<sub>3</sub>, méthane CH<sub>4</sub>, méthanol CH<sub>3</sub>OH, formol = méthanal HCHO, sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S, cyanure d'hydrogène HCN, sulfure de carbone CS<sub>2</sub>



Illustration 3:  
La comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko photographiée en septembre 2014 par la caméra NAVCAM de Rosetta.

Par ESA/Rosetta/NAVCAM, CC BY-SA IGO 3.0, CC BY-SA 3.0-igo, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=36603034>

Comparer les structures de Lewis et la géométrie de CH<sub>4</sub> (méthane), CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (cation méthylium), CH<sub>3</sub><sup>-</sup> (anion méthanure).

- molécules organiques plus complexes en phase gaz ou solide : HOOC-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (acide aminé nommé glycine), l'acétamide CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>, l'acétone CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, l'isocyanate de méthyle H<sub>3</sub>C-N=C=O et le propanal CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO.

b) Molécules et ions impliqués dans la chimie atmosphérique sur Terre : exemple de gaz polluants soufrés et des pluies acides résultantes.

SO<sub>3</sub> (trioxyde de soufre), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (acide sulfurique), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ion sulfate)

*facultatifs* SO<sub>2</sub> (dioxyde de soufre), H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (acide sulfureux), SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (ion sulfite)

c) Facultatifs :

**Molécules phosphorées** : PF<sub>5</sub> (pentafluorure de phosphore), PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (ion phosphate) ; OPCl<sub>3</sub>, (trichlorure de phosphoryle), HP(CH<sub>2</sub>)

**Autres** : BF<sub>3</sub>, (trifluorure de bore), XeF<sub>4</sub> (tétrafluorure de xénon), CH<sub>2</sub>SF<sub>4</sub> (tétrafluorure de méthylène) ; BeH<sub>2</sub> (dihydure de beryllium).

## 2. Structures résonantes – mésomérie

a) Donner les représentations de Lewis et la géométrie de la molécule d'ozone O<sub>3</sub>, d'urée (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO (molécules non cycliques) ; et l'ion thiocyanate SCN<sup>-</sup> (*facultatif*).

<sup>8</sup> Voir le blog de Rosetta : <http://blogs.esa.int/rosetta/>

<sup>9</sup> L'IAS (Institut d'Astrophysique Spatiale) de la Faculté des sciences d'Orsay a participé à cette mission en contribuant à mettre au point les instruments COSIMA et CIVA.

<sup>10</sup> *Inventory of the volatiles on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/ROSINA*  
<https://www.aanda.org/articles/aa/pdf/2015/11/aa26450-15.pdf>

<sup>11</sup> COSIMA avait pour tâche de collecter les poussières submillimétriques éjectées par le noyau de la comète, les photographier, puis en analyser une partie par spectrométrie de masse à temps de vol et ionisation secondaire (TOF-SIMS). Source : Communiqué de presse de l'INSU/CNRS. [http://www2.cnrs.fr/sites/communiquer/fichier/ep\\_cosima\\_version28\\_11\\_2017\\_002\\_web.pdf](http://www2.cnrs.fr/sites/communiquer/fichier/ep_cosima_version28_11_2017_002_web.pdf)

La couche d'ozone  $O_3$  stratosphérique (13-40 km) est bénéfique à la vie sur Terre car l'ozone absorbe les UV énergétiques dangereux du soleil ; en revanche, au niveau du sol, l'ozone (qui est généré en présence de champs électromagnétiques, arcs électriques, entre autres à partir des gaz émis par les véhicules à moteur) est un gaz polluant et toxique pour les poumons, les reins, le cerveau, les yeux.

L'urée  $(NH_2)_2CO$  est un produit de la dégradation des protéines chez les êtres vivants. Comme son nom l'indique, ce déchet est éliminé par l'urine. La synthèse de l'urée par le chimiste allemand Wöhler en 1828 est importante sur le plan de l'histoire des sciences : il a ainsi montré qu'on pouvait synthétiser des molécules naturelles et donc qu'il n'y avait pas de différence entre la matière vivante et la matière inerte (fin de la théorie vitaliste). Elle marque la naissance de la chimie organique.

L'ion thiocyanate  $SCN^-$  joue un rôle biologique comme cofacteur de la détoxification du peroxyde d'hydrogène, produit par le stress oxydatif, par une peroxydase ; il peut aussi servir d'indicateur de tabagisme.

b) *Facultatif* : Le naphthalène de formule brute  $C_{10}H_8$  est constitué de deux cycles benzéniques accolés ayant deux atomes de carbone en commun. Il fait partie de la famille des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). Donner les différentes formes mésomères du naphthalène ne faisant pas apparaître de charges formelles et en déduire qu'il y a deux longueurs de liaison C-C.

Le naphthalène a longtemps été utilisé pour ses propriétés insecticides comme anti-mites ("naphtaline") ; cependant il comporte un risque d'anémie hémolytique et est un cancérigène possible pour l'homme de sorte qu'en 2008 l'UE l'a interdit. Il sert comme intermédiaire de synthèse dans l'industrie chimique (teintures, résines, tensioactifs...). Il est produit entre autres par la combustion du bois (combustions incomplètes).

c) Les molécules de pyridine et de pyrrole, ont pour squelette respectif :

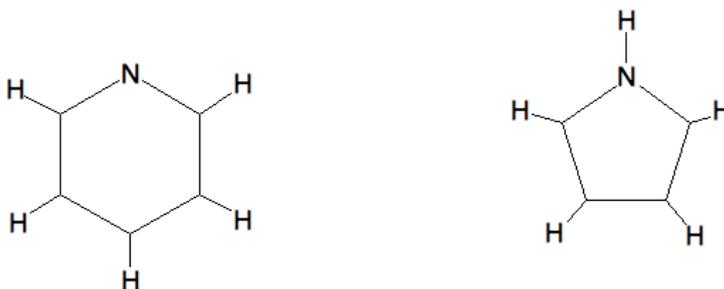


Illustration 4: Deux hétérocycles azotés : la pyridine et le pyrrole.

i) Compléter la représentation de Lewis sans charge formelle de ces molécules en indiquant les doublets libres et les doubles liaisons.

ii) Dessiner les formes mésomères.

iii) Sachant que la basicité de l'atome d'azote est affaiblie par la délocalisation du doublet (la densité électronique est alors plus faible sur l'azote), indiquer laquelle de ces deux molécules est la plus apte à fixer  $H^+$ . Représenter la structure de Lewis de la forme protonée (l'acide conjugué) dans les deux cas. Indiquer les éventuelles formes mésomères de cette molécule acide chargée. Conclure.

La pyridine est un hétérocycle azoté aromatique très utilisé comme précurseur de synthèses chimiques industrielles (médicaments, colorants...) et comme solvant ou en chimie de coordination comme ligand de cations métalliques.

Le pyrrole est un hétérocycle azoté aromatique se retrouvant chez les êtres vivants dans l'hème de l'hémoglobine, la chlorophylle ou la vitamine B12 (cobalamine) : ces molécules sont formées d'un macrocycle, utilisant le pyrrole, coordinant un cation métallique central.

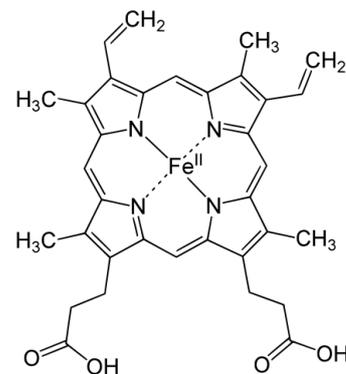


Illustration 5: L'hème de l'hémoglobine : complexe du Fer(II) et d'une porphirine, macrocycle contenant des noyaux pyrrole.

## 2. MOMENT DIPOLAIRE

1. Le sulfure d'hydrogène  $H_2S$  est l'une des molécules détectées dans la comète 67P. Calculer le moment dipolaire du sulfure d'hydrogène  $H_2S$ , sachant que le pourcentage de caractère ionique de la liaison H-S est de 10%, que sa longueur est de 135 pm et que l'angle HSH vaut  $92^\circ$ .

*Sous forme de gaz,  $H_2S$  se nomme sulfure d'hydrogène ; il possède une odeur très caractéristique d'œuf pourri, détectable à très faible concentration ( $0,00066 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Ce gaz est par exemple émis de façon naturelle par les sulfatares dans les zones d'activité volcanique ; c'est aussi un gaz polluant émis par certaines activités humaines.  $H_2S$  est toxique par inhalation à partir d'une concentration de  $14 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .*

*NB :  $H_2S$  est un gaz assez soluble dans l'eau ; sous forme de solution aqueuse, son nom d'usage est l'acide sulhydrique ( $H_2S$  est un acide faible de  $pK_A = 6,9$ ,  $HS^-$  n'a pas de propriétés acides ; l'anion sulfure  $S^{2-}$  existe, par exemple dans des minéraux comme la pyrite  $FeS_2$ ).*

2. Le trichlorure d'arsenic possède un moment dipolaire  $\mu = 1,59 \text{ D}$ , bien que les trois atomes de chlore soient équivalents. Que peut-on dire de sa géométrie (sans avoir à considérer la configuration de valence de l'atome d'arsenic) ?

*Le trichlorure d'arsenic a servi à fabriquer certains gaz de combat utilisés au cours de la première guerre mondiale.*

3. Parmi les molécules qui suivent, indiquer celles dont le moment dipolaire est nul :

$CO_2$	CO	$BCl_3$	$NH_3$	facultatif : 1,4-dinitrobenzène
dioxyde de carbone	monoxyde de carbone	trichlorure de bore	ammoniac (gaz)	<i>on rappelle que le groupement nitro est <math>-NO_2</math></i>

4. Les moments dipolaires des trois trichlorobenzènes  $C_6H_3Cl_3$  sont 1,26 D, 2,33 D et 0 D. Représenter les formules développées de ces isomères. Identifier ces trois dérivés chlorés benzéniques.

*Les trichlorobenzènes sont utilisés comme produits de départ et intermédiaires réactionnels pour des produits pharmaceutiques, des colorants et des pesticides. Ils servent de solvants pour les peintures, le caoutchouc, les cires, les résines et les désinfectants.*

*Le 1,2,3-trichlorobenzène est utilisé comme herbicide. Le 1,2,4-trichlorobenzène est utilisé comme agent de transfert de chaleur, poison contre les termites, comme solvant dans le traitement des fibres de polyester, dans l'addition dans les huiles et les lubrifiants et comme intermédiaire dans la fabrication d'herbicides. Le 1,3,5-trichlorobenzène est utilisé comme agent de contrôle des termites et comme agent de refroidissement. Il est également contenu dans les isolants électriques et l'huile de transformateur.<sup>12</sup>*

## 3. TRAVAIL PERSONNEL AVEC WIMS : FEUILLES "LEWIS-VSEPR"

Plusieurs types d'exercices vous sont proposés dans les feuilles d'exercices « Lewis-VSEPR ».

**En libre-service ou à votre domicile**, vous devez résoudre au moins un exercice de chaque type avec enregistrement de notes. **Ces feuilles, réussies, vous donnent un bonus pour la note de contrôle continu TD.**

En fin de travail, vous devrez être capable pour une molécule de :

- donner sa représentation de Lewis,
- déterminer le type de géométrie selon VSEPR,
- dessiner correctement sa représentation de Cram.

<sup>12</sup> Source : <https://de.wikipedia.org/wiki/Trichlorbenzole> (version allemande).

## CHAPITRE 5 : THÉORIE QUANTIQUE DE LA LIAISON CHIMIQUE : MODÈLE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES OM-CLOA. APPLICATION AUX MOLÉCULES ET IONS DIATOMIQUES

### Pré-requis de cours :

*Approximation de Born-Oppenheimer, approximation orbitale.*

*Allure de la courbe d'énergie électronique en fonction de  $R$  ( $R$  distance internucléaire dans le cas d'une molécule diatomique).*

*Notions de symétrie : éléments de symétrie d'une molécule, classement des OA et OM en symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$ .*

*Recouvrement  $S$  entre 2 OA.*

*Principe de construction des OM par Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA). Ecriture des OM en fonction des OA. Interaction à 2 OA, existence d'interactions à 3 ou 4 OA.*

*Critère de symétrie, critère d'énergie.*

*Orbitales Moléculaires liantes ou anti-liantes,  $\sigma$  ou  $\pi$ , et pour les diatomiques homonucléaires, g ou u.*

*Diagramme d'énergie des OM, dépendance de  $\Delta E^+$  stabilisation de l'OM liante et  $\Delta E^-$  déstabilisation de l'OM antiliante par rapport à  $S$ , et pour les hétéronucléaires, par rapport à l'écart énergétique des OAs.*

*Représentations conventionnelles des OM.*

### Travail préparatoire (à faire impérativement sur les feuilles des travaux préparatoires) :

Méthode OM-CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)

1. Donner l'expression (au facteur de normalisation près) des 2 OMs  $\phi_1$  et  $\phi_2$  que l'on peut construire à partir des OA  $1s$  de 2 atomes  $H_A$  et  $H_B$ .
2. Donner la représentation conventionnelle des OA  $1s_A$  et  $1s_B$  puis des OM  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . Ecrire la densité électronique  $|\phi_1|^2$  et  $|\phi_2|^2$  de façon générale puis au milieu de la liaison  $H_A-H_B$ . Représenter son allure le long de l'axe internucléaire  $z$ . En déduire le caractère liant ou antiliant de chacune de ces OM.
3. Propriétés de symétrie  
Par rapport à un plan contenant les noyaux, ces OM sont-elles symétriques (type  $\sigma$ ) ou antisymétriques (type  $\pi$ ) ? La molécule possède-t-elle un centre d'inversion ? Si oui, par rapport au centre d'inversion, les OM sont-elles symétriques (type g) ou antisymétriques (type u) ?
4. Définir le recouvrement  $S$  entre 2 OA  $\chi_A$  et  $\chi_B$  centrées respectivement sur les atomes A et B.

### 1. ORBITALES MOLECULAIRES DE $H_2$ , $H_2^+$ ET $He_2^+$

1. Donner le diagramme d'énergie représentant l'interaction des 2 OA  $1s$  pour former les 2 OM  $\sigma_g$  et  $\sigma_u$ . Ecrire les configurations électroniques de  $H_2^+$ ,  $H_2$  et  $He_2^+$ . Calculer les indices de liaison correspondants et classer ces espèces par ordre d'énergie de dissociation croissante. Commenter les valeurs du tableau 5.1 concernant ces molécules.
2. La figure ci-dessous présente la variation de l'énergie totale  $E_g$  de l'ion moléculaire  $H_2^+$  lorsque l'électron occupe l'orbitale liante  $\sigma_g$  ainsi que celle de  $E_u$ , énergie de l'ion moléculaire  $H_2^+$  lorsque l'électron se trouve dans l'OM antiliante  $\sigma_u$ , en fonction de la distance entre les noyaux  $d/a_0$ . Ces énergies incluent le terme d'interaction répulsive  $V_{NN}$  entre les noyaux.

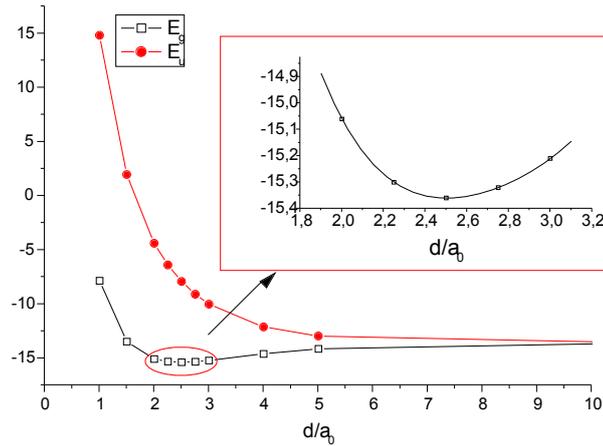


Illustration 6: Energies  $E_g$  et  $E_u$  des OM de l'ion moléculaire  $H_2^+$

Les courbes ont été tracées à partir des valeurs du tableau suivant :

$d/a_0$	1	1,5	2	2,25	2,5	2,75	3	4	5	$\infty$
$E_g$ (eV)	-7,84	-13,46	-15,06	-15,30	-15,36	-15,32	-15,21	-14,60	-14,12	-13,6
$E_u$ (eV)	+14,83	+1,97	-4,38	-6,38	-7,91	-9,08	-10,00	-12,10	-12,96	-13,6

a. A quel état du système correspond le zéro d'énergie ? L'énergie de  $-13,6$  eV ? Donner une valeur approximative de la distance d'équilibre  $d_e$  correspondant au minimum de  $E_g$  ainsi qu'une valeur approximative de l'énergie de dissociation de  $H_2^+$  que l'on définira précisément (phrase et équation). Comparer avec la valeur expérimentale donnée dans le tableau 5.1. Que vaut l'énergie de stabilisation ? Déterminer l'énergie de déstabilisation  $E_u(d_e) - E_u(\infty)$  et la comparer à la précédente.

b. On considère l'ion moléculaire  $H_2^+$  dans son état fondamental à la distance internucléaire d'équilibre. Par absorption d'un photon, l'ion  $H_2^+$  passe dans la configuration excitée, la distance  $d_e$  restant inchangée. Quels phénomènes physiques peuvent avoir lieu suite à cette excitation ?

## 2. RECOUVREMENT

La formation d'une liaison est subordonnée à l'existence d'un recouvrement  $S$  non nul entre les OA que l'on combine. Le but de l'exercice est de déterminer, par comparaison des ordres de grandeur des rayons atomiques et des longueurs de liaison, si la liaison entre 2 atomes dans une molécule (ici  $H_2$  et  $O_2$ ) provient des OA de cœur ou des OA de valence.

1. Le recouvrement  $S$  entre 2 OA de type  $s$  ( $s_A$  et  $s_B$ ) centrées respectivement sur les atomes A et B dépend de la distance  $d$  de ces atomes : le tableau ci-dessous donne la valeur de  $S$ , pour les orbitales  $1s_A$  et  $1s_B$  de 2 atomes H à une distance  $d$ . Compléter le tableau et tracer la courbe  $S(d)$  ( $a_0$  rayon de Bohr).

$d/a_0$	0	1	2	3	4	$\infty$
$S$		0,858	0,585	0,348	0,189	

2. Recouvrement entre les OA de cœur (les OA les plus internes des atomes se nomment OA « de cœur » et sont très ramassées près des noyaux)

Le rayon moyen d'une OA est donné par :  $\bar{r} = \langle r \rangle = \frac{n(n+0,5)a_0}{Z_{eff}}$  où  $n$  est le nombre quantique principal de l'OA,  $Z_{eff}$  la charge effective pour un électron occupant cette OA.

a. Calculer ce rayon moyen pour les OA de valence de H et O et pour l'OA  $1s$  de O.

b. Pour chaque molécule  $H_2$  et  $O_2$ , comparer la distance internucléaire d'équilibre donnée dans le tableau 5.1 et le rayon moyen de l'OA de valence.

c. Pour la molécule  $O_2$ , comparer également cette distance au rayon moyen de l'orbitale 1s. Que peut-on en conclure sur le recouvrement entre les 2 OA de cœur 1s ?

3. Le recouvrement entre 2 OA de type p ou entre une OA de type s et une OA de type p dépend à la fois de la distance et de l'orientation respective des orbitales.

Soit Oz l'axe de la liaison A-B. Dessiner les 3 OA 2p centrées sur l'atome A, puis les 3 OA 2p centrées sur l'atome B. Parmi les recouvrements suivants, lesquels sont nuls, positifs, négatifs, de type  $\sigma$  ou de type  $\pi$ :  $S(1s_A, 2pz_B)$ ,  $S(2py_A, 1s_B)$ ,  $S(2px_A, 2px_B)$ ,  $S(2pz_A, 1s_B)$ ,  $S(2px_A, 2py_B)$  ?

### 3. MOLÉCULES DIATOMIQUES HOMONUCLÉAIRES

#### 1. Molécules $Ne_2$ , $O_2$ , $F_2$ et leurs ions

a. Ecrire la configuration électronique de l'atome Ne. Quelles sont les OA de valence ?

b. Les recouvrements entre les OA de valence des atomes  $Ne_A$  et  $Ne_B$  à la distance d'équilibre de  $Ne_2^+$  (0,175 nm) sont :

$Ne_A \quad \quad \quad Ne_B \quad \rightarrow$

S	$2s_A$	$2px_A$	$2py_A$	$2pz_A$
$2s_B$	0,037			
$2px_B$		0,036		
$2py_B$				
$2pz_B$	-0,085			-0,114

Compléter le tableau ci-dessus en commentant les signes des recouvrements.

c. Préciser la symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  des OA.

d. A partir de quels critères va-t-on combiner les OA des atomes Ne pour former  $Ne_2^+$  ?

e. Par la suite, on ne combinera que des OA de même énergie. Proposer une justification en vous aidant du tableau 5.2.

f. Donner l'expression des OM  $\sigma$ , des OM  $\pi$  et donner leur symétrie u ou g. Préciser le caractère liant ou antiliant de ces OM.

g. Calculer la valeur numérique de la constante de normalisation pour une OM  $\sigma$  et une OM  $\pi$  de votre choix.

h. Construire le diagramme énergétique des OM de valence (on s'aidera de l'illustration 8). Quelle est la configuration électronique de  $Ne_2^+$  ? Calculer son indice de liaison. Quel est son spin total ? Calculer l'indice de liaison de  $Ne_2$ . Conclusion ?

i. Le diagramme énergétique de  $Ne_2^+$  est le même que celui des molécules  $O_2$ ,  $F_2$  et que celui de leurs ions. Donner la configuration électronique de  $F_2$ ,  $F_2^+$ ,  $F_2^-$ ,  $O_2$ ,  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ . Commenter les énergies de dissociation et les longueurs de liaison du tableau 5.1.

#### 2. Molécules $B_2$ , $C_2$ et $N_2$ (facultatif)

a. L'ordre énergétique des OM  $2\sigma_g$  et  $1\pi_u$  dans les diatomiques  $A_2$  dépend de la nature de l'atome A. Des expériences indiquent que la molécule  $B_2$  a un spin différent de zéro alors que  $C_2$  a un spin total nul. Montrer que ces résultats permettent de fixer l'ordre relatif des OM  $2\sigma_g$  et  $1\pi_u$  (on s'aidera de l'illustration 9)

b. Calculer les indices de liaison de  $B_2$ ,  $C_2$  et  $N_2$  à partir de leur configuration électronique.

### 4. MOLÉCULES HÉTÉRONUCLÉAIRES : EXEMPLE ClO (OXYDE DE CHLORE)<sup>13</sup>

On cherche à décrire les Orbitales Moléculaires (OM) de la molécule diatomique hétéronucléaire ClO. On utilise pour cela un programme informatique de chimie théorique (Orbimol)<sup>14</sup> utilisant la méthode OM-

<sup>13</sup> extrait examen janvier 2018.

<sup>14</sup> Site Orbimol, UPMC (université Paris 6), auteurs : P. Chaquin et F. Fuster. <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol>

CLOA et fournissant un calcul des énergies des OM et des représentations graphiques des OM, programme disponible sur Internet (libre et gratuit).

Sur les représentations des OM fournies dans l'annexe<sup>15</sup> (issues d'Orbimol), Cl est à gauche et O à droite. L'axe z internucléaire Cl-O, horizontal, est vu en perspective.

1. Donner la configuration électronique de valence de  $_{17}\text{Cl}$  et de  $_{8}\text{O}$ .
2. Qu'appelle-t-on une symétrie de type  $\sigma$  ? de type  $\pi$  ?
3. Quelles orbitales atomiques (OA) de Cl et de O peuvent se combiner ? Justifier.
4. Sur les représentations graphiques du tableau de l'annexe, quel élément doit être examiné pour savoir si une OM est anti-liante ?
5. Remplir le tableau de l'annexe (2 pages).
  - type de symétrie de chaque OM,
  - caractère liant ou anti-liant,
  - identification de l'OM par son numéro

(cf illustration 7 ci-contre : diagramme d'énergie des OM de ClO)

6. Reproduisez le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de ClO de l'illustration 7 en y ajoutant les orbitales atomiques de Cl et de O pertinentes, et en mettant en évidence quelles OA constituent quelles OM.
7. Calculer l'indice de liaison de la molécule ClO.
8. Cette molécule est-elle diamagnétique ou paramagnétique ? Justifier succinctement.

Données : cf données générales du TD

OrbiMol v4.1			
Formule brute : ClO(2)			
Charge : 0			
Multiplicité de spin : 2			
Nombre d'OM : 8			
Occupation totale : 7			
n°	occ	E(eV)	
8	—	0.908861	BV
6 à 7	↑↓ ↑	-12.006486	SOMO
4 à 5	↑↓ ↑↓	-14.362177	
3	↑↓	-18.027552	
2	↑↓	-35.370466	
1	↑↓	-39.841843	

Illustration 7: diagramme d'énergies et occupation des OM de la molécule ClO (attention, échelle d'énergie relative)  
 SOMO : Singly Occupied Molecular Orbital  
 BV : plus Basse orbitale Vacante

## 5. TRAVAIL PERSONNEL AVEC WIMS : FEUILLE "OM"

Plusieurs types d'exercices vous sont proposés dans la feuille d'exercices « Orbitales Moléculaires ».

**En libre-service ou à votre domicile, vous devez résoudre au moins un exercice de chaque type avec enregistrement de notes. Ces feuilles, si réussies, vous donnent un bonus pour la note de contrôle continu TD.**

## 6. DEVOIR FACULTATIF SUR LES OM AVEC LE SITE WEB « ORBITRON » ET LE LOGICIEL MOLDEN OU ORBIMOL (BONUS CC TD)

Ce travail à faire sur ordinateur en libre service consiste en une série de questions (sur la plateforme pédagogique, dossier TD) sur la signification des différentes représentations des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires et hétéronucléaires.

### Support du travail :

Site web Orbitron (département de Chimie (Dr. Mark J. Winter) de l'université de Sheffield (Grande-Bretagne) ([www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron](http://www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron)))

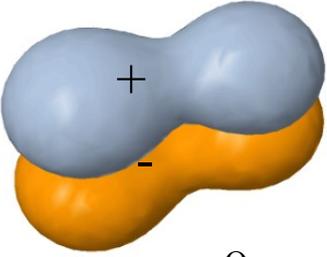
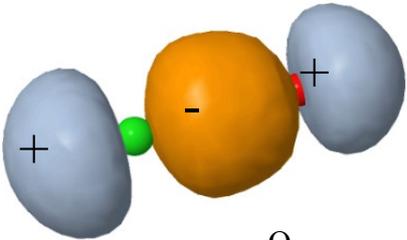
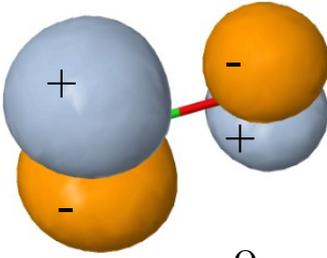
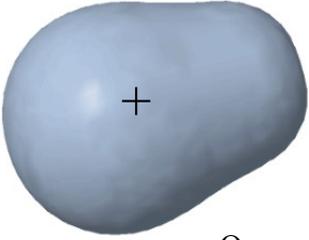
Logiciel Molden (Gijs Schaftenaar, « center for Molecular and Biomolecular Informatics », Nijmegen, Pays-Bas) ([www.cmbi.kun.nl/~schaft/molden/molden.html](http://www.cmbi.kun.nl/~schaft/molden/molden.html)).

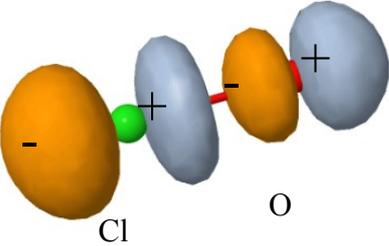
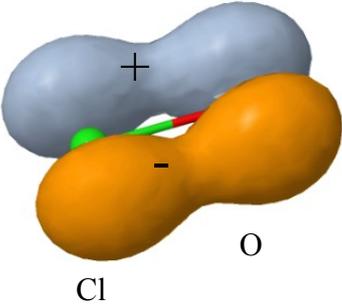
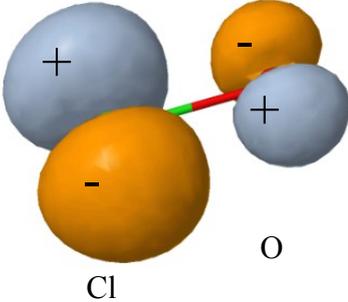
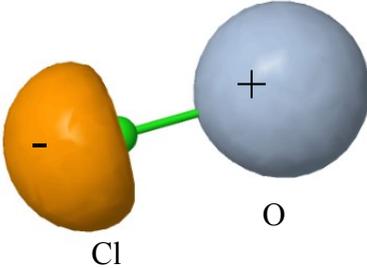
Vous pouvez installer sur votre ordinateur le logiciel Molden (gratuit pour les usages académiques) et en téléchargeant les fichiers .log décrivant les OMs des molécules étudiées, situés sur le cours CHIM101d, zone Ressources.

Site web et programme Orbimol : Site Orbimol, UPMC (université Paris 6), auteurs : P. Chaquin et F. Fuster. <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol>

<sup>15</sup> et en couleur, sur la plateforme pédagogique dans le dossier des TD.

### ANNEXE exercice IV

Représentation de l'OM	$\sigma$ ou $\pi$ ?	liante ou antiliante ?	Identification de l'OM (numéro)
 <p style="text-align: center;">Cl      O</p>			
 <p style="text-align: center;">Cl      O</p>			
 <p style="text-align: center;">Cl      O</p>			
 <p style="text-align: center;">Cl      O</p>			

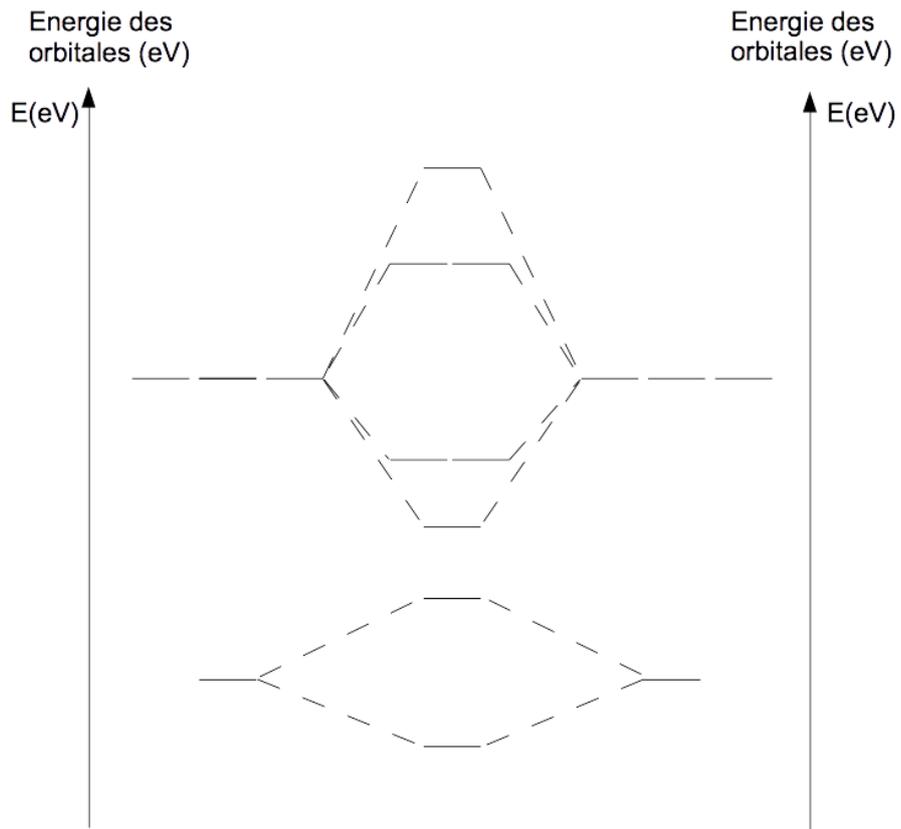
Représentation de l'OM	$\sigma$ ou $\pi$ ?	liante ou antiliante ?	Identification de l'OM (numéro)
			
			
			
			

**Tableau 5.1.** Longueurs de liaison et énergies de dissociation de molécules et ions diatomiques

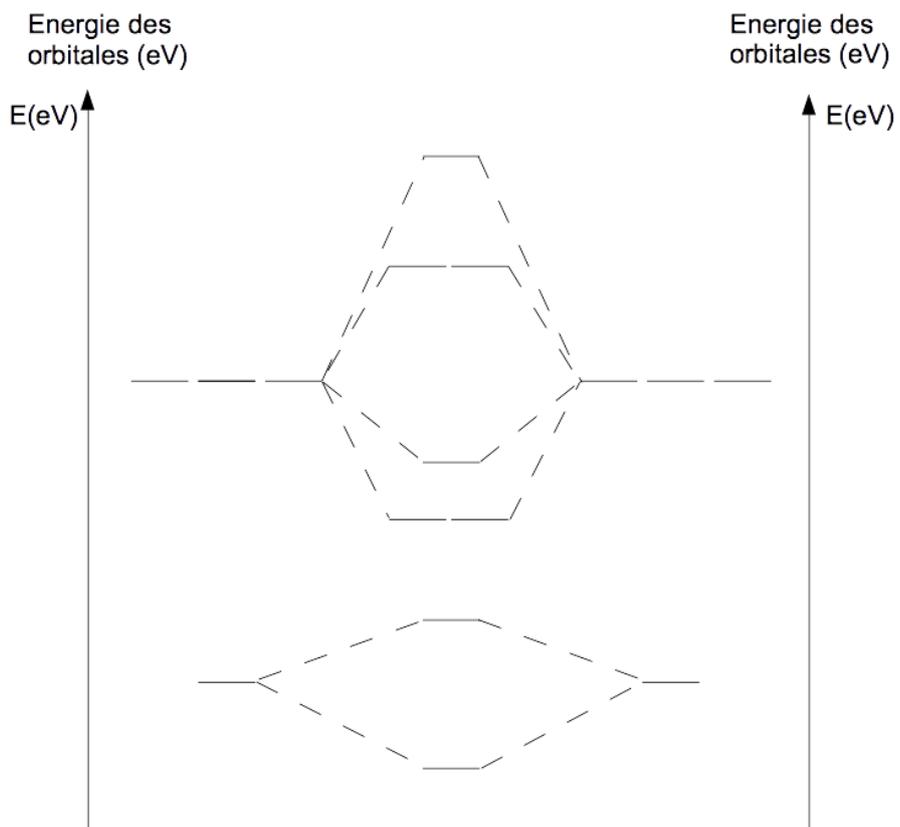
Molécule	$R_{eq}(nm)$	Energie de dissociation eV molécule <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub>	0,074	4,48
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,105	2,65
He <sub>2</sub>		
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,108	2,36
Li <sub>2</sub>	0,267	1,08
Be <sub>2</sub>		
B <sub>2</sub>	0,159	2,99
C <sub>2</sub>	0,124	6,51
N <sub>2</sub>	0,109	9,76
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,111	8,71
O <sub>2</sub>	0,121	5,11
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,112	6,66
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,135	4,09
F <sub>2</sub>	0,141	1,60
F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,132	3,34
F <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,18	1,28
Ne <sub>2</sub>		
Ne <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,175	1,30

**Tableau 5.2.** Energie des orbitales atomiques dans les atomes libres en eV

	<b>H</b>	<b>He</b>	<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
<b>1 s</b>	- 13,6	- 24,5	- 58	- 115	- 192	- 288	- 406	- 538	- 654	- 870
<b>2 s</b>	- 3,4	- 4,7	- 5,4	- 9,3	- 12,9	- 16,6	- 20,3	- 28,5	- 37,9	- 48,5
<b>2 p</b>	- 3,4	- 3,6	- 3,6	(≈-5,6)	- 8,3	- 11,3	- 14,5	- 13,6	- 17,4	- 21,6
<b>3 s</b>	- 1,5	- 1,9	- 2,1	- 2,8	- 3,3	- 3,7	- 4,5	- 1,9	- 4,7	- 5,0
			<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
<b>1 s</b>			- 1075						-2829	
<b>2 s</b>			-66						-277	
<b>2 p</b>			-34						-207	
<b>3 s</b>			- 5,14	- 7,7	- 10,6	- 13,5	- 16,2	- 20,2	- 24,5	- 29,2
<b>3 p</b>					- 6,0	- 8,2	- 10,5	- 10,4	- 13,0	- 15,8



*Illustration 8: support exercice III - 1*



*Illustration 9: support exercice III - 2*

# CHAPITRE 6 : THÉORIE QUANTIQUE DE LA LIAISON CHIMIQUE : MODÈLE DE L'HYBRIDATION DES ORBITALES ATOMIQUES (THÉORIE DE LA LIAISON DE VALENCE)

## Pré-requis de cours :

Description de la liaison dans la théorie de la liaison de valence par appariement d'électrons d'OAH et/ou OA, Orbitales atomiques hybridées (OAH)  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$

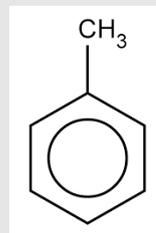
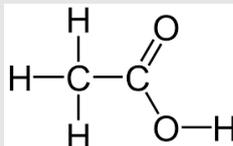
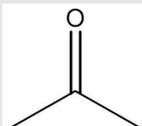
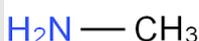
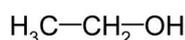
Explication du squelette  $\sigma$  (liaisons  $\sigma$  et doublets localisés) à partir des OAH et OA

Explication du système  $\pi$  (liaisons  $\pi$  et doublets délocalisables) à partir des OA  $np_z$  non hybridées

## Travail préparatoire (à faire impérativement sur les feuilles des travaux préparatoires) :

- Rappelez à quoi correspond une hybridation d'orbitales atomiques.

- Indiquez l'état d'hybridation des atomes de C, N et O dans les molécules suivantes :



## 1. CAS DE MOLÉCULES ALIPHATIQUES

Soient les molécules suivantes :



- 1) Écrire la formule de Lewis correspondante.
- 2) Indiquer l'état d'hybridation de tous les atomes de chaque molécule.
- 3) Dans quel type d'orbitale se trouvent les différents doublets libres ?
- 4) Quels sont les nombres d'électrons de type  $\sigma$  et d'électrons  $\pi$  dans chaque molécule ?
- 5) Dessiner une représentation spatiale de chaque molécule, en mettant en évidence :
  - les électrons  $\sigma$ ,
  - les électrons  $\pi$ ,
  - les doublets non liants (s'il y a lieu),
  - les angles de liaisons et les axes des orbitales pures.
- 6) Quel est le nombre d'atomes coplanaires dans chaque molécule ?

## 2. NOMBRE D'ÉLECTRONS DÉLOCALISABLES : INDIGOTINE, LSD, ACIDE LYSERGIQUE

Au moins une structure parmi (1) et (2) à chercher.

- 1) Compléter les structures de Lewis suivantes.
- 2) Entourer les doublets représentant les électrons délocalisables et indiquer le nombre d'électrons délocalisables.
- 3) Représenter pour chaque molécule une des formes mésomères dans le modèle de Lewis.

Structure (1) : l'[Indigotine](#), une molécule utilisée pour la teinture Indigo (teinture historique des jeans). L'indigotine peut être extraite d'une plante, l'indigotier, ou être issue de synthèse chimique. L'indigotine est constituée de 2 hétérocycles azotés aromatiques soudés, nommés *noyau indole*.

Structure (2) : le [LSD](#) (*LysergSaïreDiethylamid*), substance psychoactive hallucinogène et vasoconstrictrice classée dans les stupéfiants (drogues) et interdite, qui contient également un noyau indole.

Le LSD est un lysergamide (amide de l'acide lysergique). Il est produit par hémisynthèse à partir de dérivés de l'Acide lysergique. Les lysergamides sont des molécules soit naturellement produites par un champignon parasite, l'ergot de seigle<sup>16</sup>, soit produites par synthèse chimique au laboratoire. Certains lysergamides constituent des médicaments vasoconstricteurs.

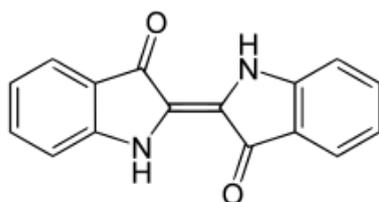


Illustration 1 : Indigotine

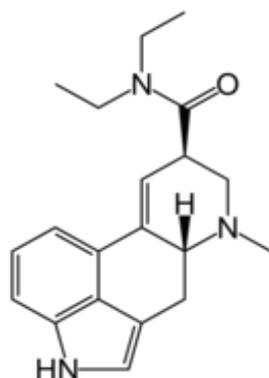


Illustration 2 : LSD  
(*LysergSaïreDiethylamid*)

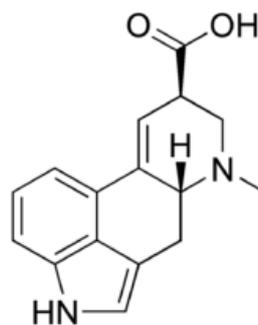


Illustration 3 :  
Acide lysergique

### 3. PYRROLE ET PYRIDINE

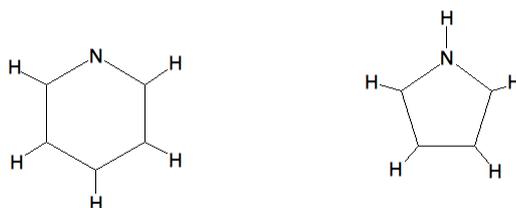


Illustration 4 : Pyrrole et Pyridine

- 1) Compléter les structures de Lewis de ces molécules et écrire leurs formes mésomères (cf TD III).
- 2) Indiquer l'état d'hybridation des C et N dans ces deux molécules.
- 3) Quels sont les électrons délocalisables ?
- 4) En déduire dans quel type d'orbitale se trouvent les électrons du doublet libre de l'azote, dans chaque molécule.
- 5) Représenter les orbitales et le remplissage en électrons rendant compte du squelette  $\sigma$  et du système  $\pi$ .

<sup>16</sup> Voir le fléau du Moyen-âge nommé « [feu de saint-Antoine](#) » (ergotisme) ; voir l'[affaire du "pain maudit" de Pont St-Esprit en 1951](#).

#### 4. ANIONS ALLYLE ET PROPYLE

L'anion allyle est plan contrairement à l'anion propyle.

- 1) Ecrire les formes mésomères de ces anions.

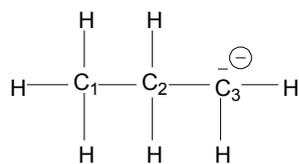


Illustration 5 :  
Anion propyle

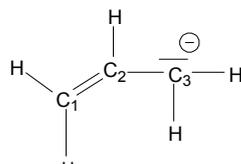


Illustration 6 :  
Anion allyle

- 2) Expliquer cette propriété en représentant pour chaque molécule, les liaisons  $\sigma$  et le système  $\pi$ .

#### 5. NICOTINE

La [nicotine](#) est un alcaloïde présent entre autres dans les feuilles de tabac.

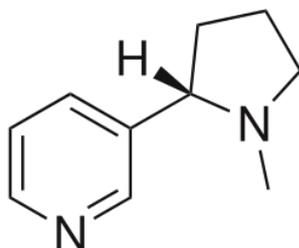


Illustration 7 : Nicotine

La molécule de nicotine est constituée de deux cycles contenant chacun un atome d'azote et reliés entre eux par une liaison simple.

- 1) Etudier le cycle substitué de pyridine, le cycle à 6 atomes : préciser le type d'hybridation de chacun des atomes constitutifs, donner le nombre d'électrons délocalisés.
- 2) Etudier de même le cycle à 5 atomes.
- 3) Conclure sur la planéité globale de la molécule.

#### 6. TNT (FACULTATIF)

Le [TNT](#) ou 2,4,6-trinitrotoluène est un dérivé polynitré du benzène utilisé comme explosif.

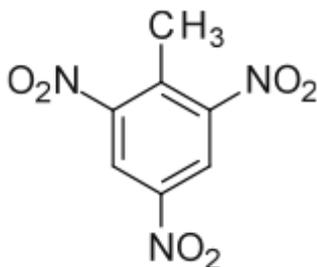


Illustration 8 : TNT  
(trinitrotoluène)

- 1) Dessiner une structure de Lewis du TNT, sans oublier de faire apparaître les charges formelles.
- 2) Décrire le système  $\pi$  de la molécule : quelles sont les O.A. impliquées, quels sont les électrons délocalisés. Donner quelques formes limites impliquant une délocalisation d'électrons.
- 3) Discuter la planéité de la molécule.

# CHAPITRE 7 : COHÉSION DE LA MATIÈRE. LIAISONS DE FAIBLE ÉNERGIE. MATÉRIAUX.

## Pré-requis de cours :

Interactions (forces) intermoléculaires : dipolaires (Van der Waals : Keesom, Debye, London), liaison hydrogène ; interactions ions-dipôles et ions-ions.

Les trois états principaux de la matière. Noms des changements d'état. Relation entre température de changement d'état et forces de cohésion des états condensés.

Les différents types de liaison dans l'état solide et les différents types de solides.

Facteurs influençant la solubilité d'une espèce dans un solvant ; solvants polaires, solvants protiques.

Catégories et quelques propriétés de matériaux inorganiques ou organiques.

## 1. CHANGEMENTS D'ÉTAT DES DIHALOGÈNES

Les halogènes ont pour corps simple des molécules diatomiques (dihalogènes  $X_2$  : difluor, dichlore, dibrome, diiode) dont les températures de changement d'état sont très différentes suivant l'halogène.

Molécule de dihalogène $X_2$	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
Masse molaire M (g.mol <sup>-1</sup> )	38,0	70,9	159,8	253,8
$T_{fus}$ (°C)	-219,7	-101,5	-7,2	113,7
$T_{éb}$ (°C)	-188,1	-34	58,8	184,4

1. Ces molécules possèdent-elles un moment dipolaire ?
2. Quel est l'état physique (phase) de chacun des dihalogènes à la température ambiante (25°C) ?
3. Tracer sur un même graphe  $T_{fus}$  et  $T_{éb}$  en fonction de la masse molaire M. Décrire la tendance globale d'évolution des températures de changement d'état dans cette famille.
4. Quel type d'interaction, présente dans les phases condensées (solide et liquide) des dihalogènes, justifie cette évolution et pourquoi ? Existe-t-il d'autres types d'interactions ?

## 2. COURBE DE FUSION DU DIOXYDE DE CARBONE ET DE L'EAU

On donne ci-dessous le diagramme d'état (ou de phases) du dioxyde de carbone  $CO_2$  et de l'eau  $H_2O$ .

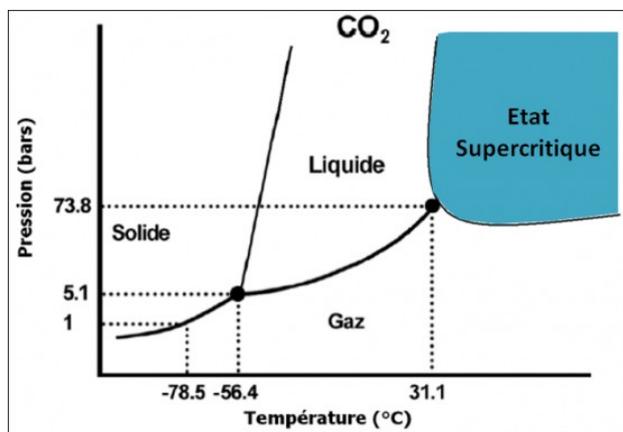


Diagramme d'état du dioxyde de carbone.

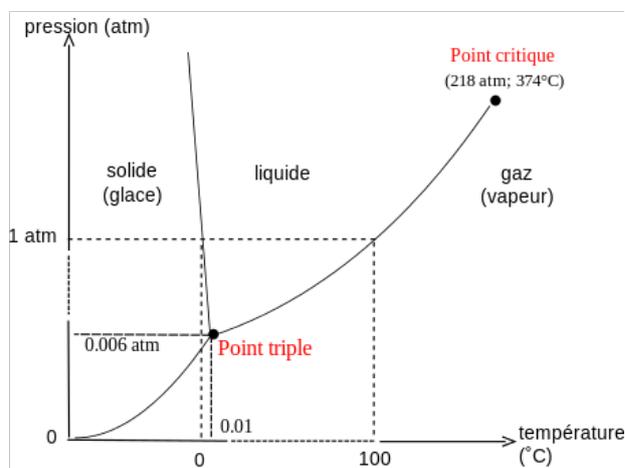


Diagramme d'état de l'eau.

1. Représenter la structure de Lewis et la géométrie VSEPR du dioxyde de carbone et de l'eau.
2. Nommer les courbes diphasées. Quel est le signe de la pente de la courbe de fusion de chacun ?
3. La pente de la courbe de fusion est donnée par l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(\Delta V)}$$

où L est la chaleur latente de fusion, T la température de fusion sous la pression considérée P et  $\Delta V = V^*_l - V^*_s$  où  $V^*_l$  et  $V^*_s$  sont les volumes molaires de la phase liquide et de la phase solide respectivement.

Que peut-on déduire des pentes des courbes et de cette relation au sujet des volumes molaires des phases solide et liquide de chaque molécule (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O respectivement) ?

1. Quelles interactions permettent d'expliquer l'anomalie concernant le volume molaire de la glace ?
2. (*Facultatif*) Chercher sur le web la structure cristalline de la glace pour confirmer votre réponse.

### 3. MISCIBILITÉ DE SOLVANTS AVEC L'EAU

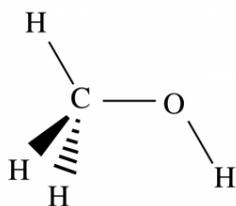
Très utilisée au laboratoire et dans l'industrie, la chromatographie en phase liquide à haute pression et haute performance (HPLC : *High Pressure Liquid Chromatography*) est une technique de séparation et d'analyse de constituants dissous dans un solvant ou un mélange de solvants miscibles. Elle sert par exemple à l'analyse des vins (sucres, polyphénols, détection de substances frauduleuses...) ou de polluants.

La chromatographie en phase liquide repose sur la migration différentielle plus ou moins rapide dans une colonne - la « phase stationnaire » - des constituants dissous entraînés par le solvant (éluant), nommé « phase mobile ». Cette migration différentielle est basée sur la différence de polarité et donc d'adsorption des constituants sur la phase fixe. Le choix du solvant ou du mélange de solvants dépend de la polarité souhaitée pour la phase mobile, compte-tenu des espèces chimiques analysées. On utilise souvent un mélange entre l'eau et un ou deux autres solvants. *Pour cela il faut qu'ils soient miscibles à l'eau.*

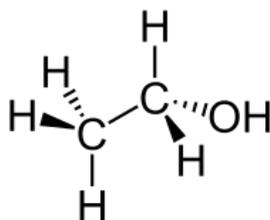
On rappelle le moment dipolaire de l'eau :  $\mu = 1,85 \text{ D}$ .

Parmi les solvants suivants utilisés en HPLC, indiquez lesquels sont miscibles avec l'eau, en justifiant par la nature des interactions.

méthanol ( $\mu = 1,70 \text{ D}$ )



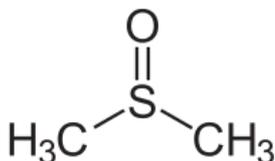
éthanol ( $\mu = 1,66 \text{ D}$ )



isooctane



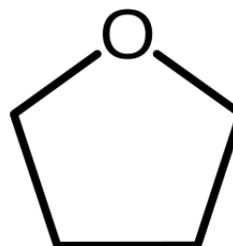
DMSO ( $\mu = 4,06 \text{ D}$ )



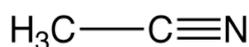
cyclohexane



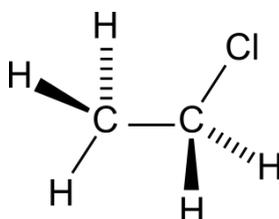
THF



acétonitrile ( $\mu = 3,92 \text{ D}$ )



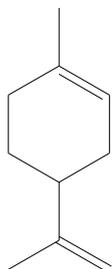
chloroéthane ( $\mu = 2,06 \text{ D}$ )



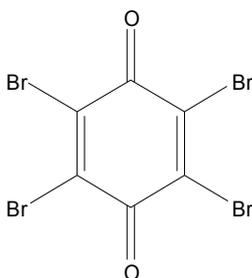
#### 4. SOLUBILITÉ

1. On considère les 2 solvants suivants : l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\mu = 3,9 \text{ D}$ ) et le tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ,  $\mu = 0 \text{ D}$ ), solvants très utilisés en chimie organique par exemple.

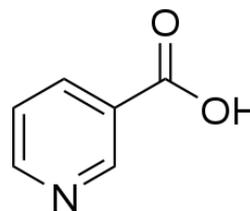
Pour les trois molécules ci-dessous : compléter leur structure de Lewis et évaluer qualitativement leur moment dipolaire afin de choisir le solvant les plus adapté pour les solubiliser.



Limonène (molécule odorante des agrumes)

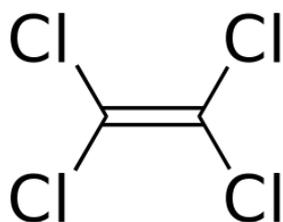


Bromanil

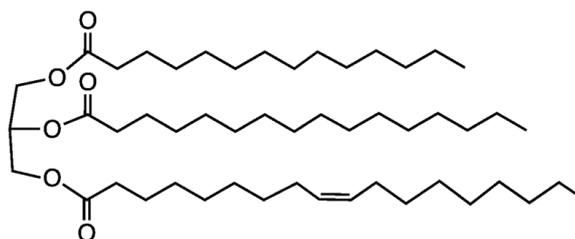


Acide nicotinique (niacine, constituant de la vitamine B3)

2. Expliquer pourquoi le tétrachloroéthylène, aussi nommé perchloréthylène, de formule  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  est un bon dégraissant, permettant entre autres de nettoyer les taches grasses. Il s'agit d'un solvant de « nettoyage à sec » utilisé par les professionnels des pressings, mais cancérogène probable chez l'homme (figure sur la [liste des cancérogènes du groupe 2A du CIRC](#)) et écotoxique, donc en passe d'être remplacé par d'autres solvants.



Tétrachloroéthylène (perchloréthylène)



Les corps gras sont constitués en général de triglycérides (esters d'acides gras, qui sont des acides carboxyliques à longue chaîne carbonée) : ici, un triglycéride du beurre.

# TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

PÉRIODE	GROUPE																		18
	1	2	GROUPE IUPAC										GROUPE CAS				18		
	1A	2A	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	VIIA	
1	1.008 <b>H</b> HYDROGÈNE																		4.0026 <b>He</b> HÉLIUM
2	6.94 <b>Li</b> LITHIUM	9.0122 <b>Be</b> BÉRYLLIUM			10.81 <b>B</b> BORE								10.81 <b>B</b> BORE	12.011 <b>C</b> CARBONE	14.007 <b>N</b> AZOTE	15.999 <b>O</b> OXYGÈNE	18.998 <b>F</b> FLUOR	20.180 <b>Ne</b> NÉON	
3	22.990 <b>Na</b> SODIUM	24.305 <b>Mg</b> MAGNÉSIMUM											26.982 <b>Al</b> ALUMINIUM	28.085 <b>Si</b> SILICIUM	30.974 <b>P</b> PHOSPHORE	32.06 <b>S</b> SOUFRE	35.45 <b>Cl</b> CHLORE	39.948 <b>Ar</b> ARGON	
4	39.098 <b>K</b> POTASSIUM	40.078 <b>Ca</b> CALCIUM	44.956 <b>Sc</b> SCANDIUM	47.867 <b>Ti</b> TITANE	50.942 <b>V</b> VANADIUM	51.996 <b>Cr</b> CHROME	54.938 <b>Mn</b> MANGANÈSE	58.933 <b>Fe</b> FER	58.693 <b>Co</b> COBALT	63.546 <b>Ni</b> NICKEL	65.38 <b>Cu</b> CUIVRE	65.38 <b>Zn</b> ZINC	69.723 <b>Ga</b> GALLIUM	72.64 <b>Ge</b> GERMANIUM	74.922 <b>As</b> ARSENIC	78.971 <b>Se</b> SÉLÉNIUM	79.904 <b>Br</b> BROME	83.798 <b>Kr</b> KRYPTON	
5	85.468 <b>Rb</b> RUBIDIUM	87.62 <b>Sr</b> STRONTIUM	88.906 <b>Y</b> YTTRIUM	91.224 <b>Zr</b> ZIRCONIUM	92.906 <b>Nb</b> NIOBIUM	95.95 <b>Mo</b> MOLYBDÈNE	(98) <b>Tc</b> TECHNÉTIUM	101.07 <b>Ru</b> RUTHÉNIUM	102.91 <b>Rh</b> RHODIUM	106.42 <b>Pd</b> PALLADIUM	107.87 <b>Ag</b> ARGENT	112.41 <b>Cd</b> CADMIUM	114.82 <b>In</b> INDIUM	118.71 <b>Sn</b> ÉTAIN	121.76 <b>Sb</b> ANTIMOINE	127.60 <b>Te</b> TELLURE	126.90 <b>I</b> IODE	131.29 <b>Xe</b> XÉNON	
6	132.91 <b>Cs</b> CÉSIUM	137.33 <b>Ba</b> BARYUM	57-71 <b>La-Lu</b> Lanthanides	178.49 <b>Hf</b> HAFNIUM	180.95 <b>Ta</b> TANTALE	183.84 <b>W</b> TUNGSTÈNE	186.21 <b>Re</b> RHÉNIUM	190.23 <b>Os</b> OSMIUM	192.22 <b>Ir</b> IRIDIUM	195.08 <b>Pt</b> PLATINE	196.97 <b>Au</b> OR	200.59 <b>Hg</b> MERCURE	204.38 <b>Tl</b> THALLIUM	207.2 <b>Pb</b> PLOMB	208.98 <b>Bi</b> BISMUTH	(209) <b>Po</b> POLONIUM	(210) <b>At</b> ASTATE	(222) <b>Rn</b> RADON	
7	(223) <b>Fr</b> FRANCIUM	(226) <b>Ra</b> RADIUM	89-103 <b>Ac-Lr</b> Actinides	(267) <b>Rf</b> RUTHERFORDIUM	(268) <b>Db</b> DUBNIUM	(271) <b>Sg</b> SEABORGIUM	(272) <b>Bh</b> BOHRIUM	(277) <b>Hs</b> HASSIUM	(276) <b>Mt</b> MEITNERIUM	(281) <b>Ds</b> DARMSTADIUM	(280) <b>Rg</b> ROENTGENIUM	(285) <b>Cn</b> COPERNICIUM	(285) <b>Nh</b> NIHONIUM	(287) <b>Fl</b> FLÉROVIUM	(289) <b>Mc</b> MOSCOVIUM	(291) <b>Lv</b> LIVERMORIUM	(294) <b>Ts</b> TENNESSE	(294) <b>Og</b> OGANESSON	

MASSE ATOMIQUE RELATIVE (1)

GROUPE IUPAC

GROUPE CAS

NOMBRE ATOMIQUE

SYMBOLE

NOM DE L'ÉLÉMENT

■ Métaux    ■ Métalloïdes    ■ Non-métaux  
■ Métaux alcalins    ■ Chalcogènes  
■ Métaux alcalino-terreux    ■ Halogènes  
■ Métaux de transition    ■ Gaz nobles  
■ Lanthanides    ■ Actinides

ETAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa)

Ne - gaz    Fe - solide  
Hg - liquide    Tc - synthétique



(1) Atomic weights of the elements 2013, Pure Appl. Chem., 88, 265-291 (2016)

LANTHANIDES

57 138.91 <b>La</b> LANTHANE	58 140.12 <b>Ce</b> CÉRIUM	59 140.91 <b>Pr</b> PRASÉODYME	60 144.24 <b>Nd</b> NÉODYME	61 (145) <b>Pm</b> PROMÉTHIUM	62 150.36 <b>Sm</b> SAMARIUM	63 151.96 <b>Eu</b> EUROPIUM	64 157.25 <b>Gd</b> GADOLINIUM	65 158.93 <b>Tb</b> TERBIUM	66 162.50 <b>Dy</b> DYSPROSIUM	67 164.93 <b>Ho</b> HOLMIUM	68 167.26 <b>Er</b> ERBIUM	69 168.93 <b>Tm</b> THULIUM	70 173.05 <b>Yb</b> YTTÉRIUM	71 174.97 <b>Lu</b> LUTÉTIUM
------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

ACTINIDES

89 (227) <b>Ac</b> ACTINIUM	90 232.04 <b>Th</b> THORIUM	91 231.04 <b>Pa</b> PROTACTINIUM	92 238.03 <b>U</b> URANIUM	93 (237) <b>Np</b> NEPTUNIUM	94 (244) <b>Pu</b> PLUTONIUM	95 (243) <b>Am</b> AMÉRICIUM	96 (247) <b>Cm</b> CURIUM	97 (247) <b>Bk</b> BERKÉLIUM	98 (251) <b>Cf</b> CALIFORNIUM	99 (252) <b>Es</b> EINSTEINIUM	100 (257) <b>Fm</b> FERMIUM	101 (258) <b>Md</b> MENDELÉVIUM	102 (259) <b>No</b> NOBELIUM	103 (262) <b>Lr</b> LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------