

Chapitre 1

Chimie organique

FICHE 1 - Atomistique

1.1 L'atome

STRUCTURE DE LA MATIÈRE				
Caractéristiques	Particules	Nombre	Charge	Masse
Atomes				
Noyau A_ZX	Nucléons =	A		
	Protons	Z	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_p \simeq 1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
	+			
	Neutrons	A-Z	Nulle	$m_n \simeq 1,6745 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Cortège électronique	Électrons	Z	$-e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_e \simeq 0,91 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$

Définitions

1. Le nombre **Z** de protons est le **numéro atomique**.
2. Le nombre de nucléons est le **nombre de masse** (et donc le nombre de neutrons est $N = A - Z$).
3. Le couple (Z,A) est appelé **nucléide**. On distingue :
 - les **isotopes**, nucléides de même Z mais de A différents, représentant le même **élément chimique**
 - les **isobares**, nucléides de même A et de Z différents
 - les **isotones**, nucléides de même N
 - les **isomères**, nucléides de mêmes A et Z, mais qui diffèrent par leur énergie (états métastables).
4. **La mole** : C'est le nombre N_A d'atomes de carbone ${}^{12}_6C$ contenus dans 12 g de cet élément. $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est le **nombre d'Avogadro**.

Remarque : il y a environ N_A moles d'atomes d'hydrogène (ou de nucléons) dans 1g d'hydrogène.

5. Unité de masse atomique = 1/12 de la masse d'un atome de $^{12}_6C$:

$$1 \text{ u.m.a} \simeq 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg.}$$

1.2 Le photon

ÉCHANGES LUMIÈRE-ATOME				
Niveaux d'énergie de l'atome				
	Hydrogène	Hydrogénoïdes	Atomes lourds	Commentaires
Niveaux d'énergie	$E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ (eV)}$	$E_n = \frac{-13,6 \cdot Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$	$E_n = \frac{-13,6 \cdot (Z - \sigma)^2}{n^2} \text{ (eV)}$ (σ = coefficient de Slater)	Formule atomes lourds peu utilisée en PACES
Excitation - Désexcitation de l'atome d'hydrogène				
Excitation par absorption de lumière	Absorption d'un photon d'énergie E	avec $E = h\nu$ $E = E_n - E_p$ $E = 13,6 \cdot [\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}]$	Permet de passer du niveau p au niveau n ($p < n$)	Le photon doit avoir exactement la bonne énergie $E_n - E_p$ (spectres d'absorption)
	Désexcitation avec émission de lumière	Émission d'un photon d'énergie E	avec $E = h\nu$ $E = E_n - E_p$ $E = 13,6 \cdot [\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}]$	Accompagne la retombée du niveau n ($n > p$) au niveau p Photons émis caractéristiques des niveaux d'énergie (spectres d'émission)

Formule de Duane Hunt

L'énergie d'un photon est donc donnée par

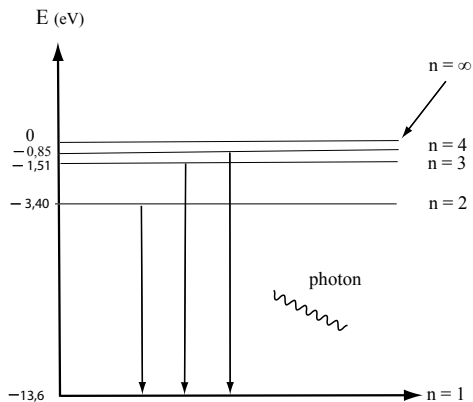
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

où λ est la longueur d'onde du photon d'énergie E. Si on exprime les énergies en eV et les longueurs en nm, on a la formule (très utilisée) de Duane-Hunt :

$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

L'énergie du niveau fondamental est égale à $E_1 = \frac{-13,6}{1^2} = -13,6 \text{ eV}$

FIGURE 1.1 – Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène



Des calculs numériques simples donnent les valeurs suivantes des **états excités**

$$E_2 = -3,40 \text{ eV} \quad E_3 = -1,51 \text{ eV} \quad E_4 = -0,850 \text{ eV} \dots$$

et finalement

$$E_\infty = 0$$

Chaque niveau (correspondant à une valeur donnée de n) a une **énergie négative** : on dit que ces niveaux correspondent à des **états liés**. Les états d'énergie positive ou nulle correspondent à un **électron libre** : l'atome est alors dit **ionisé**.

1.3 Cas particuliers de spectres d'émission

Dès qu'un atome est excité, il se désexcite quasi-instantanément (moins de 10^{-9} s) vers le niveau fondamental, en passant éventuellement par des niveaux intermédiaires (dans chaque formule, λ est **exprimé en nanomètres**). Les 3 points qui suivent fonderont l'atome d'hydrogène :

- **Série de Lyman** : elle correspond aux transitions électroniques vers le niveau $n=1$. Les radiations obtenues sont **ultraviolettes**. Elles sont calculables par la formule :

$$\frac{1}{\lambda} \simeq \frac{13,6}{1240} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \simeq 1,1 \cdot 10^{-2} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad p = 1 \quad n > 1 \quad (1.1)$$

- **Série de Balmer** : elle correspond aux transitions électroniques vers le niveau $p=2$. Les radiations obtenues sont **visibles**. Elles sont calculables par la formule :

$$\frac{1}{\lambda} \simeq 1,1 \cdot 10^{-2} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad p = 2 \quad n > 2 \quad (1.2)$$

- **Série de Paschen** : elle correspond aux transitions électroniques vers le niveau $p=3$. Les radiations obtenues sont **infrarouges**. Elles sont calculables par la formule :

LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE		
Définitions	Propriétés	Commentaires
Onde de Louis de Broglie	Toute particule de masse m et de vitesse v est une onde de longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} J.s$ est la constante de Planck.
Dualité onde-corpuscule	<ul style="list-style-type: none"> Toute onde lumineuse de longueur d'onde λ est une particule (photon) d'énergie $E = h\nu$ Toute particule de quantité de mouvement $p = mv$ est une onde de longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{p}$ 	
Postulats de la mécanique ondulatoire	<ul style="list-style-type: none"> L'état d'une particule est déterminé à tout instant t par une fonction $\psi(x,y,z,t)$ dite fonction d'onde ou orbitale La probabilité de présence de la particule dans le volume dV entourant le point $M(x,y,z)$ est donnée par $dP = \psi ^2 dV$ 	La fonction d'onde des états stationnaires est obtenue par l'équation de Schroedinger
LES NOMBRES QUANTIQUES		
Définitions	Propriétés	Commentaires
Nombre quantique principal	$n = 1,2,3,\dots$	Définit la couche
Nombre quantique secondaire	$l = 0,1,2,\dots,(n-1)$	Définit la sous-couche
Nombre quantique magnétique	$-l \leq m \leq +l$	Définit l'inclinaison
Nombre quantique de spin	$s = +\frac{1}{2}$ ou $s = -\frac{1}{2}$	

$$\frac{1}{\lambda} \simeq 1,1 \cdot 10^{-2} \left(\frac{1}{32} - \frac{1}{n^2} \right) \quad p = 3 \quad n > 3 \quad (1.3)$$

1.4 La mécanique ondulatoire

1.4.1 Les principaux résultats

Ils sont consignés dans le tableau ci-dessus.

1.4.2 Remarques

- La couche ($n=1$) est la couche K, ($n=2$) la couche L, ($n=3$) la couche M etc.

2. la sous-couche ($l=1$) est la sous-couche s (aucun rapport avec le spin), la sous-couche ($l=2$) la sous-couche p, la sous-couche ($l=3$) la sous-couche d, la sous-couche ($l=4$) la sous-couche f...
3. L'état d'un électron est défini par les 4 nombres quantiques n, l, m et s : n, l et m ne suffisent pas car 2 électrons de spins opposés peuvent cohabiter dans une orbitale (ou case quantique) $\psi(n, l, m)$.

1.4.3 Principe d'incertitude de Heisenberg

On ne peut connaître avec certitude la position **et** la vitesse d'une particule. Si Δp et Δx sont les incertitudes sur la quantité de mouvement p et la position x respectivement (cas d'un problème à une dimension x), on a le **principe d'incertitude** :

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar \quad \text{où} \quad \hbar = h/2\pi \quad (1.4)$$

1.4.4 Orbitale atomique

Le mot **orbitale** présente deux acceptions :

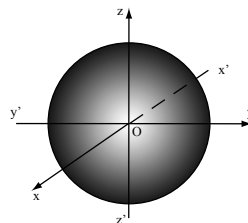
- 1- d'une part, c'est, comme nous l'avons vu, l'autre nom de la fonction d'onde.
- 2- d'autre part, c'est une zone de l'espace où l'électron a 95% de chances de se trouver. **L'orbitale a donc aussi un aspect géométrique.**

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, ces formes géométriques ont été calculées par l'équation de Schroedinger.

1.4.5 Les orbitales de l'atome d'hydrogène

Les orbitales s

FIGURE 1.2 – Les orbitales s



Dans la couche n , elles correspondent à la valeur $l=0$.

Dans ce cas, on a aussi $m=0$: dans chaque couche n , il n'y a donc qu'une seule orbitale s (on parlera éventuellement de l'orbitale ns , ou $\psi(n,0,0)$). Ces orbitales ont une forme géométrique sphérique.

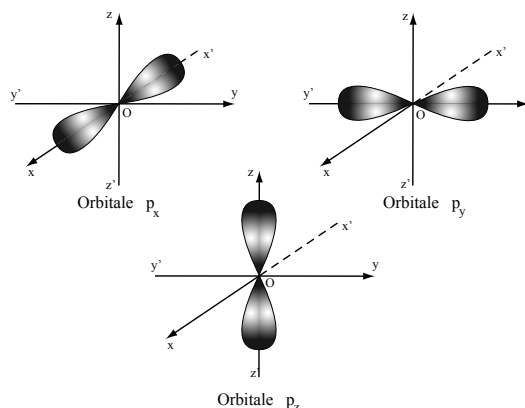


FIGURE 1.3 – Les orbitales p

Les orbitales p

Elles correspondent à la valeur $l=1$, ce qui impose que n soit au moins égal à 2. Dans ce cas, on a 3 orbitales correspondant aux valeurs de $m = -1, 0$ et 1.

Ces orbitales ont une forme bilobée. On les note np_x , np_y et np_z avec $n > 1$.

1.5 Le cortège électronique

Règles de remplissage.

1. **Principe d'exclusion de Pauli** : deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les 4 mêmes nombres quantiques. La conséquence est qu'une case quantique (une orbitale) peut accueillir 2 électrons à condition que leurs spins soient opposés (on dit aussi antiparallèles), ayant donc les valeurs $+1/2$ et $-1/2$.

Dans une couche donnée, il y a $2l+1$ cases quantiques correspondant au nombre quantique secondaire l . Les sous-couches l peuvent donc contenir jusqu'à $2(2l+1)$ électrons.

Deux électrons antiparallèles d'une même case quantique sont dits **appariés**. Si la case ne contient qu'un électron (de spin $+1/2$), cet électron est dit **célibataire**.

2. **Règle de Hund** : à l'intérieur d'une même sous-couche (correspondant à une valeur donnée de l), les électrons occupent le maximum de cases quantiques (ou orbitales) **avec des spins de mêmes sens (ou parallèles)**.
3. **Règle de Klechkowski** : le remplissage minimise l'énergie. Celle-ci augmente avec $(n+1)$, et pour deux valeurs identiques de $(n+1)$, avec n . Dans ces conditions, les cases vont se remplir en suivant l'ordre des flèches dessinées sur le tableau ci-dessous.

Cette règle implique que la couche la plus externe ne peut contenir plus de 8 électrons. Mais les couches internes peuvent en contenir plus (la couche n peut contenir jusqu'à $2n^2$ électrons).

FIGURE 1.4 – Remplissage électronique des cases quantiques du soufre

$n \backslash l$	$l=0$ (s)	$l=1$ Orbitales p	$l=2$ Orbitales d	$l=3$ Orbitales f
$n=1$ Couche K	$\uparrow\downarrow$			
$n=2$ Couche L	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		
$n=3$ Couche M	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$\square \square \square \square$	
$n=4$ etc.	\square	$\square \square \square$	$\square \square \square \square \square$	$\square \square \square \square \square \square$
$n=5$	\square	$\square \square \square$	$\square \square \square \square \square$	$\square \square \square \square \square \square$
$n=6$	\square	$\square \square \square$	$\square \square \square \square \square$	etc.
$n=7$ etc.	etc.	etc.		

1.5.1 Exemple 1 : atome de soufre ($Z = 16$)

La formule électronique

L'atome de soufre possède :

1. dans la couche 1 : 2 électrons dans la sous-couche s
2. dans la couche 2 : 2 électrons dans la sous-couche s et 6 électrons dans la sous-couche p.
3. dans la couche 3 : 2 électrons dans la sous-couche s et 4 électrons dans la sous-couche p.

Sa formule électronique est donc :

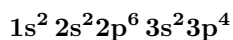
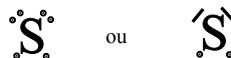
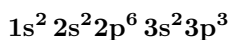


FIGURE 1.5 – Schéma de Lewis de l'atome de soufre



Exemple 2 : atome de phosphore ($Z = 15$)

1. À l'état fondamental :



2. À l'état excité :

