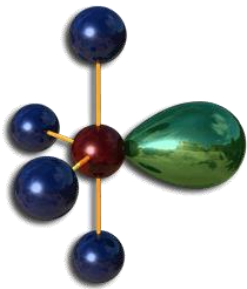
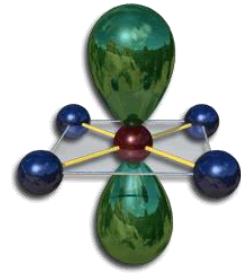

COURS

TRAVAUX DIRIGÉS

TRAVAUX PRATIQUES



CHIMIE



 Institut Villebon
Georges Charpak

2020-2021

Enseignants:

J. Roques (roques@ipno.in2p3.fr)

A. Özgümüş (ozgumus@ipno.in2p3.fr)

UE1 : Qu'est ce que la vie ?

Chimie : De l'atome à la Macromolécule du Vivant

➔ *J. Roques et A. Özgümüş*

- L'atome et les éléments chimiques

- Structure des macromolécules du vivant

- Les motifs constitutifs et leurs fonctions

⇒ *T. Boddaert*

UE1 : Qu'est ce que la Vie ?

Chapitre I

Quantification de l'énergie des systèmes hydrogéoïdes

Plan:

- I : Modèle ondulatoire de la lumière
 - II : Modèle corpusculaire de la lumière
 - III : Observations expérimentales: spectre d'émission de l'hydrogène
 - IV : Les modèles atomiques jusqu'au modèle de Bohr
 - V : Interprétation du spectre de l'atome d'hydrogène
 - VI : Les limites du modèle de Bohr
- } Dualité onde-corpuscule

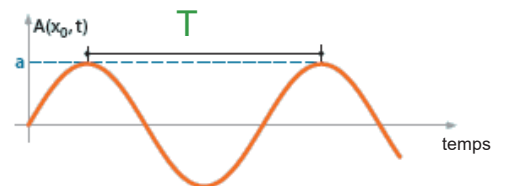
Modèle ondulatoire de la lumière

I. Modèle ondulatoire de la lumière

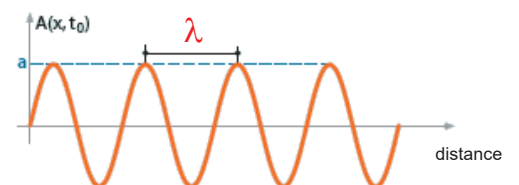
☀ Une onde électromagnétique, dont la lumière est un exemple, est une forme d'énergie. Elle est caractérisée par:

➤ Célérité (c) : vitesse de propagation de l'onde dans le vide ($\approx 3.10^8$ m/s)

➤ Période (T) : période temporelle (en s)



➤ Longueur d'onde (λ) : période spatiale (en m)



➤ Fréquence (ν) : nombre de périodes temporelles par seconde (en s^{-1})

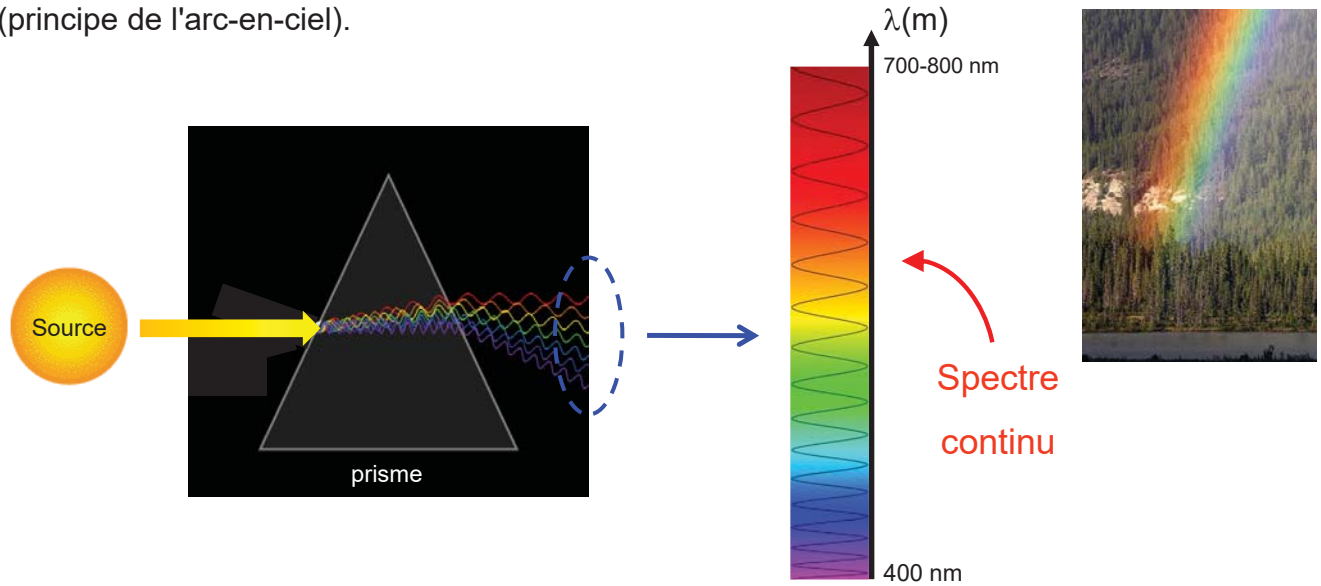
➤ Nombre d'onde (σ) : $= 1 / \lambda$ (en m^{-1})

Relation de correspondance : $\lambda = c.T = c / \nu$

I. Modèle ondulatoire de la lumière

☀ Spectre de la lumière visible

Le spectre électromagnétique est le résultat de la décomposition du rayonnement électromagnétique en fonction des longueurs d'onde le constituant. Ainsi, lorsque la lumière blanche passe à travers un prisme, elle se décompose en plusieurs couleurs la constituant (principe de l'arc-en-ciel).

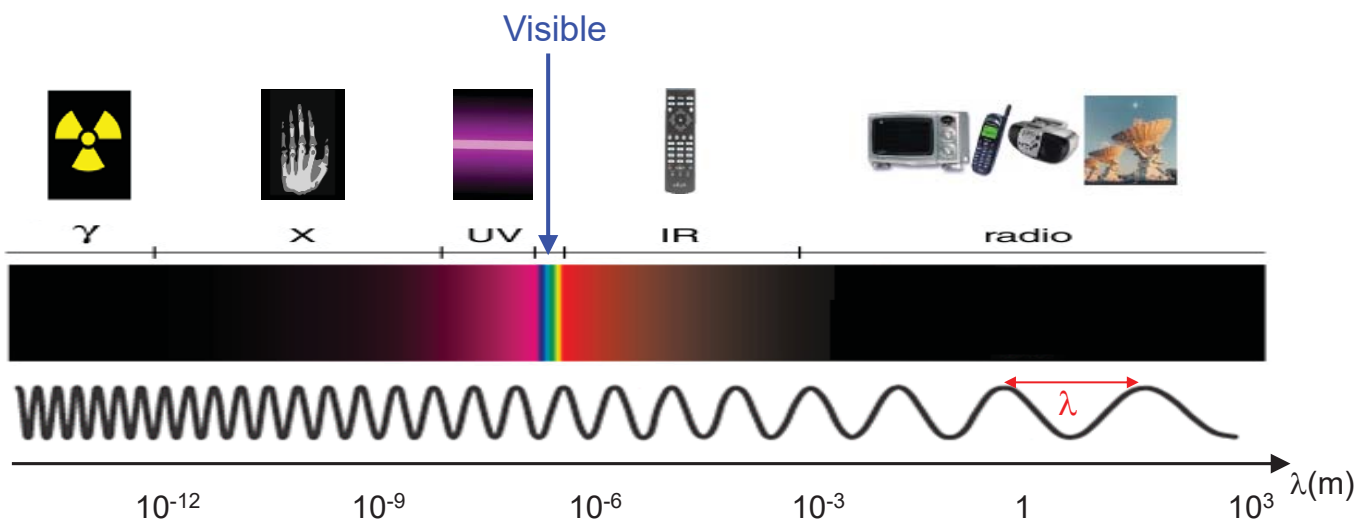


→ Une couleur est associée à une longueur d'onde

I. Modèle ondulatoire de la lumière

☀ Spectre électromagnétique complet

Si on applique cette division en longueurs d'onde à l'ensemble du rayonnement électromagnétique, on obtient le spectre électromagnétique complet : Les longueurs d'ondes vont du nanomètre à plusieurs milliers de kilomètres.

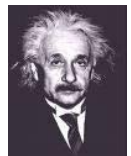


II

Modèle corpusculaire de la lumière

II. Modèle corpusculaire de la lumière

- ☀ Albert Einstein, en 1905, suggère qu'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν peut être considéré comme **un faisceau de particules indivisibles : les photons**.



Chaque photon transporte un quantum d'énergie $E_{ph} = h\nu$

- ☀ Propriétés du photon:

- ⊙ Le photon est une **particule élémentaire** (ou grain de lumière) relativiste associé à **une onde électromagnétique** de fréquence ν .

→ dualité onde-corpuscule

- ⊙ Masse nulle au repos.
- ⊙ Charge électrique nulle.
- ⊙ Il se déplace à la vitesse de la lumière: $c \approx 3 \cdot 10^8$ m/s.
- ⊙ Son énergie a pour expression:

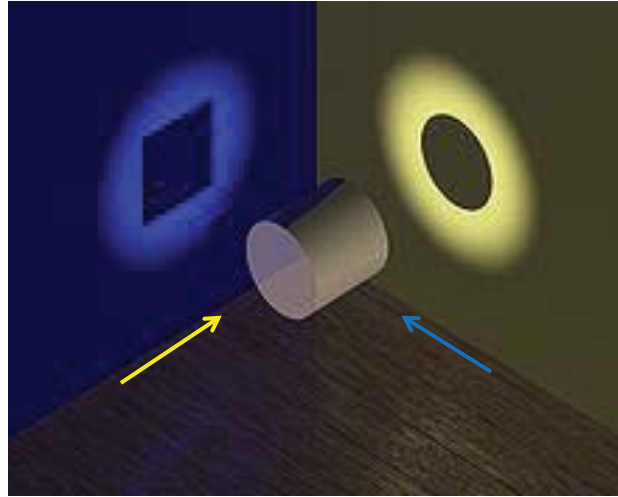
$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\sigma$$

($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s
constant de Planck)

II. Dualité onde-corpuscule

► Un des grands problèmes de la physique est de se donner des images.

En effet, l'être humain a besoin d'images pour réfléchir, pour retenir...



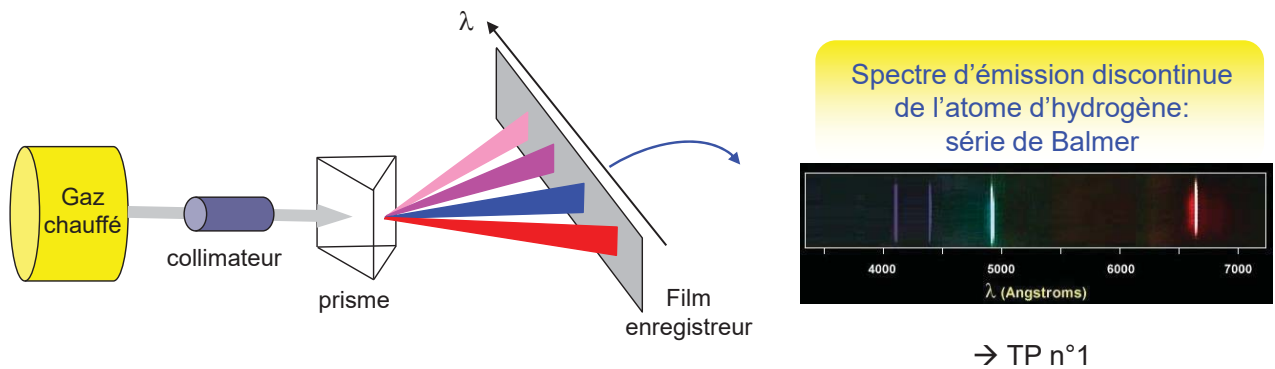
Dualité onde-corpuscule



Observation expérimentale:
spectre d'émission de l'hydrogène

III. Observation expérimentale: spectre d'émission de l'hydrogène

- ⓐ Lorsque l'on fournit de l'énergie à un gaz, celui-ci réémet de l'énergie de façon **discontinue**: ce phénomène est visualisé sur son **spectre d'émission**.



- ⓑ En 1885 Angström identifia **quatre raies** dans le **spectre visible** de l'hydrogène.

Comment interpréter ce spectre de raies ?

↳ Connaitre la structure de l'atome

IV

Les modèles atomiques jusqu'au modèle de Bohr

IV. Les modèles atomiques jusqu'au modèle de Bohr

☀ 420 avant J.C. :

- Ⓢ Le mot "atome" vient du grec "atomos" (insécable!).
- Ⓢ Le concept d'atome a été imaginé par les deux philosophes Grecs

Démocrite

et

Leucippe



- La nature est composée d'atomes et de vide.
- Les atomes sont des corpuscules solides et indivisibles.

IV. Les modèles atomiques jusqu'au modèle de Bohr

☀ Dalton (1803):

- Ⓢ En 1803, le physicien britannique John Dalton considère que la matière est faite d'atomes qui se différencient par leur masse et qui correspondent chacune à un élément chimique (H, C, O, S, etc...).
- Ⓢ Lors d'une réaction chimique, ces atomes de forme sphérique pleine et qui ont la propriété d'être insécables peuvent se combiner avec d'autres atomes pour former des molécules.



Modèle de la
"boule de billard"
de Dalton

IV. Les modèles atomiques jusqu'au modèle de Bohr

☀ **Modèle de Thomson** : (Physicien britannique)



Prix Nobel en 1906

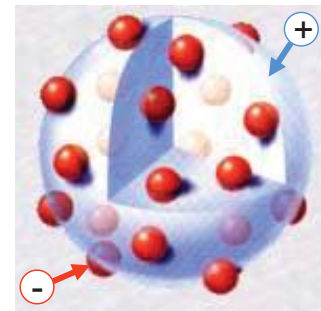
Ⓢ **1897**: il découvre le premier composant de l'atome

→ **l'électron, particule de charge négative.**

$$\left\{ \begin{array}{l} q(e^-) = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb} \\ m_{e^-} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \end{array} \right.$$

Ⓢ **1904** : il propose un premier modèle d'atome

- il imagine l'atome comme une sphère remplie d'une **substance électriquement positive** et remplie **d'électrons négatifs.**



IV. Les modèles atomiques jusqu'au modèle de Bohr

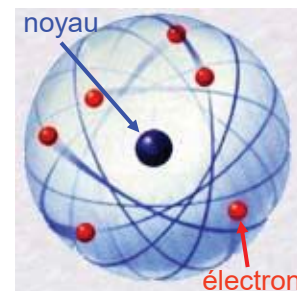
☀ **Modèle de Rutherford** (physicien néo-zélandais) :



Prix Nobel en 1908

Ⓢ **1912**, il découvre **le noyau atomique.**

Ⓢ Dans ce nouveau modèle les **électrons (chargés négativement)** se déplacent autour d'un **noyau (chargé positivement).**



- La force électrique attractive entre la charge négative des électrons et la charge positive du noyau joue le rôle de la force gravitationnelle d'où le nom de **modèle d'atome planétaire.**

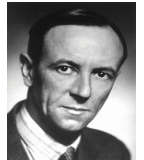
- **Remarque** : contrairement à l'atome des Grecs, celui de Rutherford n'est **ni indivisible, ni plein** puisqu'il contient essentiellement du vide.

IV. Les modèles atomiques jusqu'au modèle de Bohr

☀ Modèle de Rutherford :

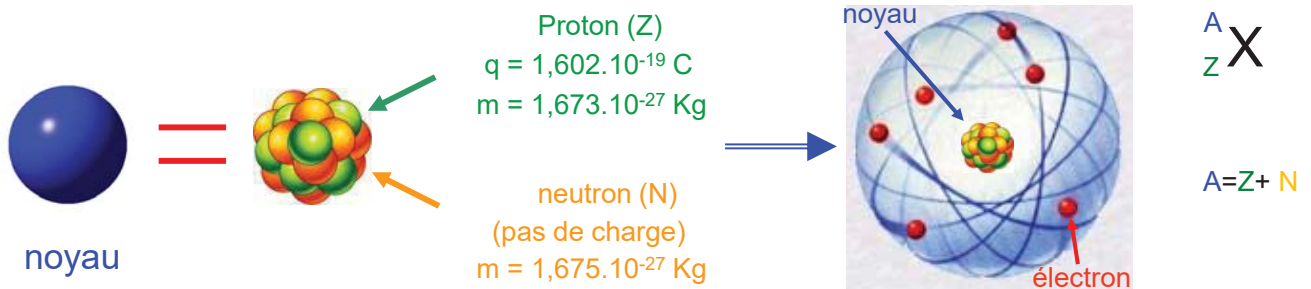
© 1919, il démontre que le **noyau atomique est composé de nucléons**.

- Les **protons** (charges positives)
- Les **neutrons** (hypothèse vérifiée en 1932 par **Chadwick**)



Prix Nobel en 1932

Modèle proposé pour le noyau



© *D'un point de vue expérimental:*

Ce **modèle planétaire** de l'atome ne permet pas de retrouver le spectre d'émission **discontinu** de l'atome d'hydrogène.

IV. Les modèles atomiques jusqu'au modèle de Bohr

☀ Modèle de Bohr (1913) :

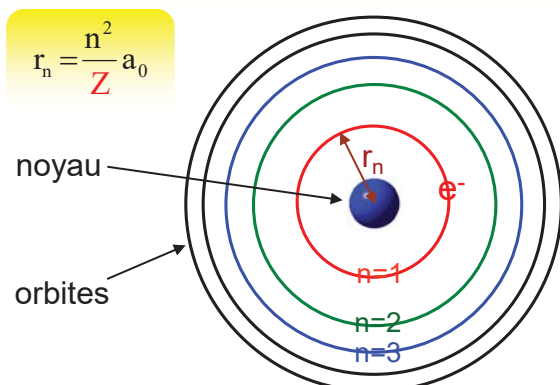
© L'observation d'un spectre de raies montre que l'énergie électronique de l'atome d'hydrogène ne peut prendre que des valeurs bien définies.



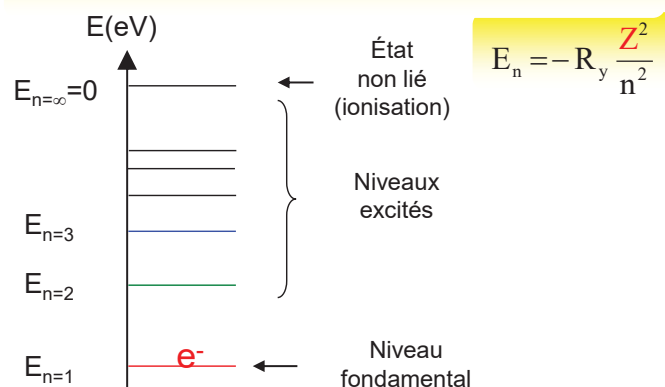
Prix Nobel en 1922

→ **L'énergie électronique de l'atome d'hydrogène (Z=1) est quantifiée.**

Quantification des orbites (des rayons)



Quantification des énergies



n : nombre quantique principal (1,2,3, ..., +∞)
R_y : 13,6 eV

IV : Généralisation du modèle de Bohr aux ions hydrogénéoïdes

- Le modèle de Bohr n'est valide que pour les ions hydrogénéoïdes (Systèmes atomiques composés d'un seul électron qui gravite autour d'un noyau comportant Z protons).

Exemple d'ions hydrogénéoïdes:



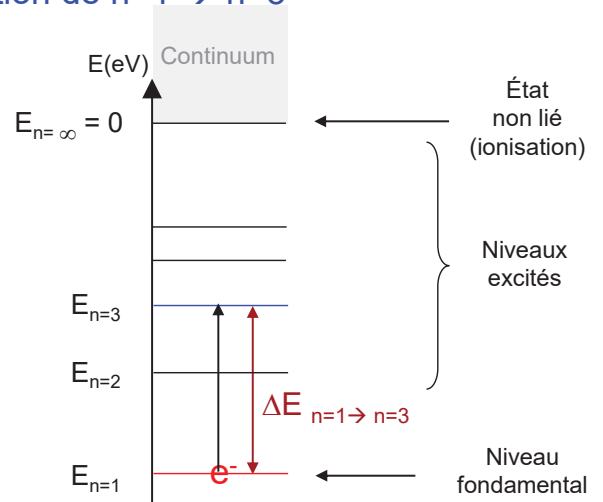
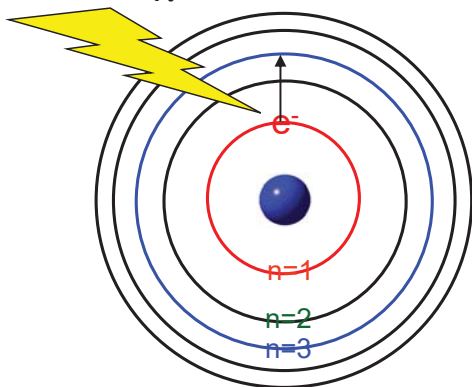
Trois processus peuvent être considérés avec ce modèle:

l'absorption, l'émission et l'ionisation

IV. Les modèles atomiques jusqu'au modèle de Bohr

- L'absorption d'énergie:** exemple de la transition de $n=1 \rightarrow n=3$

$$E_{\text{photon}} = h \gamma = \frac{h c}{\lambda} = h c \sigma$$

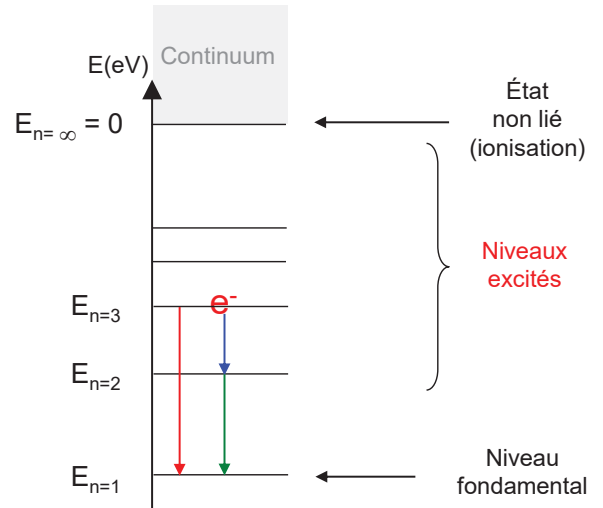
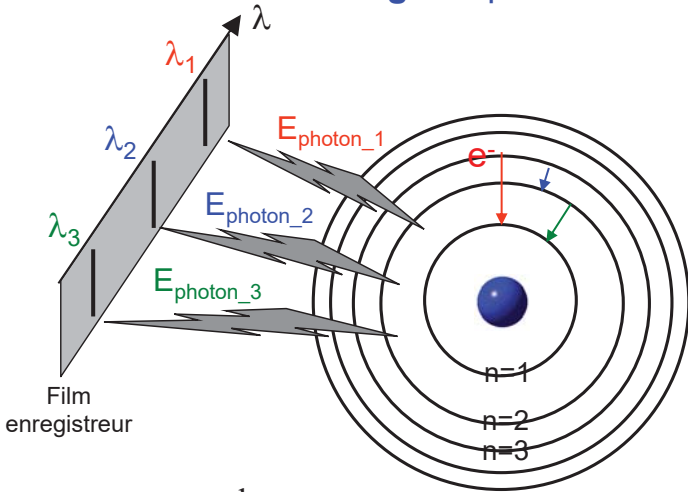


A cause de la quantification de l'énergie de l'atome, deux cas sont possibles:

- Si $E_{\text{photon}} \neq |\Delta E_{\text{entre deux niveaux}}|$ il n'y aura pas absorption de l'énergie et l'électron restera dans son état fondamental ($n=1$).
- Si $E_{\text{photon}} = |\Delta E_{n=1 \rightarrow n=3}| = |E_{n=3} - E_{n=1}|$ il y aura absorption de l'énergie conduisant à l'excitation de l'électron vers le niveau $n=3$

IV. Les modèles atomiques jusqu'au modèle de Bohr

L'émission d'énergie: à partir du niveau n=3



Bilan énergétique dans l'atome

λ_1	\leftarrow	$E_{\text{photon}_1} = \frac{hc}{\lambda}$	\leftarrow	$E_{\text{photon}_1} = \Delta E_{n=3 \rightarrow n=1} $	\leftarrow	$\Delta E_{n=3 \rightarrow n=1} = E_{n=1} - E_{n=3} < 0$
λ_2	\leftarrow		\leftarrow	$E_{\text{photon}_2} = \Delta E_{n=3 \rightarrow n=2} $	\leftarrow	$\Delta E_{n=3 \rightarrow n=2} = E_{n=2} - E_{n=3} < 0$
λ_3	\leftarrow		\leftarrow	$E_{\text{photon}_3} = \Delta E_{n=2 \rightarrow n=1} $	\leftarrow	$\Delta E_{n=2 \rightarrow n=1} = E_{n=1} - E_{n=2} < 0$

À chaque désexcitation correspond une raie sur le spectre d'émission

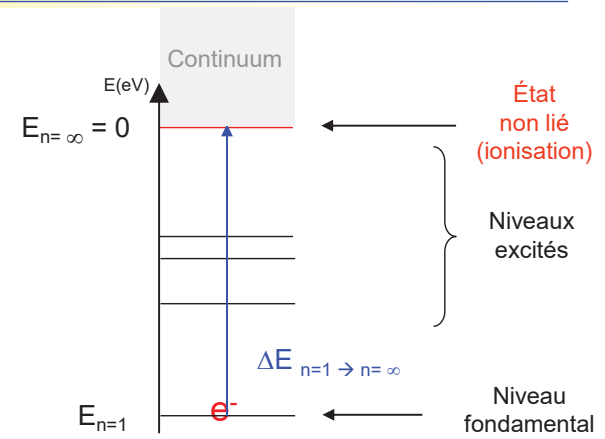
IV. Les modèles atomiques jusqu'au modèle de Bohr

L'ionisation:

Ⓢ **Energie d'ionisation E_i** : énergie minimale qu'il faut fournir à un électron pour l'arracher à l'atome:

$$E_i = E_{n=\infty} - E_{\text{niveau associé à l'électron}}$$

$$E_i = - E_{n=1} > 0$$



Ⓢ Trois cas possibles:

<p>$E_{\text{photon}} < E_i$</p> <p>l'électron reste lié à l'atome</p>	<p>$E_{\text{photon}} = E_i$</p> <p>l'électron est arraché</p>	<p>$E_{\text{photon}} = E_i + E_c$</p> <p>$E_c = 1/2 mv^2$</p> <p>l'électron est arraché</p>
--	---	--

V

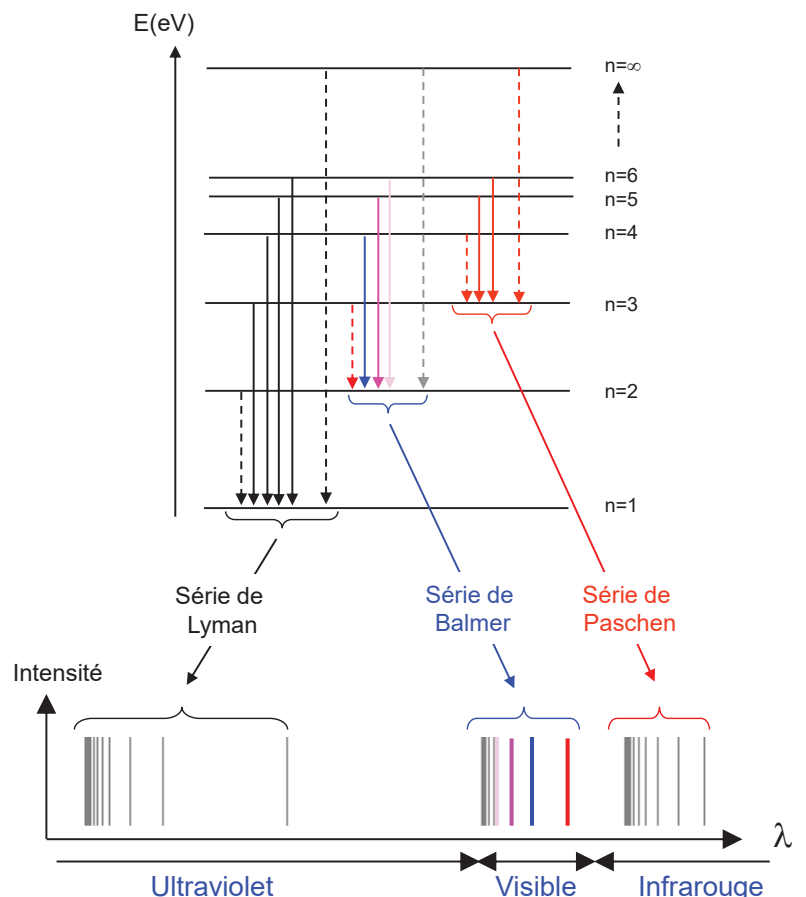
Interprétation du spectre de l'atome d'hydrogène

V : Interprétation du spectre de l'atome d'hydrogène

☀ Les trois premières séries

Niveau final	Niveau initial	Série
$n_f=1$	$2 \leq n_i \leq \infty$	Lyman
$n_f=2$	$3 \leq n_i \leq \infty$	Balmer
$n_f=3$	$4 \leq n_i \leq \infty$	Paschen

La quantification des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène explique la structure discontinue de son spectre d'émission.



VI

Les limites du modèle de Bohr

VI : Les limites du modèle de Bohr

- Le modèle de Bohr permet d'expliquer les spectres de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes (un noyau et un seul électron)

mais...

- Il ne permet pas de décrire les spectres des systèmes possédant plus de un électron: Bohr n'avait pas tenu compte des répulsions inter-électroniques.



Nécessité d'une nouvelle description



La physique quantique

Chapitre II

Systèmes polyélectroniques

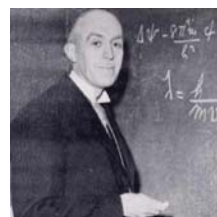
Plan:

- I : Relation de Louis de Broglie
- II : Fonction d'onde
- III : Configuration électronique des atomes

I. Relation de Louis de Broglie

- ☀ La lumière possède une double nature: **ondulatoire** et **corpusculaire**.
- ☀ En 1924, Louis de Broglie généralisa cette **dualité onde-corpuscule** à toute la matière en **postulant** qu'à toute particule de matière en mouvement était **associée une onde** dont la **longueur d'onde** est reliée à la quantité de mouvement $p=mv$ par la relation:

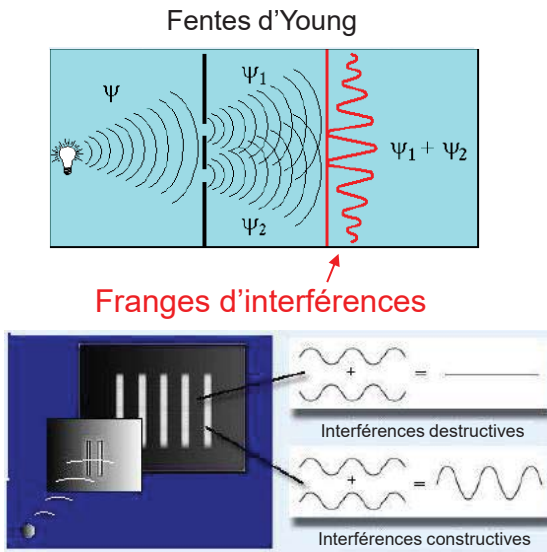
$$\lambda_{\text{particule}} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$



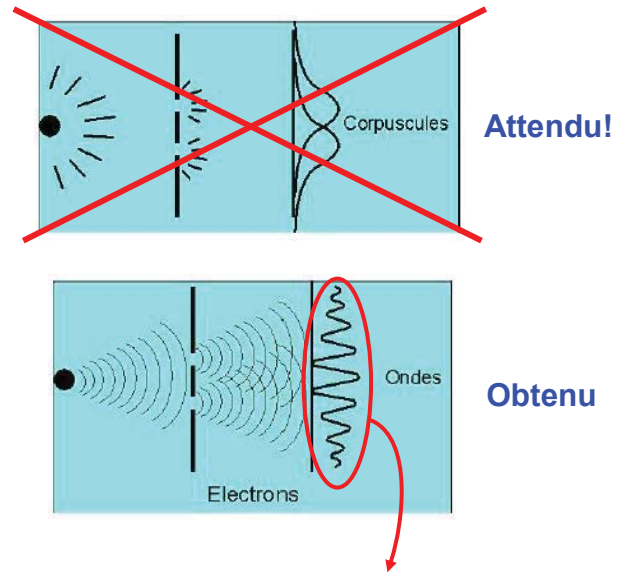
Prix Nobel en 1929

I. Relation de Louis de Broglie: preuve expérimentale

☀ Figure de diffraction de la lumière



☀ Faisceau d'électrons



- ☀ En 1927 **Davisson et Germer** confirmèrent expérimentalement le postulat de Louis de Broglie en observant une figure d'interférence associée à la diffraction d'un faisceau d'électrons sur un cristal de nickel: **caractère ondulatoire des électrons (de la matière)**.

→ **dualité onde-corpuscule**

||

Fonction d'onde
(orbitale atomique)

II. Fonction d'onde

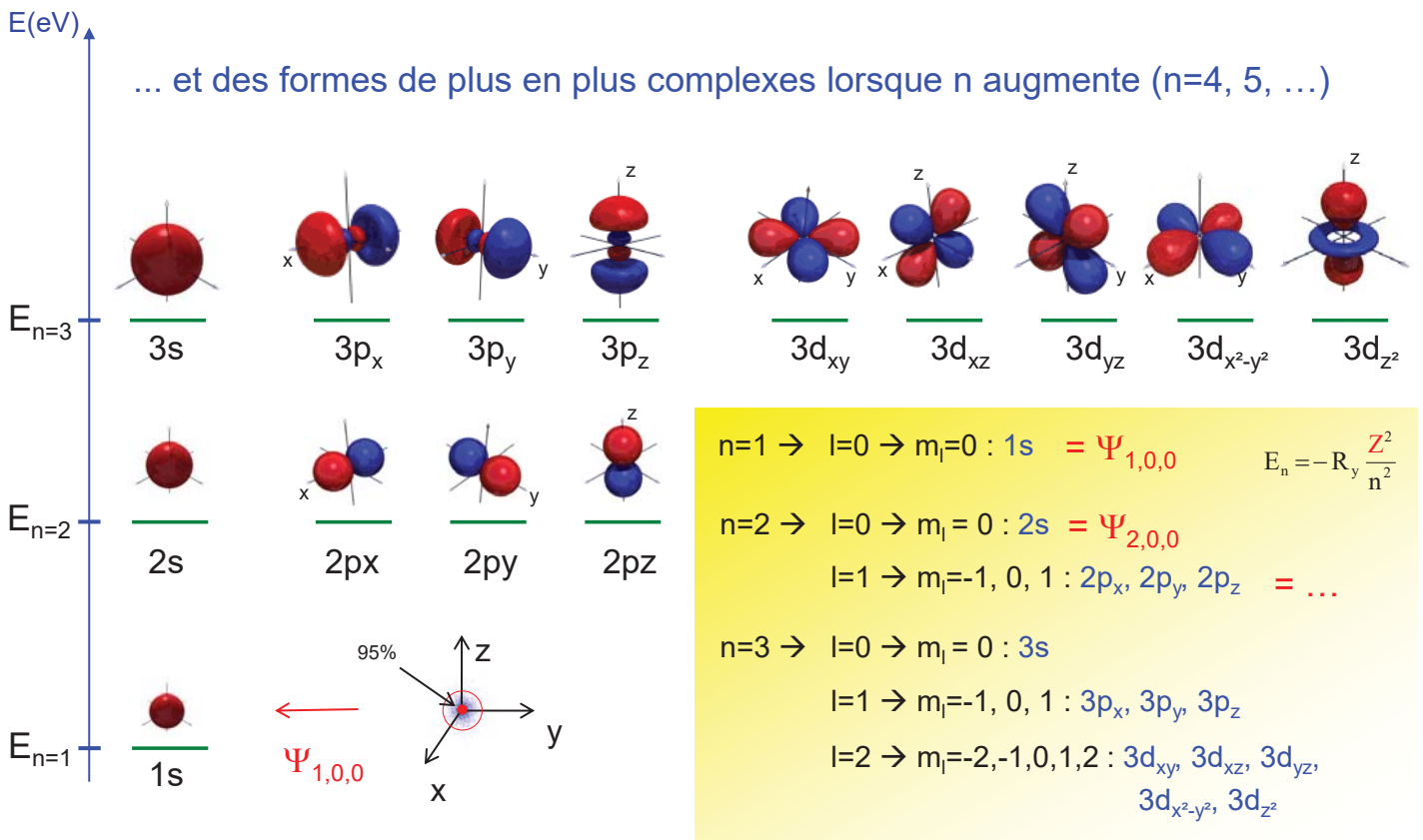
- ☀ Les **particules** (électrons par exemple) ont un **caractère ondulatoire**. L'électron peut donc être décrit par une **onde** appelée **fonction d'onde** (ou **orbitale atomique**) notée $\Psi_{n,l,m_l}(x,y,z)$.
- ☀ A cause du caractère **ondulatoire** de l'électron, il est **impossible** de le **localiser avec précision** dans l'espace autour du noyau. On ne peut calculer que **sa probabilité de présence**.

II. Fonction d'onde (Orbitale atomique)

- ☀ Une OA, ($\Psi_{n,l,m_l}(x,y,z)$) est caractérisée par trois **nombre quantiques** :
 - ☀ **n: nombre quantique principal** (entier non nul strictement positif : $n = 1, 2, 3, \dots$)
 - Ⓞ Il détermine la **couche quantique** de l'électron.
- | | | | | | |
|--------|---|---|---|---|-----|
| n | 1 | 2 | 3 | 4 | ... |
| Couche | K | L | M | N | ... |
- ☀ **l : nombre quantique secondaire** (ou orbital ou azimutal) ; $0 \leq l \leq n-1$
 - Ⓞ Il détermine la **sous couche** d'une couche n et donne la forme de l'orbitale.
- | | | | | | |
|-------------|---|---|---|---|-----|
| l | 0 | 1 | 2 | 3 | ... |
| Sous couche | s | p | d | f | ... |
- ☀ **m_l : nombre quantique magnétique orbital**
 - Ⓞ Il prend $2l+1$ valeurs $-l \leq m_l \leq +l$
 - Ⓞ Définit l'orientation des orbitales atomiques dans un champs magnétique.

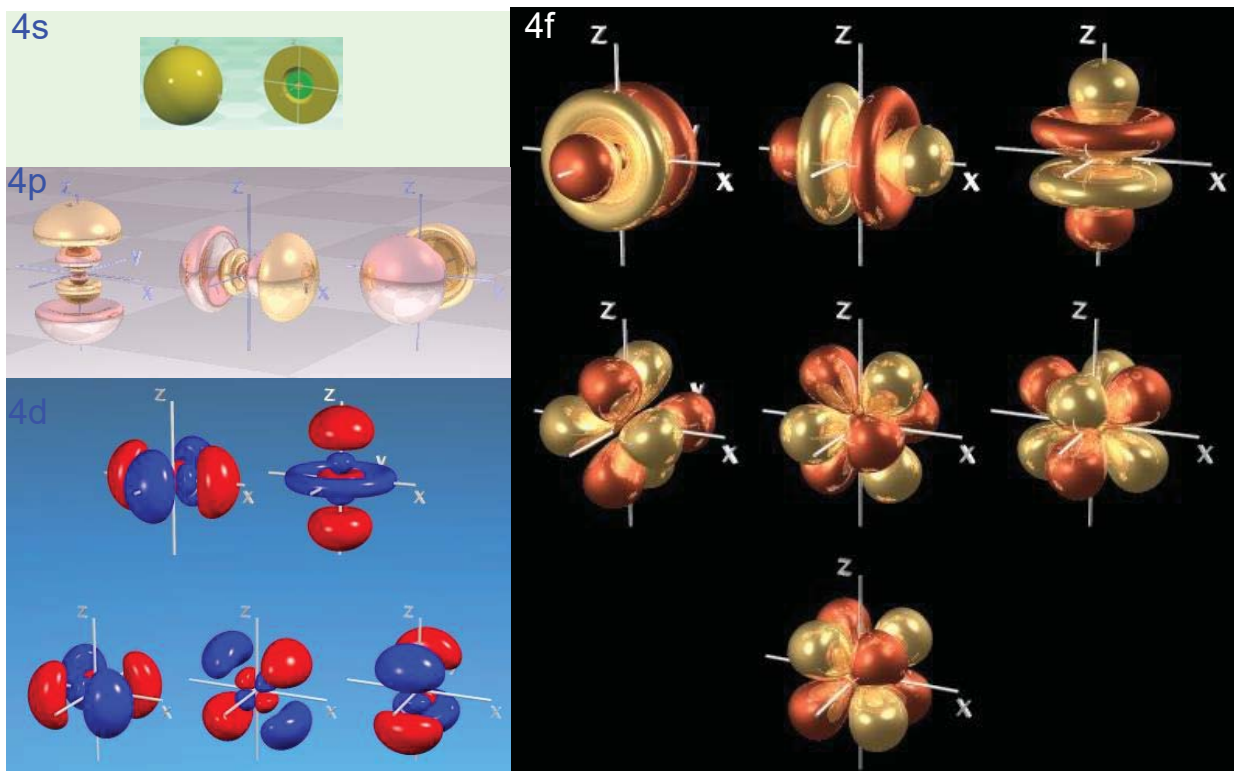
II. Représentation des orbitales atomiques $\Psi_{n,l,m_l}(x,y,z)$

☀ Résumé



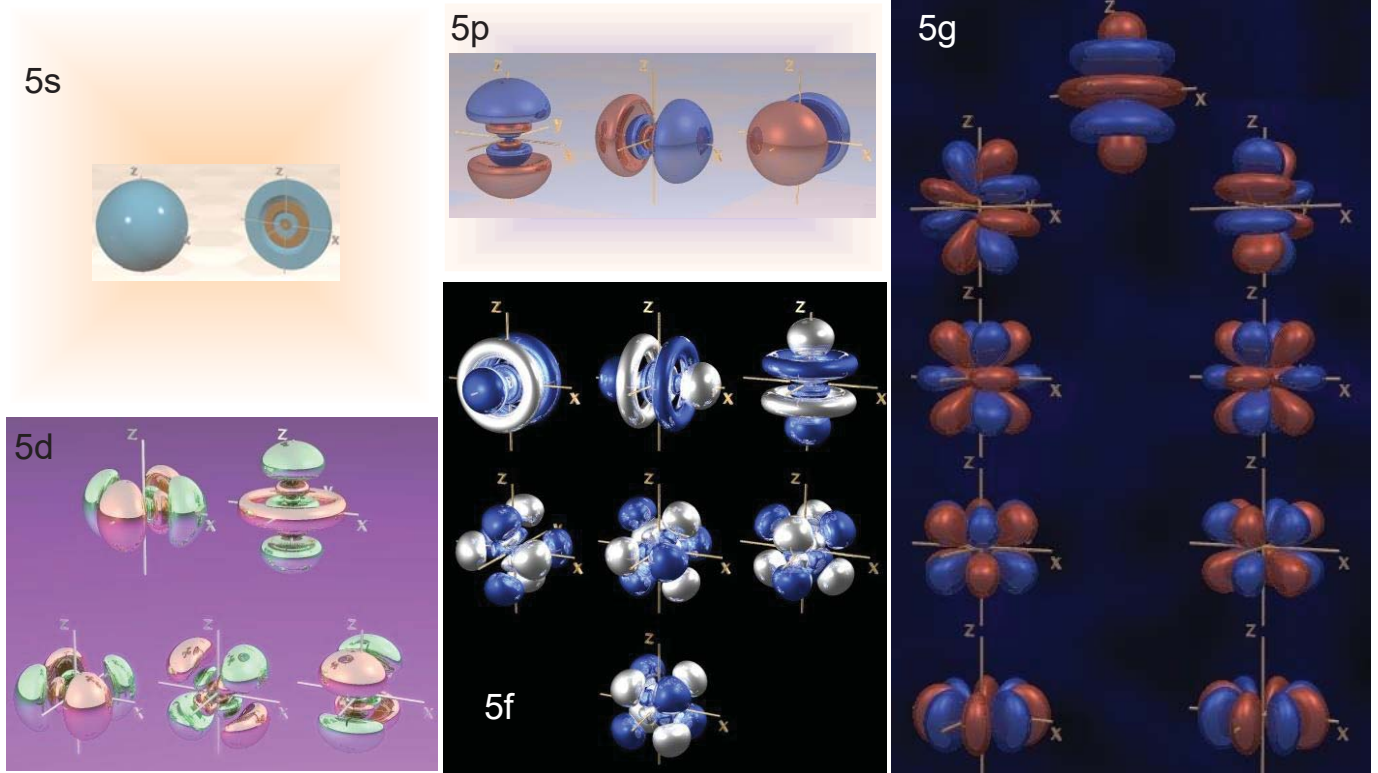
II. Représentation des orbitales atomiques

☀ La couche N (n=4) $\rightarrow 4s, 4p, 4d, 4f$



II. Représentation des orbitales atomiques

☀ La couche O ($n=5$) \rightarrow 5s, 5p, 5d, 5f, 5g

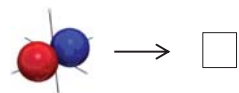
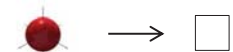


II. Représentation des orbitales atomiques

☀ Pour représenter une OA, on utilise souvent des **cases (quantiques)** regroupées par **couches** et **sous-couches** dans lesquelles on place les électrons représentés par des flèches, vers le haut ou vers le bas, suivant la valeur du spin ($2 e^-$ par OA, cf. partie III).



		l =			
		0	1	2	3
K	n = 1	<input type="checkbox"/>			
L	n = 2	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
M	n = 3	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
N	n = 4	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
		s	p	d	f





Configuration électronique des atomes

III. Configuration électronique des atomes

- ☀ **Configuration électronique:** c'est la distribution des électrons dans les différentes orbitales de l'atome.
- ➡ Configuration électronique fondamentale → minimum de l'énergie électronique du système



Trois règles de remplissage pour avoir
l'état fondamental

PAULI

KIECHKOWSKI

HUND

III. Configuration électronique des atomes

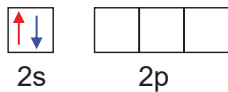
☀ Principe d'exclusion de Pauli:



Prix Nobel 1945

➤ On peut mettre au maximum deux électrons dans une même orbitale mais ils doivent avoir un spin différent.

Exemple:

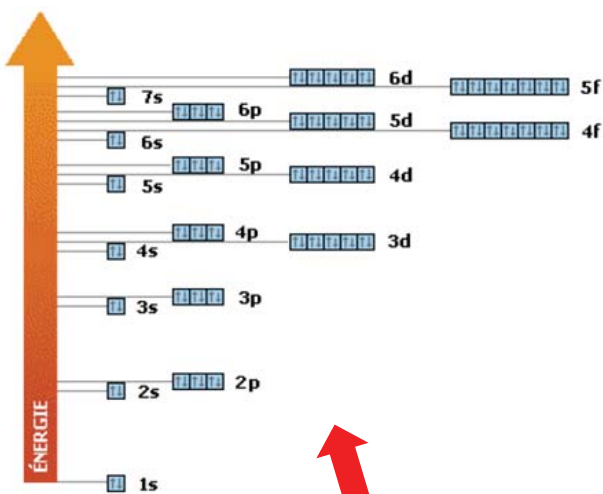


$n=2, l=0, m_l=0, s=+1/2$

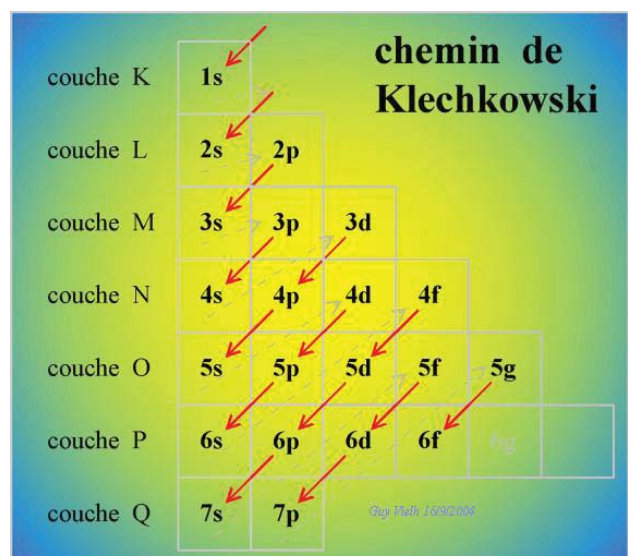
$n=2, l=0, m_l=0, s=-1/2$

III. Configuration électronique des atomes

☀ Règle de Klechkowski



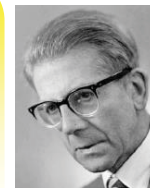
Plusieurs électrons



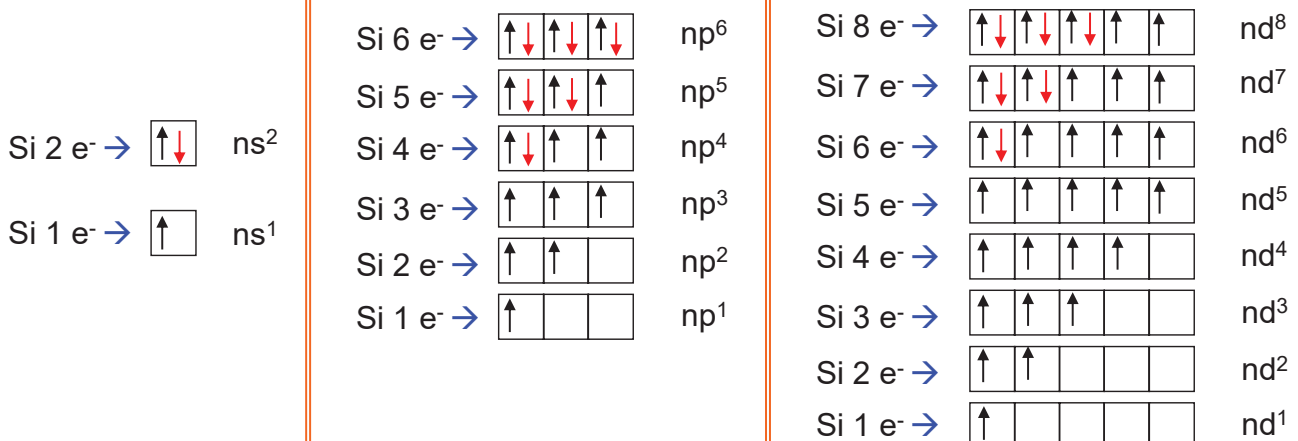
III. Configuration électronique des atomes

☀ Règles de Hund

Quand un niveau est dégénéré en énergie, l'état de plus basse énergie est obtenu en occupant le plus d'orbitales possibles et en commençant le remplissage avec des électrons de spin parallèles α . Puis on apparie les électrons, de spin α , avec des électrons de spin β .



Exemple:



III. Configuration électronique des atomes

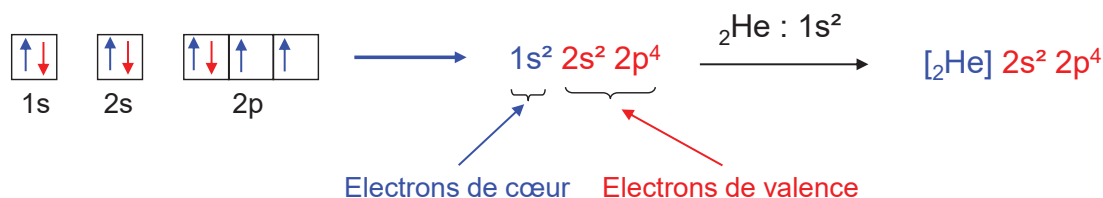
☀ La configuration électronique de l'état fondamental d'un élément est la **signature de sa structure interne et gouverne ses propriétés chimiques**.

☀ Dans l'écriture des configurations électroniques, on fait apparaître deux catégories d'électrons :

⊙ **Les électrons de cœur** : ce sont ceux qui peuplent les orbitales les plus internes (de plus basses énergies). Pour un élément donné, ils correspondent à la configuration du gaz rare qui précède cet élément dans la classification.

⊙ **Les électrons de valence** : ce sont ceux qui peuplent les orbitales des couches externes occupées.

Exemple: Configuration électronique de l'oxygène ${}_8\text{O}$: 8 électrons:

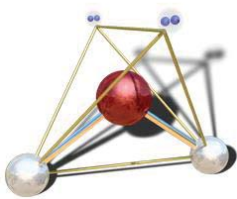


Chapitre III

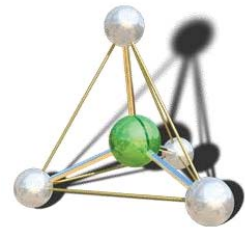
Structure et géométrie des molécules

Plan:

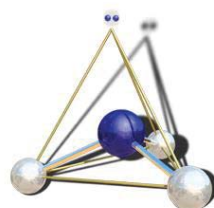
- I : Structures de Lewis
- II : Géométrie des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)



I



Structures de Lewis



I. Structures de Lewis

- ☀ Le lien entre les propriétés chimiques des éléments et leur position dans la classification périodique permet très tôt de désigner les électrons de valence des atomes comme les responsables de l'existence de liaisons stables.
- ☀ Gilbert Newton Lewis (1875-1946) proposa au début des années vingt un modèle de liaison faisant intervenir les électrons de valence des atomes.
- ☀ Dans le modèle "de Lewis" la liaison covalente, entre deux atomes, résulte de la mise en commun de deux électrons.
- ☀ Les règles de Lewis permettent de définir l'arrangement des électrons de valence dans les molécules et de distinguer:
 - ⊙ les paires d'électrons responsables de l'établissement des liaisons
 - ➡ les paires liantes
 - ⊙ les paires d'électrons qui conservent leur caractère atomique
 - ➡ les paires non liantes

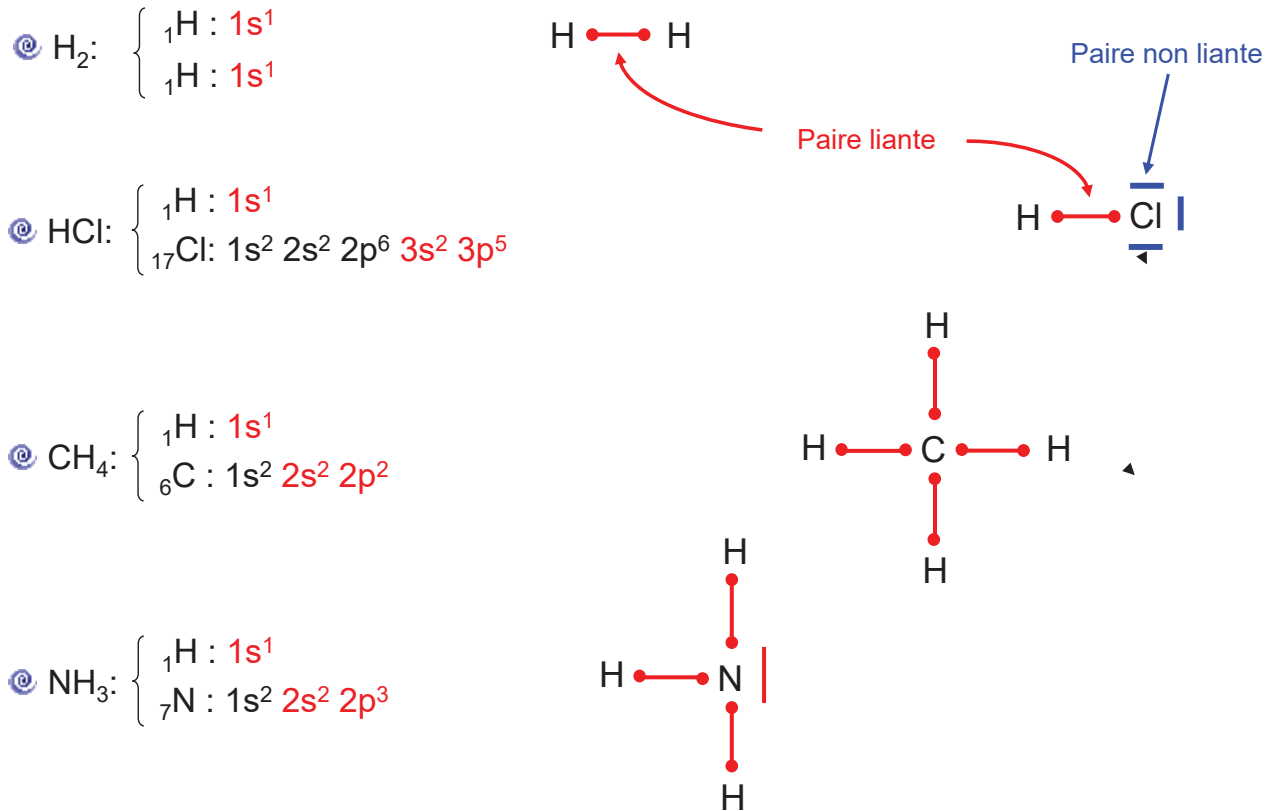


I. Structures de Lewis

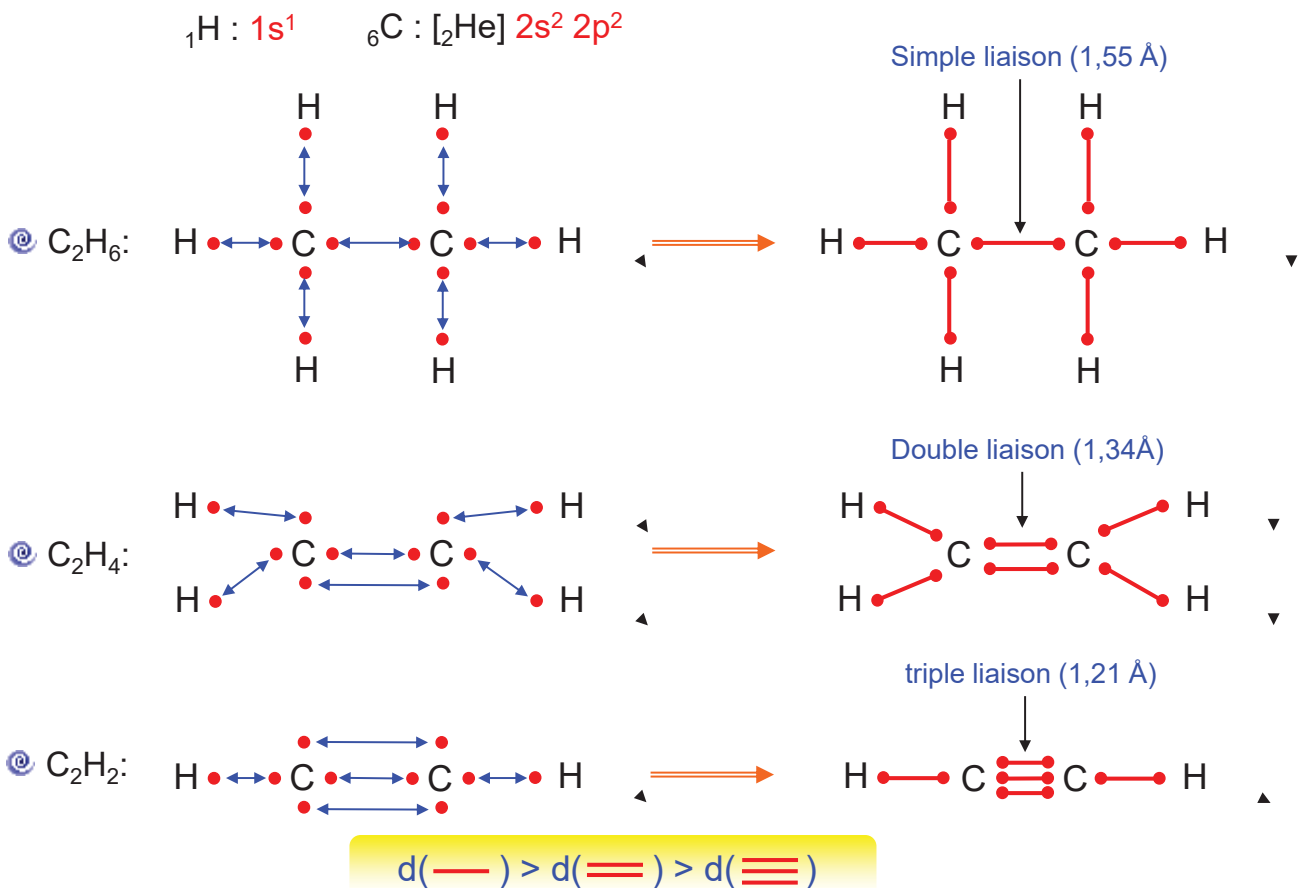
- ☀ Règle de duet : L'atome d'hydrogène est plus stable lorsqu'il est entouré de 2 électrons de valence (couche de valence saturée).
 - ☀ Règle de l'Octet : Les molécules comportant des atomes de la seconde et troisième période de la classification périodique ont une stabilité plus grande lorsque chaque atome est entouré de 8 électrons de valence (couche de valence saturée).
 - ☀ Les liaisons covalentes s'établissent dans les molécules suivant deux modes :
 - ⊙ Mode de covalence pure : chaque atome apporte un électron pour former une paire liante (une liaison).
 - ⊙ Mode de coordinence (ou liaison dative) : un seul atome apporte les deux électrons pour former une liaison.
- ➡ Apparition de charges formelles

I. Structures de Lewis

Exemple 1 : mode de covalence pure



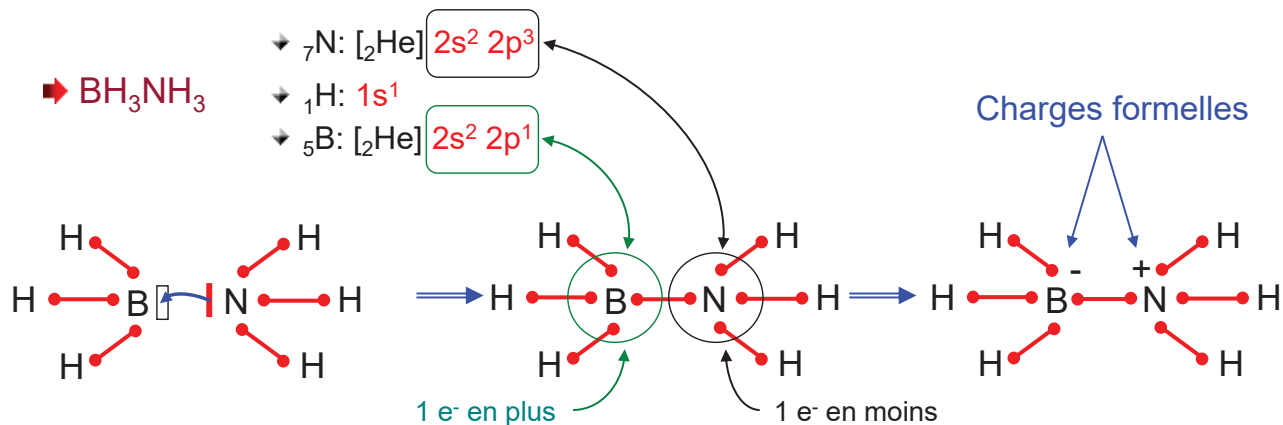
I. Structures de Lewis



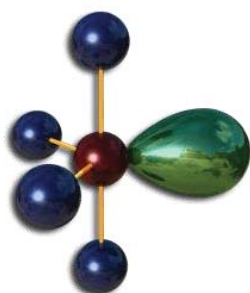
I. Structures de Lewis

☀ Exemple 2: mode de coordinence

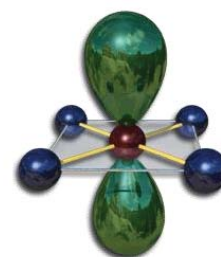
⊙ Dans ce type de liaison il y a apparition de **charges formelles**. Elles indiquent le nombre d'électrons que l'atome a **gagné ou perdu** lors de la formation des liaisons covalentes par rapport à l'atome isolé.



⊙ La somme des **charges formelles** individuelles est égale à la **charge globale** de la molécule. Dans cet exemple la molécule reste neutre.



||

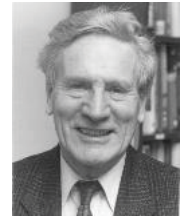


Géométrie des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)



II. Géométrie des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)

☀ Le modèle VSEPR (*Valence Shell Electron Pairs Repulsion* - en français : Répulsion des paires électroniques de la couche de valence), développé par Ronald J. Gillespie en 1957, permet de déterminer de façon simple et intuitive la géométrie des molécules.



☀ Basé sur l'inventaire des paires liantes et non liantes des atomes, il permet de prévoir l'orientation relative des liaisons, en faisant l'hypothèse que toutes les paires se repoussent mutuellement.

☀ L'arrangement dans l'espace des paires liantes et non liantes est décrit par une figure de répulsion qui est obtenue grâce à la formule:



où

- A représente l'atome considéré
- X symbolise les m ligands
- E les n doublets non liants.

II. Géométrie des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)

n+m	Figures de répulsion		
2	linéaire		Atome central
3	triangulaire		
4	tétraédrique		
5	bipyramidale à base triangle		
6	bipyramidale à base carrée		

II. Géométrie des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)



On confond souvent figure de répulsion et géométrie de la molécule.

- ☀ La figure de répulsion associée à un atome dans une molécule est déterminée par le nombre total de ligands et de paires non liantes.
 - ☀ La forme de la molécule résulte **uniquement** de l'arrangement des ligands.
- Ⓞ Deux cas possibles:
- Cas 1 : Si l'atome central n'a pas de paires non liantes, la géométrie autour de cet atome est alors confondue avec la figure de répulsion.
 - Cas 2 : si l'atome a une ou plusieurs paires non liantes, la géométrie autour de l'atome central, c'est-à-dire l'orientation relative des ligands, ne correspond plus à la figure de répulsion.

II. Géométrie des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)

☀ Représentation de CRAM

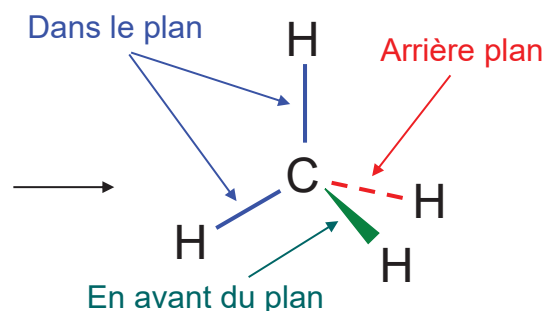
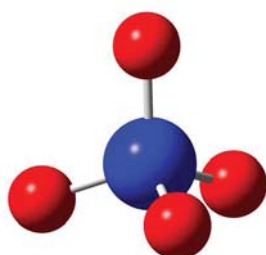
- Ⓞ Certaines molécules à géométrie spatiale (3 dimensions) sont difficiles à représenter dans le plan d'une feuille (2 dimensions).
- Ⓞ On utilise alors le mode de représentation de Donald Cram (1919-2001) dont les conventions sont les suivantes:



Prix Nobel en 1987

- Les liaisons situées dans le plan de la feuille sont dessinées en traits pleins.
- Les liaisons situées en avant du plan de la feuille sont dessinées en traits épaissis.
- Les liaisons en arrière du plan de la feuille sont dessinées en pointillés.

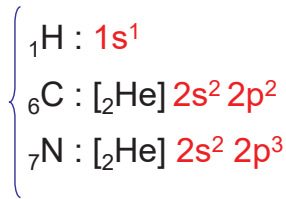
Exemple: CH₄



II. Géométrie des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)

☀ Exemple 1: HCN

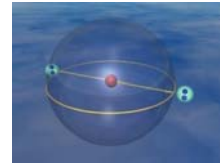
Ⓞ Méthode de Lewis:



→ Quelle est la géométrie de cette molécule ?

Ⓞ Méthode VSEPR:

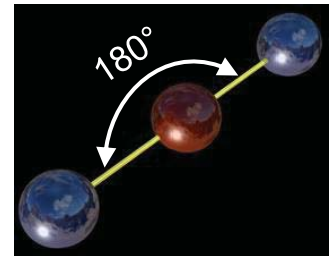
→ $\text{AX}_2\text{E}_0 \rightarrow m+n = 2+0 = 2 \rightarrow$ figure de répulsion: **linéaire** →



→ Pas de paires non liantes sur l'atome central:

↳ figure de répulsion = géométrie de la molécule

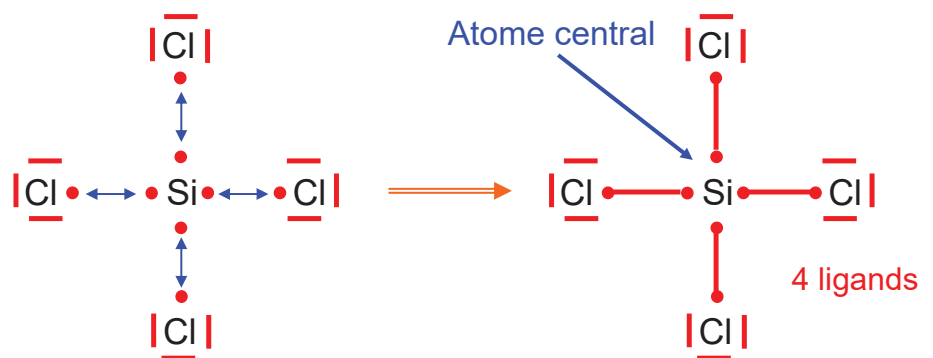
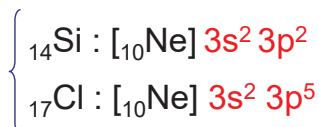
Molécule linéaire



II. Géométrie des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)

☀ Exemple 3 SiCl_4

Ⓞ Méthode de Lewis:



Ⓞ Méthode VSEPR:

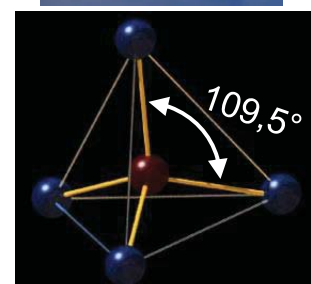
→ $\text{AX}_4\text{E}_0 \rightarrow m+n = 4 \rightarrow$ figure de répulsion: **tétraèdre** →



→ Pas de paires non liantes sur l'atome central:

↳ figure de répulsion = géométrie de la molécule

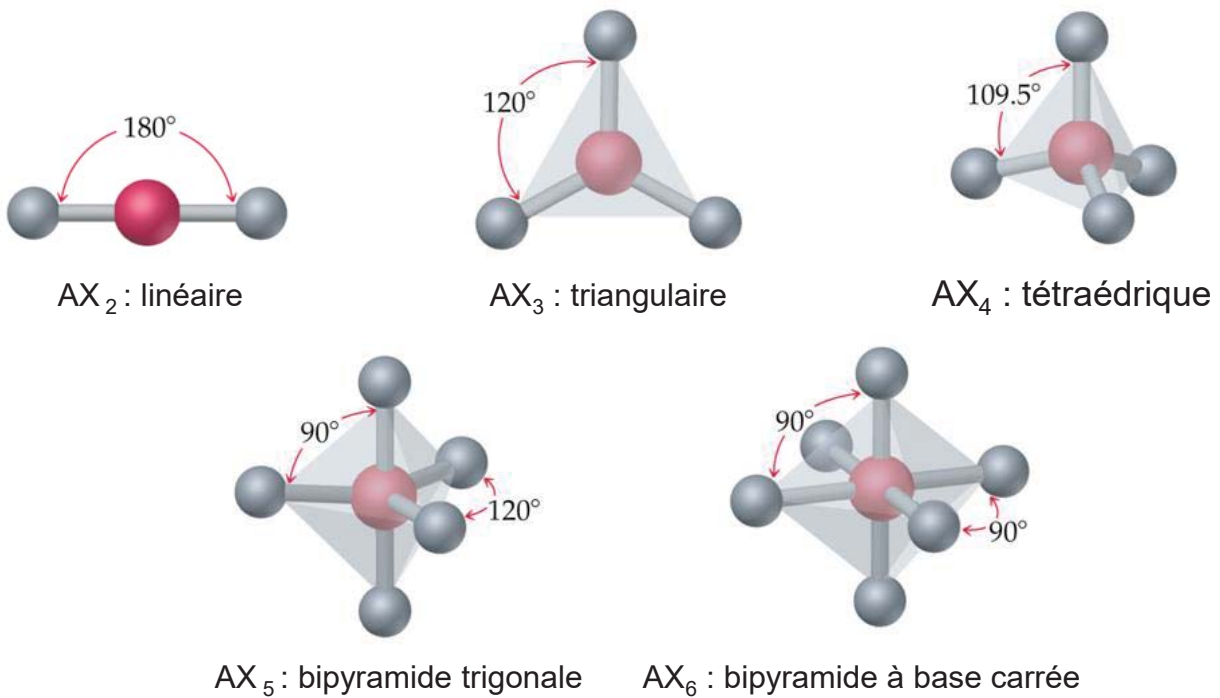
Molécule tétraédrique



II. Géométrie des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)

☀ Bilan:

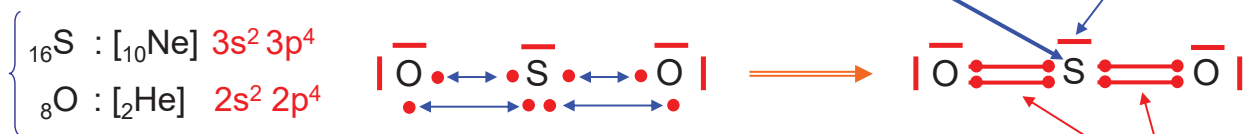
Lorsqu'il n'y a **pas de paire non liante sur l'atome central** la figure de répulsion est équivalente à la géométrie de la molécule.



II. Géométrie des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)

☀ Exemple 6: SO_2

Ⓞ Méthode de Lewis:



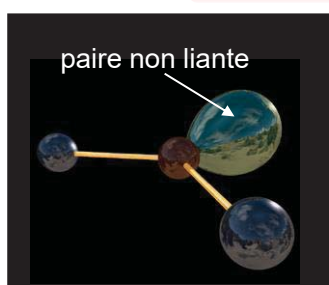
Ⓞ Méthode VSEPR:

→ $AX_2E_1 \rightarrow m+n = 3 \rightarrow$ figure de répulsion: triangulaire

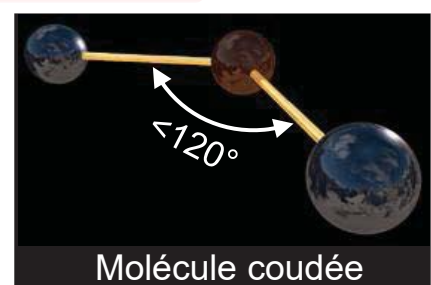
→ Une paire non liante sur l'atome central:



figure de répulsion \neq géométrie de la molécule



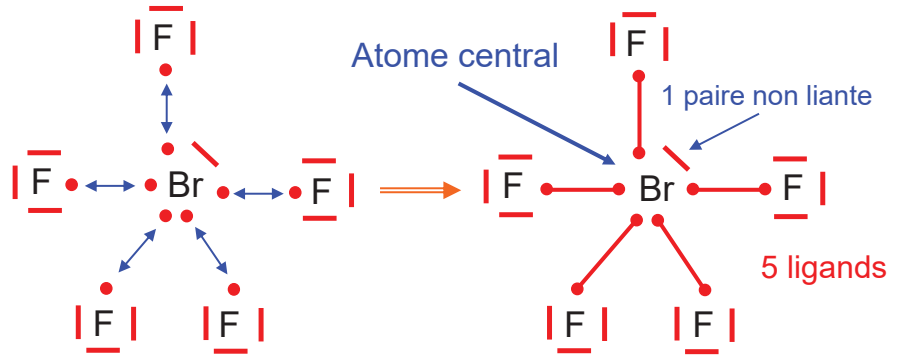
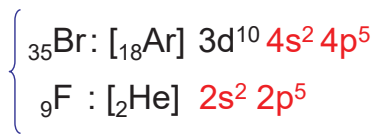
Position des atomes



II. Géométrie des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)

Exemple 6: BrF₅

① Méthode de Lewis:



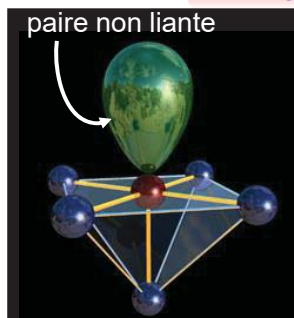
② Méthode VSEPR:

→ AX₅E₁ → m+n = 6 → figure de répulsion: bipyramide à base carrée

→ Une paire non liante sur l'atome central:



figure de répulsion ≠ géométrie de la molécule



Position des atomes



Pyramide base carrée

II. Géométrie des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)

Bilan

VSEPR Geometries					
Steric No.	Basic Geometry 0 lone pair	1 lone pair	2 lone pairs	3 lone pairs	4 lone pairs
2	 Linear				
3	 Trigonal Planar	 Bent or Angular			
4	 Tetrahedral	 Trigonal Pyramid	 Bent or Angular		
5	 Trigonal Bipyramid	 Sawhorse or Seesaw	 T-shape	 Linear	
6	 Octahedral	 Square Pyramid	 Square Planar	 T-shape	 Linear

LICENCE VILLEBON-CHARPAK

TRAVAUX DIRIGES : CHIMIE - L1

2020-2021

J. Roques et A. Özgümüs

Table des matières

Thème 1.....	4
I. Généralités.....	4
II. Systèmes hydrogénoïdes.....	4
A. Diagramme d'énergie	4
B. Excitation.....	4
C. Emission	5
D. Ionisation	5
Thème 2.....	6
I. Configuration électronique – Electrons de valence.....	6
II. Représentation de Lewis et modèle VSEPR.....	6
TP:	
Avant propos	9
TP 1 : spectroscopie de l'ATOME d'Hydrogene.....	10
Rappels sur la théorie :.....	10
II. TRAVAIL EXPERIMENTAL (en salle de TP)	11
I. Le matériel.....	11
1) Lampe Balmer	11
2) Spectroscopie à fente	11
3) Le monochromateur.....	11
II. Observations	12
TP 2 : Travaux sur serveur interactif (WIMS).....	13

a) DONNEES GENERALES UTILES

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

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

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

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

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

Constante de Rydberg : $R_y = 13,606 \text{ eV}$

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

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

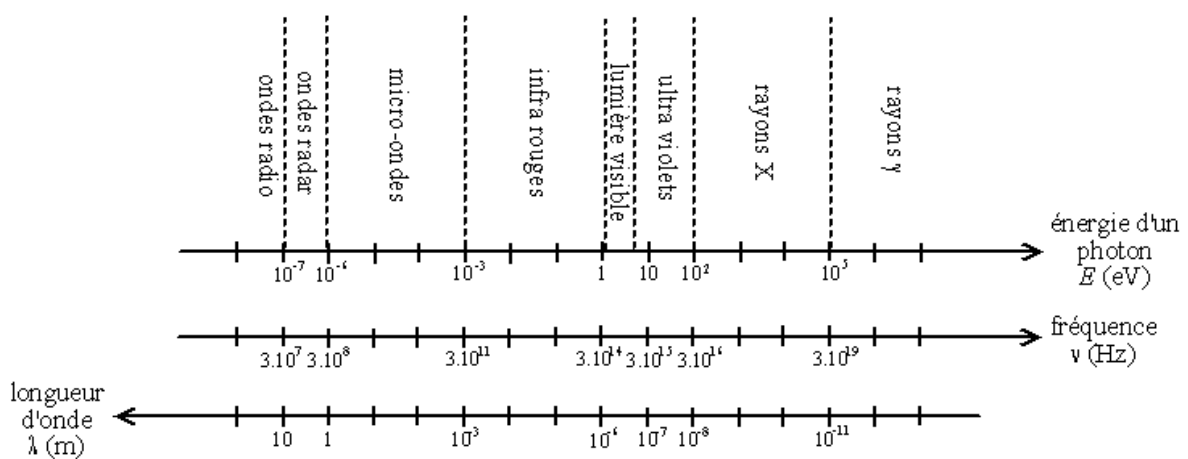
b) CONVERSION D'UNITES

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

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

$1 \text{ Angström} (\text{Å}) = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$

c) SPECTRE DU RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE



Thème 1

Spectroscopie des systèmes hydrogénéoïdes

I. Généralités.

1. Donner les relations liant l'énergie d'un photon (E), la longueur d'onde (λ), la fréquence (ν) et le nombre d'onde (σ) : préciser les unités.
2. Rappeler quels sont les domaines spectraux de la lumière en fonction de la longueur d'onde.
3. Que veut dire monochromatique ?
4. Calculer chacune de ces grandeurs pour un photon d'énergie 2 eV. A quelle région du domaine spectral appartiennent-ils ?

II. Systèmes hydrogénéoïdes

A. Diagramme d'énergie

1. Qu'appelle-t-on ion hydrogénéoïde ?
2. Donner l'expression de l'énergie des états discrets d'un ion hydrogénéoïde. Que représentent Z et n dans cette expression ?
3. Représenter le diagramme d'énergie d'un hydrogénéoïde en indiquant l'état fondamental et les trois premiers états excités. Quelle est la variable portée verticalement ? Quelle est son unité ? Que signifie « états discrets » ?

B. Excitation

1. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, calculer l'énergie du photon ainsi que la longueur d'onde du rayonnement associé permettant d'obtenir le second état excité (on supposera que l'atome d'hydrogène se trouve initialement dans son état fondamental). Quel est le signe de ΔE_{atome} ?
2. Représenter cette transition par une flèche dans le diagramme énergétique construit précédemment.

C. Emission

1. 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 signe ΔE_{atome} ?
2. Calculer l'énergie des photons susceptibles d'être émis par l'atome d'hydrogène initialement dans l'état excité $n=3$.
3. Représenter les transitions correspondantes par des flèches dans le diagramme énergétique.
4. Expérimentalement, on constate qu'il existe trois photons d'énergies différentes. Expliquer le phénomène.

D. Ionisation

1. Définir l'énergie d'ionisation d'un atome. Ecrire l'équation correspondant à l'ionisation de l'atome d'hydrogène. Calculer cette énergie.
2. On expose un atome d'hydrogène (dans son état fondamental) à un flux de photons monochromatiques d'énergie : 12,0 eV ; 13,6 eV et 14,2 eV. Décrire les processus observés.

Thème 2

Approche de la structure des édifices moléculaires

I. Configuration électronique – Electrons de valence.

Pour les atomes :

${}^1\text{H}$							${}^2\text{He}$
${}^3\text{Li}$	${}^4\text{Be}$	${}^5\text{B}$	${}^6\text{C}$	${}^7\text{N}$	${}^8\text{O}$	${}^9\text{F}$	${}^{10}\text{Ne}$
${}^{11}\text{Na}$	${}^{12}\text{Mg}$	${}^{13}\text{Al}$	${}^{14}\text{Si}$	${}^{15}\text{P}$	${}^{16}\text{S}$	${}^{17}\text{Cl}$	${}^{18}\text{Ar}$

1. Ecrire la configuration électronique.
2. Représenter l'atome entouré de ses seuls électrons de valence sous forme d'un tiret pour chaque doublet et d'un point pour chaque électron célibataire (**représentation de Lewis**).
3. Parmi les structures écrites précédemment, lesquelles constituent **un octet** ?
4. Sur quels arguments se base-t-on pour affirmer que l'**octet** est une **structure stable** ?

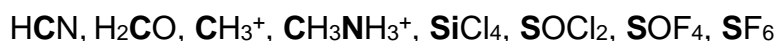
II. Représentation de Lewis et modèle VSEPR.

Théorie de la répulsion des paires électroniques des couches de valence (VSEPR)

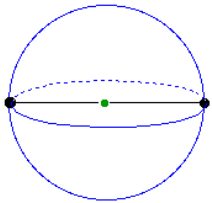
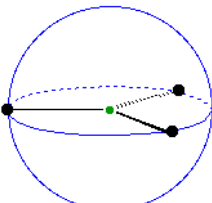
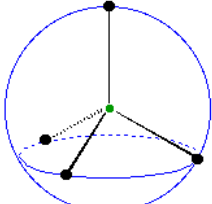
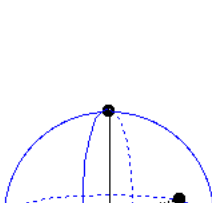
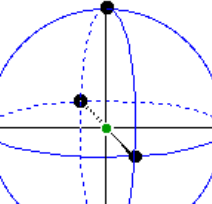
Notation utilisée: AX_nE_m $\left\{ \begin{array}{l} \text{A} = \text{atome central} \\ \text{X}_n = n \text{ atome(s) voisin(s)} \\ \text{E}_m = m \text{ paire(s) libre(s)} \end{array} \right.$

Pour chacune des molécules (ou ion moléculaire) :

- a) Donner la ou les représentations de Lewis en mettant en évidence les éventuelles **charges formelles**.
- b) A l'aide de la théorie VSEPR (formule AX_nE_m), déduire la géométrie des molécules et préciser l'ordre de grandeur des angles de liaison.



Annexe : Théorie VSEPR (répulsion des paires électroniques de valence)

Nombre de paires	Figure de répulsion des paires électroniques	Géométries moléculaires associées
2	 <p align="center">linéaire (180°)</p>	<p>AX₂ : géométrie linéaire Angle entre liaisons = 180°</p>
3	 <p align="center">trigonale (120°)</p>	<p>AX₃ : géométrie triangulaire plane angle entre liaisons ~120°</p> <p>AX₂E : géométrie coudée angle entre liaisons < 120°</p>
4	 <p align="center">tétraédrique (109,5°)</p>	<p>AX₄ : géométrie tétraédrique angle entre liaisons ~109,5°</p> <p>AX₃E : géométrie pyramidale à base triangulaire angle entre liaisons < 109,5°</p> <p>AX₂E₂ : géométrie coudée, angle entre liaisons < 109,5°</p>
5	 <p align="center">bipyramidale à base trigonale (120° et 90°)</p>	<p>AX₅ : géométrie bipyramidale à base triangulaire angle entre liaisons ~120° et ~90°</p> <p>AX₄E : géométrie « bascule » ou « papillon » angle entre liaisons < 120° et ≤90°</p> <p>AX₃E₂ : géométrie en T angle entre liaisons ~90°</p> <p>AX₂E₃ : géométrie linéaire angle entre liaisons 180°</p>
6	 <p align="center">octaédrique (90°)</p>	<p>AX₆ : géométrie octaédrique angle entre liaisons ~90°</p> <p>AX₅E : géométrie pyramidale à base carrée angle entre liaisons ~90°</p> <p>AX₄E₂ : géométrie plane carrée angle entre liaisons ~90°</p>

LICENCE VILLEBON-CHARPAK

TRAVAUX PRATIQUES : CHIMIE - L1

2020-2021

J. Roques et A. Özgümüs

Avant propos

Les travaux pratiques de Chimie comportent 2 séances :

- TP1 : Spectroscopie de l'atome d'hydrogène
- TP2 : Exercices (Lewis-VSEPR) sur serveur interactif (WIMS)

Evaluation des TP :

TP1 : Un compte-rendu à rédiger directement sur le document distribué sera demandé à la fin de la séance du TP 1. Il est vivement conseillé de prendre des notes tout au long de la séance en salle de TP qui vous serviront lors de la rédaction de votre compte-rendu.

TP2 : l'évaluation se fera de façon automatique depuis la plate-forme informatique de formation.

Lieu :

- Le TP 1 se déroulera dans le bâtiment 333, salle 1 et Salle 2 au RDC (aile de chimie).
- Le TP 2 se déroulera dans une salle équipée d'ordinateurs et de connexions internet. Le lieu vous sera précisé.

TP 1 : spectroscopie de l'ATOME d'Hydrogene

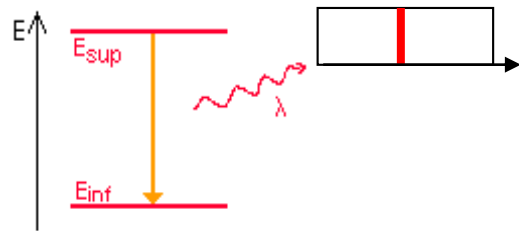
Rappels sur la théorie :

Depuis 1905, on sait qu'à toute radiation de longueur d'onde λ correspond des photons d'énergie :

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s (constante de Planck)} \\ c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1} \text{ (célérité de la lumière dans le vide)} \end{array}$$

Lorsqu'on provoque une décharge électrique dans une ampoule enfermant un gaz, celui-ci peut émettre de la lumière. La décomposition de cette lumière montre que son spectre d'émission peut être composé de raies fines et d'un fond continu.

Schrödinger montra que si la lumière est émise avec des longueurs d'onde précises, c'est que les changements d'énergie de l'atome ne sont pas quelconques mais au contraire bien définis : en passant d'un niveau supérieur à un niveau inférieur ce qui correspond à l'énergie d'un rayonnement de longueur d'onde déterminée. Les énergies E_n des différents états possibles suivent la relation :



$$E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{avec} \quad Z=1 \text{ pour l'atome d'hydrogène et } R_y=13,6 \text{ eV (constante de Rydberg)}$$

Pour ioniser un atome d'hydrogène pris dans son état fondamental, il faut lui apporter une énergie minimale de 13,6 eV. On considère que l'énergie nulle de l'électron correspond au cas où il n'est plus lié au noyau (vitesse nulle). Cette hypothèse fixe le niveau fondamental à -13,6 eV ($n=1$).

II. TRAVAIL EXPERIMENTAL (en salle de TP)

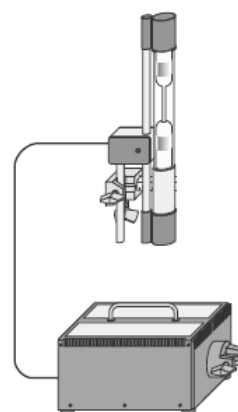
1. Le matériel

Vous disposez pour ce travail :

- ✚ d'une lampe "Balmer"
- ✚ d'un spectroscope à fente
- ✚ d'un monochromateur

1) Lampe Balmer

La lampe Balmer est un tube à décharge contenant de la vapeur d'eau. La décharge électrique (1500 Volts, 50 mA) provoque la dissociation des molécules d'eau en atomes d'hydrogène et en groupements hydroxyles. Les fragments obtenus ont également absorbé de l'énergie, ils vont alors perdre cette énergie en émettant de la lumière.



2) Spectroscope à fente

À la sortie du prisme, les différentes radiations contenues dans la lumière blanche sont dispersées : elles ont subi des déviations différentes.



3) Le monochromateur

Un monochromateur est un instrument permettant, à partir d'un faisceau incident polychromatique, de sélectionner une radiation de longueur d'onde particulière. Le faisceau incident est diffracté par un réseau et un miroir permettant de focaliser la radiation désirée sur la fente à travers laquelle l'observateur regarde la lumière émise. Un affichage de la longueur d'onde solidaire de la position du réseau permet de connaître la longueur d'onde de la radiation observée.



II. Observations

1) Observer à l'œil nu:

- ✚ la lumière ambiante
- ✚ le tube d'éclairage de la salle
- ✚ la lampe "Balmer"

Noter vos observations directement sur le document à rendre.

2) Observer avec le spectroscope à fente :

- ✚ La lumière ambiante
- ✚ Le tube d'éclairage de la salle.
- ✚ La lampe "Balmer"

Noter vos observations directement sur le document à rendre.

3) Observer avec le monochromateur :

- ✚ La lampe "Balmer"

Noter vos observations directement sur le document à rendre.

Pour cela, placer le monochromateur devant la lampe Balmer.

ATTENTION, une fois allumée, la lampe ne doit pas être déplacée ni heurtée !



COMPTE-RENDU : REDIGER DIRECTEMENT SUR LES feuilles fournies

TP 2 : Travaux sur serveur interactif (WIMS)

C'est quoi WIMS ? (Extraits de : <http://wims.auto.u-psud.fr/wims/faq/fr/>)

WIMS (WWW Interactive Multipurpose Server) est un serveur d'exercices interactifs. Il est à la disposition des enseignants et des étudiants. En tant qu'étudiant (élève), vous pouvez y travailler librement ou dans une classe que votre enseignant a créé. Un grand nombre d'exercices et de documents sont disponibles, de toutes disciplines (mathématiques, physique, chimie, français, anglais, histoire, géographie, etc.), et de tous niveaux (de l'école primaire à la recherche). Les tâches sont effectuées par le serveur et non sur l'ordinateur de l'utilisateur. Il n'y a rien à installer : un navigateur et un accès à internet suffisent.



Une notation automatique vous sera attribuée pour chaque série d'exercices. Cette notation ne se fera qu'en l'activant (activer la notation / suspendre la notation). Mais avant l'activation, il est fortement conseillé de s'entraîner. Pour vous exercer, vous suspendrez votre note au début. Dès que possible, vous l'activerez pour faire un maximum de types d'exercices.

Quels exercices ?

Seuls les exercices définis par l'enseignant, seront accessibles dans votre classe. Par exemples : représentation de CRAM, représentation de Lewis, géométrie VSEPR d'une molécule ...

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/>

PÉRIODE	GROUPE 1 IA		NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985)										NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)						GROUPE 18 VIIIA	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	1 1.0079 H HYDROGÈNE																	2 4.0026 He HÉLIUM		
2	3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BÉRYLLIUM											5 10.811 B BORE	6 12.011 C CARBONE	7 14.007 N AZOTE	8 15.999 O OXYGÈNE	9 18.998 F FLUOR	10 20.180 Ne NÉON		
3	11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNÉSIMUM											13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICIUM	15 30.974 P PHOSPHORE	16 32.065 S SOUFRE	17 35.453 Cl CHLORE	18 39.948 Ar ARGON		
4	19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANE	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROME	25 54.938 Mn MANGANÈSE	26 55.845 Fe FER	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu CUIVRE	30 65.39 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SÉLÉNIUM	35 79.904 Br BROME	36 83.80 Kr KRYPTON		
5	37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.94 Mo MOLYBDÈNE	43 (98) Tc TECHNÉTIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn ETAIN	51 121.76 Sb ANTIMOINE	52 127.60 Te TELLURE	53 126.90 I IODE	54 131.29 Xe XÉNON		
6	55 132.91 Cs CÉSIMUM	56 137.33 Ba BARYUM	57-71 La-Lu Lanthanides	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALE	74 183.84 W TUNGSTÈNE	75 186.21 Re RHÉNIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 200.59 Hg MERCURE	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb PLOMB	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATE	86 (222) Rn RADON		
7	87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinides	104 (261) Rf RUTHERFORDIUM	105 (262) Db DUBNIUM	106 (266) Sg SEABORGIUM	107 (264) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (268) Mt MEITNERIUM	110 (281) Uun UNUNNIUM	111 (272) Uuu UNUNUNIUM	112 (285) Uub UNUNBIUM		114 (289) Uuq UNUNQUADIUM						

Lanthanides

Copyright © 1998-2002 EniG. (eni@ktf-split.hr)

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)

La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande.

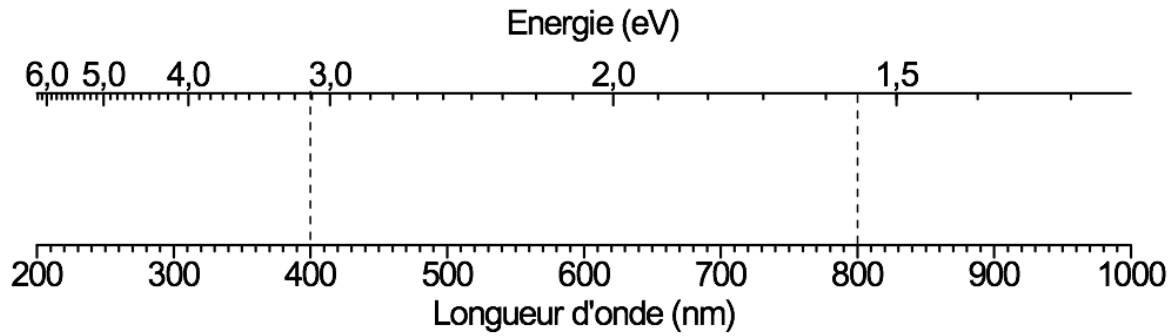
Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

57 138.91 La LANTHANE	58 140.12 Ce CÉRIUM	59 140.91 Pr PRASÉODYME	60 144.24 Nd NÉODYME	61 (145) Pm PROMÉTHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.04 Yb YTTERBIUM	71 174.97 Lu LUTÉTIUM
------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------

Actinides

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

4. A partir du tableau précédent, placer les raies observées sur le diagramme ci-dessous :



5. Quelle serait la longueur d'onde du photon émis lors de la transition de la plus grande énergie possible de la série de Balmer ? Peut-on l'observer ? Justifier votre réponse. (3 lignes max)

.....

.....

.....

6. Représenter par des flèches sur le diagramme ci-dessous toutes les transitions observées (pour la lampe Balmer).

