

# Cours d'atomistique

Hubert Klein

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Fondements</b>	<b>4</b>
<b>1</b>	<b>Structure atomique de la matière</b>	<b>5</b>
1.1	La mole, le nombre d'Avogadro . . . . .	6
1.2	Masse molaire, masse atomique . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Structure de l'atome</b>	<b>7</b>
2.1	Représentation d'un élément chimique . . . . .	7
2.2	Les électrons . . . . .	8
2.3	Les nucléons . . . . .	8
2.4	Masse des noyaux, défaut de masse . . . . .	9
2.5	Zoologie des particules . . . . .	9
<b>II</b>	<b>Radioactivité</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>Introduction historique</b>	<b>12</b>
<b>4</b>	<b>Processus Radioactifs</b>	<b>13</b>
4.1	Rayonnement nucléaire . . . . .	13
4.2	Désintégration et capture nucléaire . . . . .	14
4.3	Stabilité nucléaire . . . . .	14
<b>5</b>	<b>Les effets des rayonnements</b>	<b>15</b>
<b>6</b>	<b>Mesure de la radioactivité</b>	<b>16</b>
<b>7</b>	<b>La loi de désintégration radioactive</b>	<b>17</b>
7.1	Période radioactive, demi-vie . . . . .	17
<b>8</b>	<b>Radionucléides naturels</b>	<b>19</b>
<b>9</b>	<b>L'énergie nucléaire</b>	<b>20</b>
9.1	Fission . . . . .	20
9.2	Fusion . . . . .	20

<b>III Les molécules</b>	<b>22</b>
<b>10 Concept d'hybridation : le méthane</b>	<b>23</b>
10.1 Hybridation . . . . .	23
10.2 Concept d'hybridation : le méthane . . . . .	24
10.3 Hybridation $sp$ . . . . .	24
10.4 hybridation $sp^2$ . . . . .	24
10.5 Hybridation $sp^3$ . . . . .	25
10.6 Hybrides comprenant des orbitales $d$ . . . . .	25
10.7 Récapitulatif . . . . .	25
<b>11 Le modèle VSEPR</b>	<b>26</b>
11.1 Hybridations $sp$ , $sp^2$ , $sp^3$ . . . . .	26
11.2 Hybridations $sp^3d$ , $sp^3d^2$ . . . . .	27
11.3 Modèle VSEPR : méthode . . . . .	27
11.4 Déformations dues aux doublets libres . . . . .	28
11.5 Déformations dues à l'électronégativité . . . . .	28
11.6 Récapitulatif . . . . .	29
<b>12 Liaisons <math>\pi</math></b>	<b>30</b>
12.1 Liaisons $\pi$ délocalisées : $SO_2$ . . . . .	30
12.2 Liaisons $pi$ conjuguées : le benzène . . . . .	31
<b>13 Forces et faiblesses des différents modèles</b>	<b>32</b>
13.1 Modèle VSEPR de Gillespie . . . . .	32
13.2 Théorie de l'hybridation . . . . .	32
13.3 Théorie des orbitales moléculaires . . . . .	32
<b>14 Bibliographie</b>	<b>34</b>

# Première partie

## Fondements

## Chapitre 1

# Structure atomique de la matière

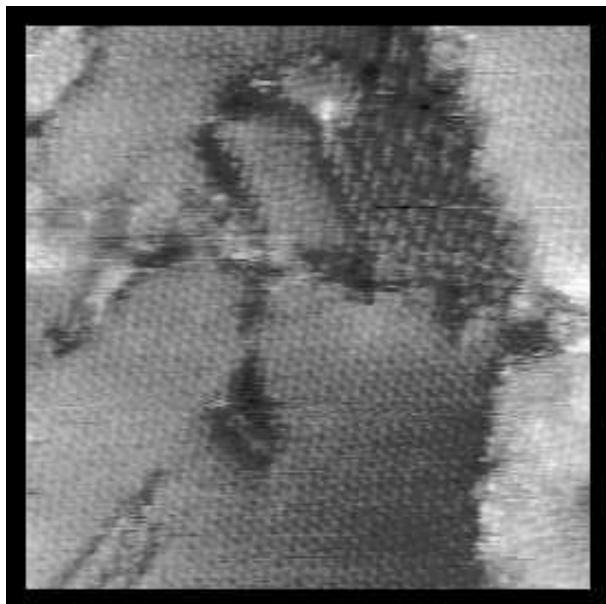


FIG. 1.1 – Image par microscopie à effet tunnel d'une surface d'or recouverte de molécules organiques (décanethiol). La taille de l'image est de 256 Å, chaque point représente une molécule chimiquement liée à la surface d'or

La matière a une structure discontinue

- Elle est constituée **d'éléments chimiques** (113 éléments dans la classification périodique)
- La plus petite particule possible d'un élément est **l'atome** (John Dalton 1807)
- la masse de la matière varie de façon discontinue : elle est **quantifiée**

Un corps simple = substance constituée d'un seul élément (d'un seul type d'atomes) Chaque élément a un nom et un symbole chimique. Ex : L'hydrogène

H.

## 1.1 La mole, le nombre d'Avogadro

L'unité utilisée par les chimistes pour exprimer le nombre d'atomes, d'ions ou de molécules est **la mole**

**1 mole (mol) est le nombre d'atomes contenus dans 12 g de carbone-12**

masse d'un atome de carbone-12 =  $1.9926 \cdot 10^{-23}$  g

Donc dans 12 g de carbone-12 on a  $n = \frac{12}{1.9926 \cdot 10^{-23}} = 6.022 \cdot 10^{23}$  atomes  
1 mol d'objets signifie toujours  $6.022 \cdot 10^{23}$  objets

Le nombre d'objets contenus dans une mole est appelé **le nombre d'Avogadro**,  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$

*Conversion du nombre d'atomes en moles :*

Soit un échantillon contenant  $1.29 \cdot 10^{24}$  atomes d'hydrogène.

Nombre de moles d'H =  $\frac{\text{nombres d'atomes H}}{N_A} = \frac{1.29 \cdot 10^{24}}{6.022 \cdot 10^{23}} = 2.14 \text{ mol}$

## 1.2 Masse molaire, masse atomique

**La masse molaire d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément.**

La masse molaire d'un composé moléculaire est la somme des masses molaires des éléments le constituant

*Calculs de masses molaires :*

masse molaire de H :  $M(H) = 1.674 \cdot 10^{-24} \text{ g} \times N_A = 1.0079 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

masse molaire de O :  $M(O) = 2.657 \cdot 10^{-23} \text{ g} \times N_A = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

masse molaire de  $H_2O$  :  $M(H_2O) = 2 \times M(H) + M(O) = 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

masse de 0.2 mol de  $H_2O$  :  $m = 0.2 \times M(H_2O) = 3.604 \text{ g}$

**Unité de masse atomique : douzième partie de la masse d'un atome de carbone-12**

$M(\text{carbone-12}) = 0.012 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$1 \text{ u} = \frac{1}{12} \times \frac{0.012}{N_A} = 1.66056 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

masse d'un atome de carbone-12 = 12 u

# Chapitre 2

## Structure de l'atome

Un atome contient un **noyau** situé en son centre, et des **électrons** qui “tournent” autour. Le noyau contient des nucléons :

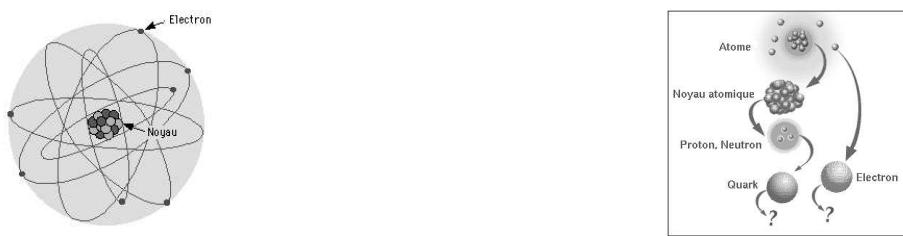


FIG. 2.1 – Structure de l'atome et du noyau

- protons : charge +
- neutrons : pas de charge

Les électrons ont une charge électrique négative.

Il y a exactement le même nombre de protons et d'électrons dans un atome.  
**Un atome est donc électriquement neutre.**

Les protons et les neutrons sont appelés des **nucléons**, les constituants du noyau.

### 2.1 Représentation d'un élément chimique

Un élément  $X$  peut-être décrit par deux nombres :

- le **nombre de protons** (ou d'électrons)  $Z$
- le **nombre de masses** (ou de nucléons)  $A$

$${}^A_Z X$$

**Le nombre d'électrons (ou de protons) est le numéro atomique.** Il détermine les propriétés physiques et chimiques de l'atome.

Le nombre de neutrons  $N = A - Z$

Deux atomes ayant le même numéro atomique mais des nombres de neutrons différents sont des **isotopes**.

## Isotopes du carbone

$^{12}_6C$  le carbone-12 : 6 protons et 6 neutrons

$^{12}_6C$   $^{13}_6C$   $^{14}_6C$  sont les 3 isotopes du carbone contenant respectivement 6,7 et 8 neutrons. Abondance dans la nature : 98.9 % , 1.1 % , variable

## 2.2 Les électrons

Mis en évidence par J. Perrin (1895), et J.J. Thomson (1897), lors d'expériences sur les rayons cathodiques.

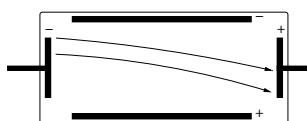


FIG. 2.2 – Représentation schématique d'une expérience permettant de mettre en évidence la déviation d'un faisceau d'électrons par un champ électrique

charge de l'électron	$q = -e = -1.602.10^{-19}\text{C}$
masse de l'électron	$m_e = 9.109.10^{-31}\text{kg}$

**Les électrons et le noyau sont liés par l'interaction électromagnétique** (les charges + et - s'attirent)

Une mole d'électrons a une charge  $Q = -e.N_A = -96485.31 \text{ C.mol}^{-1}$

Le Faraday = charge par mole. 1 F = +96485.31 C.mol<sup>-1</sup>

## 2.3 Les nucléons

Le proton  $p$  découvert par E. Goldstein en 1896.

charge du proton	$q = +e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
masse du proton	$m_p = 1.67262 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1836 m_e$

Le neutron  $n$  découvert par J. Chadwick en 1932

charge du neutron	nulle
masse du neutron	$m_n = 1.67493 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

### Masses d'un atome d'hydrogène

$$m = m_n + m_e = 9.1 \cdot 10^{-31} + 1.7 \cdot 10^{-27} \simeq m_n$$

99,97 % de la masse d'un atome correspond à son noyau.

Le volume d'un atome est défini comme le volume dans lequel on trouve ses électrons.

Le volume du noyau est un million de milliard de fois plus petit que celui d'un atome, le volume d'un atome est donc constitué de 99.99999999999999% de vide.

## 2.4 Masse des noyaux, défaut de masse

La masse des noyaux est inférieure à la somme des masses des  $Z$  protons et des  $(A - Z)$  neutrons le composant.

$\Delta_m = m_{noyau} - (Z.m_p + (A - Z).m_n)$  : défaut de masse

Ce défaut de masse correspond à une énergie  $E = \Delta_m.c^2$ , l'énergie de cohésion du noyau.

1 noyau =  $A$  nucléons  $\longrightarrow E/A$  est l'énergie moyenne de liaison par nucléon  
1 eV : énergie acquise par un électron soumis à une ddp de 1V sur 1m : 1 eV =  $1.6 \cdot 10^{-19}$  J

$c$  vitesse de la lumière,  $c = 2.997925 \cdot 10^8 \simeq 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Une masse de  $1.66056 \cdot 10^{-27}$  kg (1u) correspond à une énergie

$$\frac{1.66056 \cdot 10^{-27} \times c^2}{1.6 \cdot 10^{-19}} \simeq 931.5 \text{ MeV}$$

Un nucléon représente une source énorme d'énergie !

## 2.5 Zoologie des particules

La physique des particules définit les particules formant la matière comme des fermions :

- les leptons sensibles aux interactions électromagnétique et faible
  - électrons  $q = -e$ ,  $m = m_e$
  - neutrinos  $q = 0$ ,  $m \simeq 0$
- les quarks constituants les nucléons du noyau sensibles aux interactions électromagnétique, faible et forte. Un nucléon est constitué de 3 quarks.
  - quark down :  $q = -1/3e$
  - quark up :  $q = 2/3e$

Pour chaque particule existe aussi une anti-particule : anti-quarks, anti-neutrino...

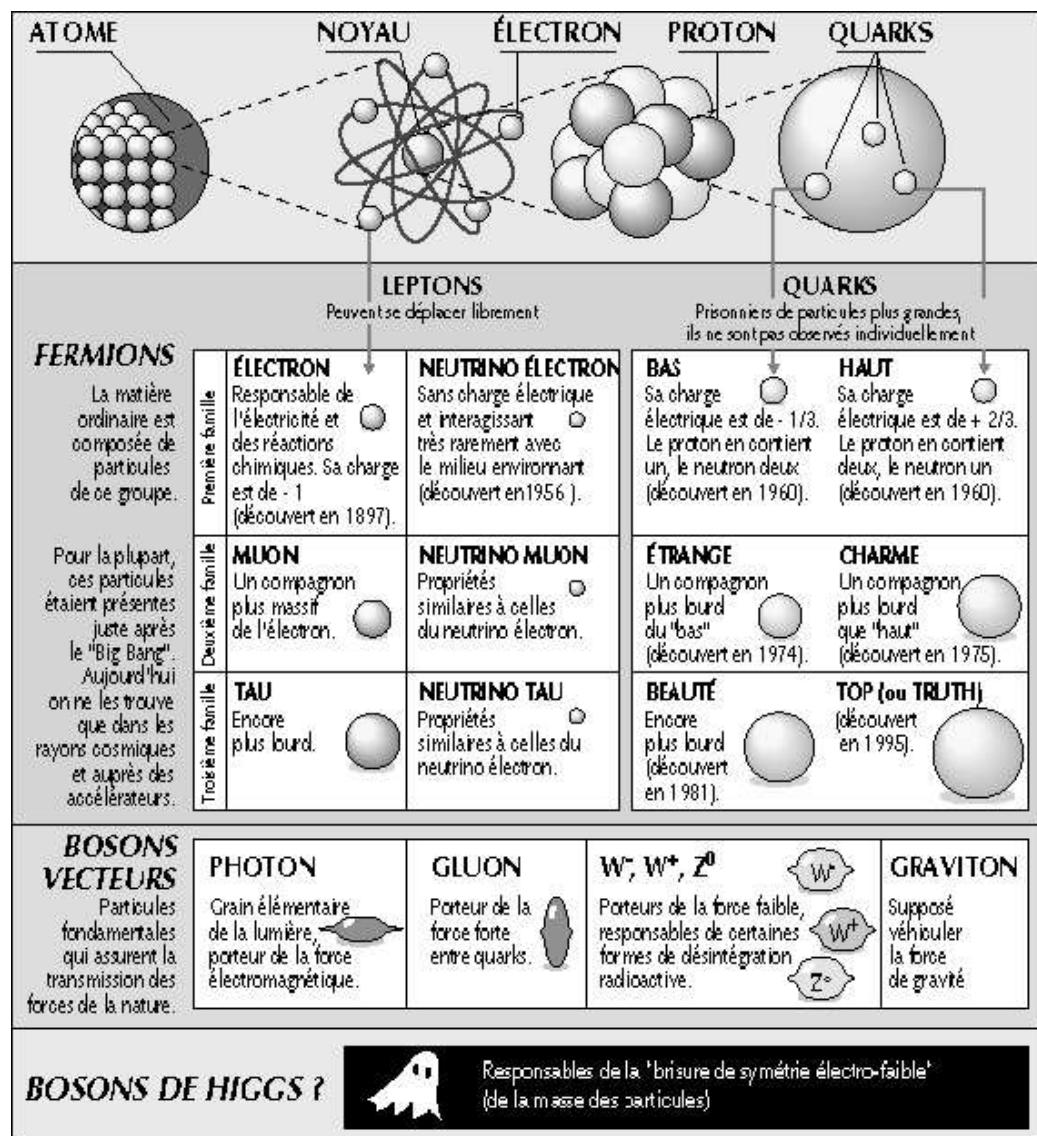


FIG. 2.3 – Les différentes particules connues ou hypothétiques. (Source : IN2P3)

## Deuxième partie

# Radioactivité

## Chapitre 3

# Introduction historique



FIG. 3.1 – Une plaque photographique impressionnée par les "rayons uraniques" de Henry Becquerel

Henri Becquerel a découvert la radioactivité en 1896 : il avait rangé un composé d'uranium dans un tiroir sur des plaques photos qui ont été impressionnées. Il montre que cette faculté d'émettre des rayons est une propriété intrinsèque de l'élément uranium. Il les appelle *rayons uraniques*.

Marie Skłodowska Curie, en 1898 découvrit que certains minéraux d'uranium émettaient plus de rayonnements que l'uranium lui-même. En juillet 1898, aidée de son mari, elle découvre le polonium et, en décembre de la même année, le radium. Marie Curie montre que les noyaux de tous ces éléments émettent des particules énergétiques et un rayonnement a appelé **radioactivité**. La radioactivité n'est pas spécifique à l'uranium, c'est une propriété des atomes.

Prix Nobel de physique en 1903 pour H. Becquerel, P. et M. Curie

## Chapitre 4

# Processus Radioactifs

Noyau : protons + neutrons = nucléons

Isotopes : mêmes nombres de protons, nombres de neutrons différents

Les isotopes dont la structure change spontanément et qui émettent un rayonnement sont dits **radioactifs** : le noyau est instable.

Tous les noyaux pour lesquels  $Z \geq 84$  sont radioactifs, tous les éléments plus légers possèdent des isotopes radioactifs.

Changements subis par les noyaux radioactifs = réactions nucléaires  $\neq$  réactions chimiques

- isotopes : propriétés chimiques identiques, réactions nucléaires  $\neq$
- réaction nucléaire conduit souvent à la formation de nouveaux éléments
- échanges d'énergies beaucoup plus importants dans une réaction nucléaire

*exemple :*

réaction chimique : combustion de 1g de  $CH_4$  fournit 52 kJ d'énergie sous forme de chaleur

réaction nucléaire de 1g de  $^{235}U$  fournit  $8 \cdot 10^7$  kJ...

### 4.1 Rayonnement nucléaire

E. Rutherford a identifié 3 “sortes” de radioactivité : rayonnement  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$

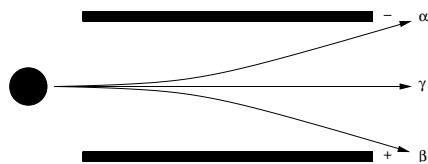


FIG. 4.1 – Influence d'un champ électrique sur la trajectoire des particules radioactives

- particule  $\alpha$  : noyau  $^{4}_2He^{2+}$  notation :  $^{4}_2\alpha$  ou  $\alpha$
- particule  $\beta$  : électron rapide notation :  $^{0}_{-1}e$  ou  $\beta^-$
- rayonnement  $\gamma$  : rayonnement électromagnétique de très haute énergie, photon

rayonnement  $\alpha$  caractéristique des éléments lourds  
 rayonnement  $\beta$  caractéristique des éléments légers  
 ces rayonnements sont généralement accompagnés par un rayonnement  $\gamma$

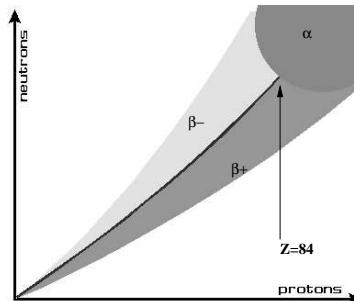
Type	Commentaires	Particule	Symbole
$\alpha$	non pénétrant mais dommageable	noyau d'hélium	${}^4_2\alpha$
$\beta$	modérément pénétrant	électron	${}^0_{-1}\beta$
$\gamma$	très pénétrant	photon	$\gamma$
$\beta^+$	modérément pénétrant	positron	${}^0_1\beta$
$p$	pénétration modérée	proton	${}^1_1p$
$n$	très pénétrant	neutron	${}^1_0n$

## 4.2 Désintégration et capture nucléaire

Le terme Radioactivité englobe de nombreux processus de réactions nucléaires

désintégration $\alpha$	${}^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^4_2He$
désintégration $\beta^-$	${}^0_0n \rightarrow {}^1_1p + {}^0_{-1}e + {}^0_0\nu$
désintégration $\beta^+$	${}^1_1p \rightarrow {}^0_0n + {}^0_{+1}e + {}^0_0\nu$
capture d'un électron	${}^1_1p + {}^0_{-1}e \rightarrow {}^1_0n$
émission d'un proton	${}^{57}_{30}Zn \rightarrow {}^{56}_{29}Cu + {}^1_1p$
émission d'un neutron	${}^{91}_{34}Se \rightarrow {}^{90}_{34}Se + {}^1_0n$
émission gamma	Noyau instable $\rightarrow$ Noyau fille "excité" + $\alpha, \beta$ Noyau fille "excité" $\rightarrow$ Noyau fille + $\gamma$

## 4.3 Stabilité nucléaire



Les noyaux stables sont situés sur la bande de stabilité (trait noir)  
 Au dessus de la bande de stabilité : émission  $\beta^-$  probable  
 Au dessous de la bande de stabilité : émission  $\beta^+$  probable  
 Tout les noyaux pour lesquels  $Z \geq 84$  sont radioactifs.  
 Émission  $\alpha$

## Chapitre 5

# Les effets des rayonnements

Rayonnement nucléaire = **rayonnement ionisant** : il est assez énergétique pour arracher les électrons des atomes → dommage aux tissus vivants

Rayonnement	Pénétration	Protection
$\alpha$	1	papier, peau
$\beta$	100	3mm d'aluminium
$\gamma$	100000	béton, plomb

Particules  $\alpha$  : peu pénétrantes, stoppées par la peau, très dangereuses en cas d'ingestion

Rayonnement  $\beta$  : plus pénétrant (1cm dans la chair), stoppés par interactions avec les noyaux

Rayonnement  $\gamma$  : très pénétrant (traverse le corps humain)

**Tous ces rayonnements provoquent des cancers, le plus dangereux :**

$\alpha$

## Chapitre 6

# Mesure de la radioactivité

On utilise la propriété d'ionisation du rayonnement nucléaire

- plaque photo (Becquerel) : toujours utilisé pour les films dosimètres
- compteur Geiger : ionisation d'un gaz à basse pression
- compteur à scintillations : certains matériaux (ZnS) émettent un éclair de lumière quand ils sont exposés au rayonnement

Ces compteurs permettent de mesurer **l'activité d'une source**

**activité = nombre de désintégrations.s<sup>-1</sup>**

unité : le Becquerel, Bq. 1 Bq = 1 désintégration.s<sup>-1</sup>

autre unité : le Curie, Ci. 1 Ci=3.7.10<sup>10</sup> Bq

## Chapitre 7

# La loi de désintégration radioactive

Mécanisme : Noyau parent  $\longrightarrow$  noyau fille + rayonnement  
(analogie à une réaction chimique : vitesse de réaction d'ordre 1)

---

vitesse de réaction pour un nombre de noyaux  $N$  :

Activité = vitesse de désintégration =  $k.N$

–  $k$  : constante de désintégration ( $s^{-1}$ ,  $an^{-1}$ ...)

---

Nombre de noyaux radioactifs à un instant  $t$  :

$$N = N_0 \exp(-k.t)$$

- à  $t=0$  :  $N_0$  noyaux
  - à  $t$  :  $N$  noyaux
- 

A partir de cette loi on peut déterminer l'évolution du nombre de noyaux radioactifs dans un échantillon en fonction du temps. Application : la datation.

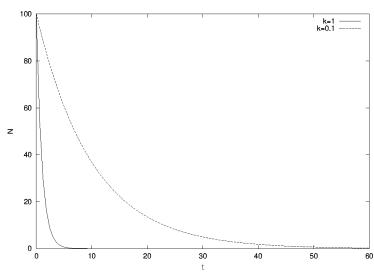
### 7.1 Période radioactive, demi-vie

On caractérise généralement un élément radioactif par sa **période ou temps de demi-vie** : le temps  $t$  pour lequel  $N = N_0/2$ .

$$N = N_0 \exp(-k_{t1/2}) = \frac{N_0}{2}$$

$$\exp(-k_{t1/2}) = \frac{1}{2} \Leftrightarrow -k \cdot t_{1/2} = \ln \frac{1}{2} = -\ln 2$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \simeq \frac{0.69}{k} \Leftrightarrow k = \frac{0.69}{t_{1/2}}$$



## Chapitre 8

# Radionucléides naturels

Radioéléments avec filiation : le noyau subit plusieurs désintégrations qui aboutissent à un élément stable. On parle de **série radioactive**. Par exemple  $^{238}U$  subit 14 désintégrations pour aboutir à  $^{206}Pb$ .

Radioéléments sans filiations : participent à la radioactivité naturelle sans produire de série radioactive. Par exemple  $^{14}C$  est un émetteur  $\beta^-$ .

Élément	Période	Élément	Période
$^{238}U$	$1.39 \cdot 10^{10}$ ans	$^{14}C$	5568 ans
$^{137}Cs$	33 ans	$^{131}I$	8 jours
$^{39}Cl$	1h	$^{15}O$	120 s

### Carbone-14

$$t_{1/2} = 5568 \text{ ans}, \Rightarrow k = 0.69/t_{1/2} = 1.245 \cdot 10^{-4} \text{ ans}^{-1}$$

$N_0 = 100$  au bout de combien de temps  $N = 1$  ?

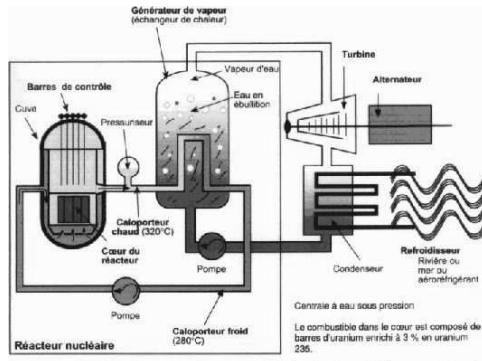
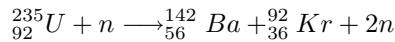
$$N/N_0 = 1/100 = \exp(-k \cdot t) \Rightarrow t = \ln 100/k \simeq 36990 \text{ ans...}$$

# Chapitre 9

## L'énergie nucléaire

### 9.1 Fission

Fission nucléaire : rupture d'un noyau en au moins deux noyaux plus légers. Le défaut de masse correspondant est converti en énergie.

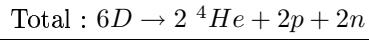
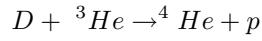
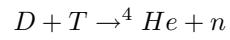
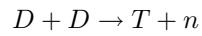
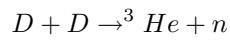


Fission de 1 g de  $^{235}U$  = dégagement d'énergie de  $7.5 \cdot 10^{10}$  J.  
un noyau d'uranium 235 fissionne s'il est heurté par un neutron il émet alors 2 neutrons → réaction en chaîne  
réaction contrôlée par un modérateur qui ralentit les neutrons (eau, graphite)  
+ barres contrôles insérées entre les barres de combustibles absorbant les neutrons ( $B$ ,  $Cd$ )  
Réaction non contrôlée : arme nucléaire

### 9.2 Fusion

Les réacteurs à fission génèrent des déchets radioactifs à longue durée de vie... La fusion de noyaux d'H n'en produit pas. On utilise les isotopes lourds de l'H, plus faciles à fusionner : le deutérium  $^2H$  et le tritium  $^3H$ .

(Réaction de fusion)



Il faut de grandes énergies cinétiques pour fusionner ces noyaux : température de plusieurs millions de degrés. Ce type de réaction intervient dans le cœur des étoiles, il consomme des éléments légers et produits des éléments plus lourds.

Projet de réacteur : Tokamak où un gaz ionisé est porté à très haute température pour produire une réaction de fusion.

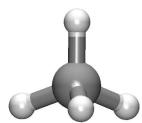
## Troisième partie

# Les molécules

# Chapitre 10

## Concept d'hybridation : le méthane

Le concept de liaison introduit précédemment ne permet pas d'expliquer les liaisons dans des molécules comme le méthane  $CH_4$  comprenant 4 liaisons  $C-H$  formant des angles de  $109^\circ 28'$ .



$C : [He]2s^22p_x^12p_y^1 \rightarrow 2$  valences,  $CH_4$  ?  
promotion d'un électron  $2s \rightarrow 2p$  (excitation)

$C : [He]2s^12p_x^12p_y^12p_z^1 \rightarrow 4$  valences  
la géométrie n'est toujours pas expliquée (orbitales  $p$  font des angles de 90 degrés)

### 10.1 Hybridation

L'hybridation consiste à réaliser des combinaisons linéaires d'orbitales ayant le même nombre quantique  $n$ , mais des nombres  $l$  et  $m$  différents → **orbitales hybrides**.

Hypothèse de base : approximation hydrogénoidé

- un atome quelconque possède des orbitales du même type que l'atome d'hydrogène
- un électron donné occupe une orbitale particulière, et a donc une énergie donnée

Dans cette approximation les électrons sont localisés.

orbitale  $2s : n = 2 l = 0 m = 0$

orbitale  $2p : n = 2 l = 1 m = -1, 0, 1$

combinaison OA  $2s$  et  $2p_x, 2p_y, 2p_z \rightarrow 4$  OH  $sp^3$

combinaison OA  $2s$  et  $2p_x, 2p_y \rightarrow 3$  OH  $sp^2$

combinaison OA  $2s$  et  $2p_y \rightarrow 2$  OH  $sp$

Obtention de nouveaux jeux d'orbitales permettant de rendre compte de la structure géométrique des liaisons des atomes ayant plusieurs électrons de valence.

## 10.2 Concept d'hybridation : le méthane

Le concept de liaison introduit précédemment ne permet pas d'expliquer les liaisons dans des molécules comme le méthane  $CH_4$  comprenant 4 liaisons  $C-H$  formant des angles de  $109^{\circ}28'$ .



$C : [He]2s^22p_x^12p_y^1 \rightarrow 2$  valences,  $CH_4$ ?  
promotion d'un électron  $2s \rightarrow 2p$  (excitation)

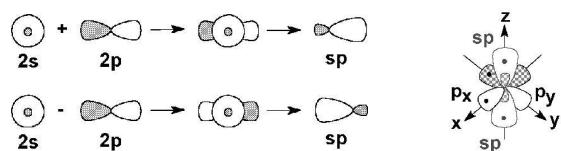
$C : [He]2s^12p_x^12p_y^12p_z^1 \rightarrow 4$  valences  
la géométrie n'est toujours pas expliquée (orbitales  $p$  font des angles de 90 degrés)

Modification de la description : formation de **4 orbitales hybrides  $sp^3$**  combinaisons linéaires de l'orbitale  $2s$  et des 3 orbitales  $2p$ . Ces 4 orbitales sont identiques et sont dirigées vers les sommets d'un tétraèdre.

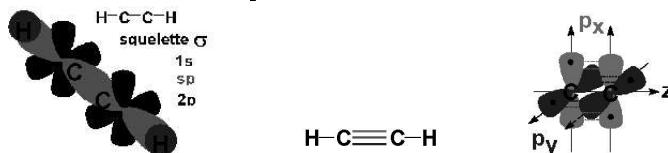
Promotion d'un électron : coût en énergie compensé par la stabilité de la molécule formée.

## 10.3 Hybridation $sp$

Combinaison linéaire des OA  $s$  et  $p_z$  forment 2 OH  $sp$  faisant un angle de  $180^{\circ}$ .

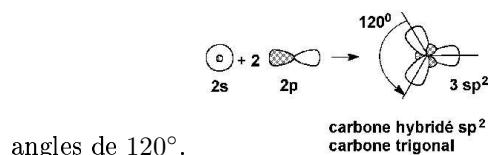


OA  $p_x$  et  $p_y$  restent inchangées, orthogonales entre elles et aux OH  $sp$ . Leur recouvrements latéraux peuvent former des liaisons  $\pi$  et  $\pi^*$ .



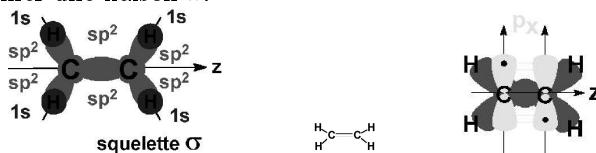
## 10.4 hybridation $sp^2$

Combinaison linéaire des OA  $s$ ,  $p_x$  et  $p_y$  forment 3 OH  $sp^2$  formant des



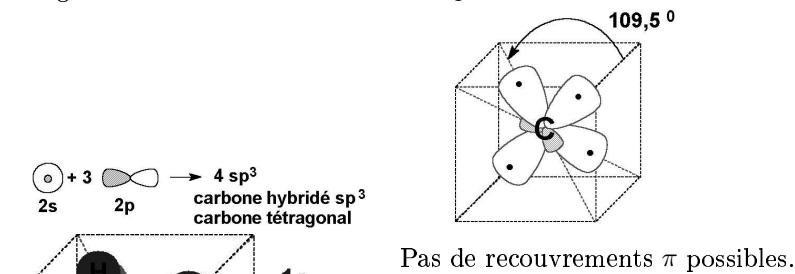
angles de  $120^{\circ}$ .

OA  $p_z$  reste inchangée, orthogonale aux 3 OH  $sp^2$ . Elle est disponible pour former une liaison  $\pi$ .



## 10.5 Hybridation $sp^3$

Combinaison linéaire des orbitales  $2s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  forme 4 OH  $sp^3$  formant des angles de  $109^{\circ}28'$  dans le cas de  $CH_4$ .



Pas de recouvrements  $\pi$  possibles.

## 10.6 Hybrides comprenant des orbitales $d$

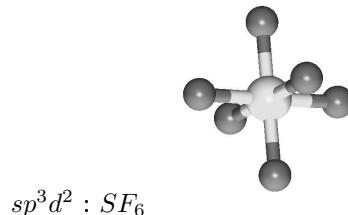
**Hybridation  $sp^3d$**  : Combinaison linéaire des 4 OA  $s, p_x, p_y, p_z$  et d'une OA  $d$  forme 5 OA  $sp^3d$  non équivalentes.

3 OH sont coplanaires et forment des angles de  $120^{\circ}$  dans le plan  $xoy$  et perpendiculaires à  $z'z$ .

2 OH sont dirigées suivant l'axe  $z'z$  et forment un angle de  $180^{\circ}$ .

**Hybridation  $sp^3d^2$**  : Combinaison linéaire des 4 OA  $s, p_x, p_y, p_z$  et de 2 OA  $d$  forme 6 OA  $sp^3d^2$  non équivalentes.

Les 6 OH sont dirigées suivant les 6 sommets d'un octaèdre.



## 10.7 Récapitulatif

Hybridation	Nombre d'OA	Nombre d'OH	Géométrie	Exemple
$sp$	2	2	linéaire	$C_2H_2$
$sp^2$	3	3	triangulaire plane	$C_2H_4$
$sp^3$	4	4	tétrédrique	$CH_4$
$sp^3d$	5	5	bipyramide trigonale	$PCl_5$
$sp^3d^2$	6	6	octaédrique	$SF_6$

Caractéristiques des OH :

- elles ont la même forme
- elles sont réparties symétriquement dans l'espace
- elles correspondent à des densités d'électrons bien déterminées
- elles indiquent les directions dans lesquelles le système aura tendance à former des liaisons

# Chapitre 11

## Le modèle VSEPR

VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion = répulsion entre les paires électroniques de valence

permet de prévoir rapidement la géométrie des molécules simples

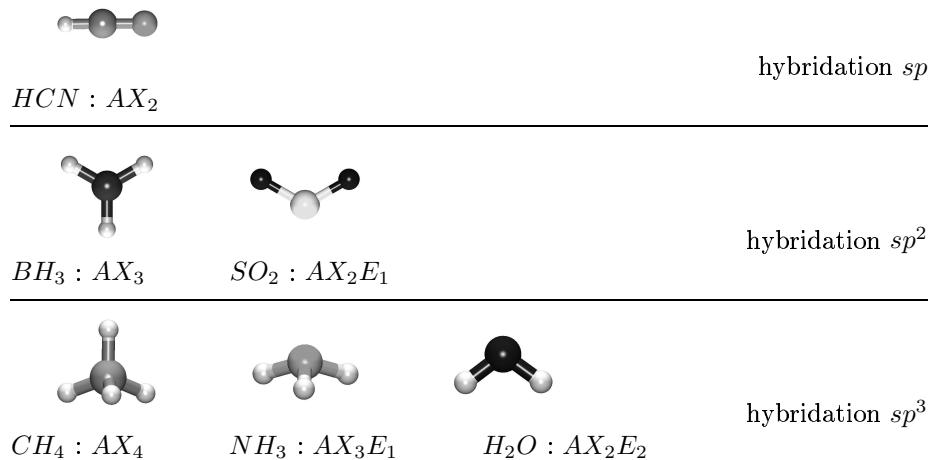
Soit une molécule  $AX_nE_{n'}$

- $A$  : atome central
- $X$  : ligand(s)
- $n$  : doublets liants
- $n'$  : doublets non liants
- $p = n + n'$  : nombre total de doublets

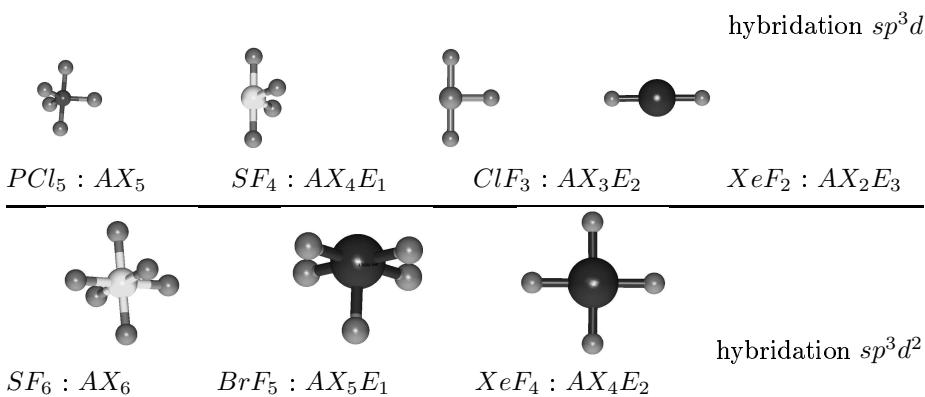
Principe : les  $p$  paires d'électrons vont se disposer autour de  $A$  afin de minimiser leur énergie de répulsion

pour des valeurs de  $n$  et  $n'$ , on définit un type  $AX_nE_{n'}$  et une géométrie

### 11.1 Hybridations $sp$ , $sp^2$ , $sp^3$



## 11.2 Hybridations $sp^3d$ , $sp^3d^2$



## 11.3 Modèle VSEPR : méthode

Dans le cadre de ce modèle, prévoir une géométrie revient à trouver  $n$  et  $n'$  pour une molécule du type  $AX_nE_{n'}$ . Soit :

- $n_e$  le nombre d'électrons de la couche externe de  $A$
- $n$  le nombre de doublets liants

alors

$$n' = \frac{1}{2}(n_e - n)$$

### Exemples

$H_2O : [O] = 1s^22s^22p^4$ ,  $n_e = 6$ ,  $n = 2$ ,  $n' = 1/2(6 - 2) = 2 \rightarrow AX_2E_2$  forme en V

$NH_3 : [N] = 1s^22s^22p^3$ ,  $n_e = 5$ ,  $n = 3$ ,  $n' = 1/2(5 - 3) = 1 \rightarrow AX_3E_1$  pyramide trigonale

$XeF_2 : [Xe] = [Kr]4d^105s^25p^6$ ,  $n_e = 8$ ,  $n = 2$ ,  $n' = 1/2(8 - 2) = 3 \rightarrow AX_2E_3$  linéaire

$BrF_5 : [Br] = [Ar]3d^104s^24p^5$ ,  $n_e = 7$ ,  $n = 5$ ,  $n' = 1/2(7 - 5) = 1 \rightarrow AX_5E_1$  pyramide à base carrée

Attention!!! : cette méthode *empirique* ne fonctionne pas dans le cas de liaisons doubles ou triples... Dans ces cas, il faut revenir aux notations de Lewis.

## 11.4 Déformations dues aux doublets libres

Un doublet non liant occupe plus d'espace dans la couche de valence qu'un doublet liant. Conséquence : *diminution de l'angle de liaison*.

(*Exemple : géométrie tétraédrique*)

		
$CH_4 : AX_4$ pas de doublets non-liants	$NH_3 : AX_3E_1$ 1 doublet non liant	$H_2O : AX_2E_2$ 2 doublets non liants
$\theta = 109.5^\circ$	$\theta = 107^\circ$	$\theta = 104.5^\circ$

Position des doublets non liants :

- minimisation des interactions doublets non-liants / liants
- maximisation de la distance entre doublets non-liants

## 11.5 Déformations dues à l'électronégativité

Le volume d'un doublet liant diminue quand l'électronégativité des ligands augmente. Conséquence : *diminution de l'angle de liaison*.

(*Exemple : géométrie tétraédrique*)

	
$NH_3 : AX_3E_1$ 1 doublet non liant	$NF_3 : AX_3E_1$ 1 doublets non liant
$\chi_H = 2.2$	$\chi_F = 4.1$
$\theta = 107^\circ$	$\theta = 103.2^\circ$

Position des ligands les plus électronégatifs : dans une géométrie bipyramide triangulaire, ils seront préférentiellement en position équatoriales.

## 11.6 Récapitulatif

$n$	$n'$	$p$	Type	Géométrie	Forme	Hybridation
2	0	2	$AX_2$	linéaire	linéaire	$sp$
3	0	3	$AX_3$	triangle équilatéral	triangle équilatéral	$sp^2$
2	1	3	$AX_2E_1$	triangle équilatéral	forme en V	$sp^2$
4	0	4	$AX_4$	tétraèdre	tétraèdre	$sp^3$
3	1	4	$AX_3E_1$	tétraèdre	pyramide trigonale	$sp^3$
2	2	4	$AX_2E_2$	tétraèdre	forme en V	$sp^3$
5	0	5	$AX_5$	bipyramide trigonale	bipyramide trigonale	$sp^3d$
4	1	5	$AX_4E_1$	bipyramide trigonale	chevalet	$sp^3d$
3	2	5	$AX_3E_2$	bipyramide trigonale	forme en T	$sp^3d$
2	3	5	$AX_2E_3$	bipyramide trigonale	linéaire	$sp^3d$
6	0	6	$AX_6$	octaèdre	octaèdre	$sp^3d^2$
5	1	6	$AX_5E_1$	octaèdre	pyramide à base carrée	$sp^3d^2$
4	2	6	$AX_4E_2$	octaèdre	carré	$sp^3d^2$

## Chapitre 12

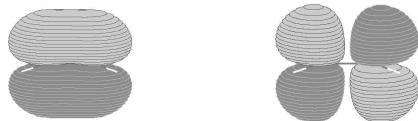
### Liaisons $\pi$

Exemple : l'éthylène  $CH_2 = CH_2$

Les 2 atomes de carbones sont hybridés  $sp^2$ . 1 OH forme une liaison  $\sigma$   $C - C$ , les 2 autres OH forment les liaisons  $\sigma$   $C - H$ .



Les orbitales  $p_z$  non hybridées se recouvrent pour former des orbitales  $\pi$   $C - C$ .



#### 12.1 Liaisons $\pi$ délocalisées : $SO_2$

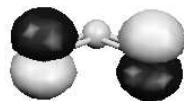
Cas d'une molécule avec liaisons multiples. Notations de Lewis :  $S$  et  $O$  ont 6 électrons de valence. Mésomères :  $\underline{O} = \overline{S} - \overline{O} \leftrightarrow \overline{O} - \overline{S} = \underline{O}$

VSEPR :  $AX_2E \rightarrow$  forme triangulaire plane, hybridation  $sp^2$

Les deux liaisons  $S - O$  sont en fait équivalentes, et sont formées à partir de la même orbitale  $p$  du soufre.

→ formation d'une liaison  $\pi$  délocalisée sur les 3 atomes.





doublets libres



liaison  $\pi$



doublets libres

## 12.2 Liaisons $\pi$ conjuguées : le benzène

Molécule de benzène : 6 carbones hybridés  $sp^2$ , formation de 3 liaisons  $C = C$ . Formes de Kekulé : 2 mésomères identiques.



En fait, toutes les liaisons sont équivalentes, formation d'un système  $\pi$  conjugué  $\rightarrow$  système  $\pi$  délocalisé sur toute la molécule.



## Chapitre 13

# Forces et faiblesses des différents modèles

### 13.1 Modèle VSEPR de Gillespie

#### Avantages

- détermination rapide de la géométrie d'une molécule
- explication des angles de liaison
- méthode simple (sans calculs)

#### Inconvénients

- application difficile aux molécules organiques
- localisation des électrons
- aucun renseignement sur les propriétés des molécules

### 13.2 Théorie de l'hybridation

#### Avantages

- succès important en chimie organique
- interprétation de molécules complexes
- basée sur la mécanique quantique

#### Inconvénients

- Approximation hydrogénioïde
- localisation des électrons
- aucune réalité physique

### 13.3 Théorie des orbitales moléculaires

#### Avantages

- basée sur la mécanique quantique
- renseignements précis sur
  - la géométrie des molécules
  - l'énergie d'une molécule
  - les charges portées par les atomes
  - les longueurs de liaison

– ...

#### Inconvénients

– méthode lourde nécessitant des ordinateurs et des temps de calculs longs.

*Cette théorie nous indique que la liaison chimique est unique, contrairement aux anciennes théories (liaison covalente, mésomérie) qui n'ont aucun fondements théoriques.*

**Une description satisfaisante des propriétés des molécules passe par l'utilisation de la mécanique quantique.**

## Chapitre 14

# Bibliographie

- **structure de la matière**
  - <http://marwww.in2p3.fr/voyage>
- **radioactivité**
  - <http://www.ccr.jussieu.fr/radioactivite/> (centenaire de la radioactivité)
  - R.B. Leighton, *Principles of modern physic*, ed. Mac Graw-Hill, 1959
- **mécanique quantique**
  - C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique* (2 tomes), ed. Hermann, 1977
- **chimie générale et physique**
  - R. Didier, *Chimie générale*, ed TEC&DOC Lavoisier, 1997
- **chimie organique**
  - N.L. Allinger *et al*, *Chimie organique* (3 tomes), ed. Mc Graw-Hill, 1990
  -