

Pass
SUP

UN LIVRE



UN SITE

CHIMIE PHYSIQUE

RÉUSSIR SON ANNÉE
EN FILIÈRE SANTÉ

PASS

L.AS

Biotech

Pharma

Pierre-Alexis Gauchard • Cécile Vanhaverbeke
Marine Peuchmaur

PUG

Regroupant l'ensemble des connaissances de chimie physique nécessaires aux étudiants souhaitant poursuivre efficacement leur parcours en filière santé, cet ouvrage leur assure la compréhension des notions clés de la discipline, quelle que soit leur formation d'origine.

Présentant de manière claire et synthétique les notions enseignées pendant le Parcours d'accès spécifique santé (PASS), il aborde tous les concepts de base, depuis la structure et la représentation des atomes, jusqu'aux principes plus avancés tels que les aspects orbitaires de la liaison covalente.

Destiné principalement aux étudiants issus de L.AS ou intégrant une licence en biotechnologies ou sciences, il offre, en complément de la version papier, de nombreuses ressources en ligne, disponibles grâce à un système de flashcodes donnant accès de façon immédiate à des exercices d'application, des vidéos claires et didactiques, des compléments de cours et des ressources permettant d'approfondir les notions abordées dans l'ouvrage.

Il complète utilement le volume qui aborde la chimie organique, paru dans la même collection.

Le **Dr Pierre-Alexis Gauchard**, ancien élève de l'ENS Paris Saclay (Cachan), est professeur agrégé de chimie. La **Dre Cécile Vanhaverbeke**, chimiste et la **Dre Marine Peuchmaur**, ingénieure-chimiste, sont maîtresses de conférence.

Ils enseignent la chimie physique, la chimie analytique, la chimie organique et la galénique à l'UFR de pharmacie de l'université Grenoble Alpes depuis de nombreuses années, en intervenant auprès des étudiants de PASS et L.AS, de Biotechnologies pour la Santé et dans le cursus des études de Pharmacie.

Vidéo, tutos,
demos

Savoir, comprendre,
s'entraîner

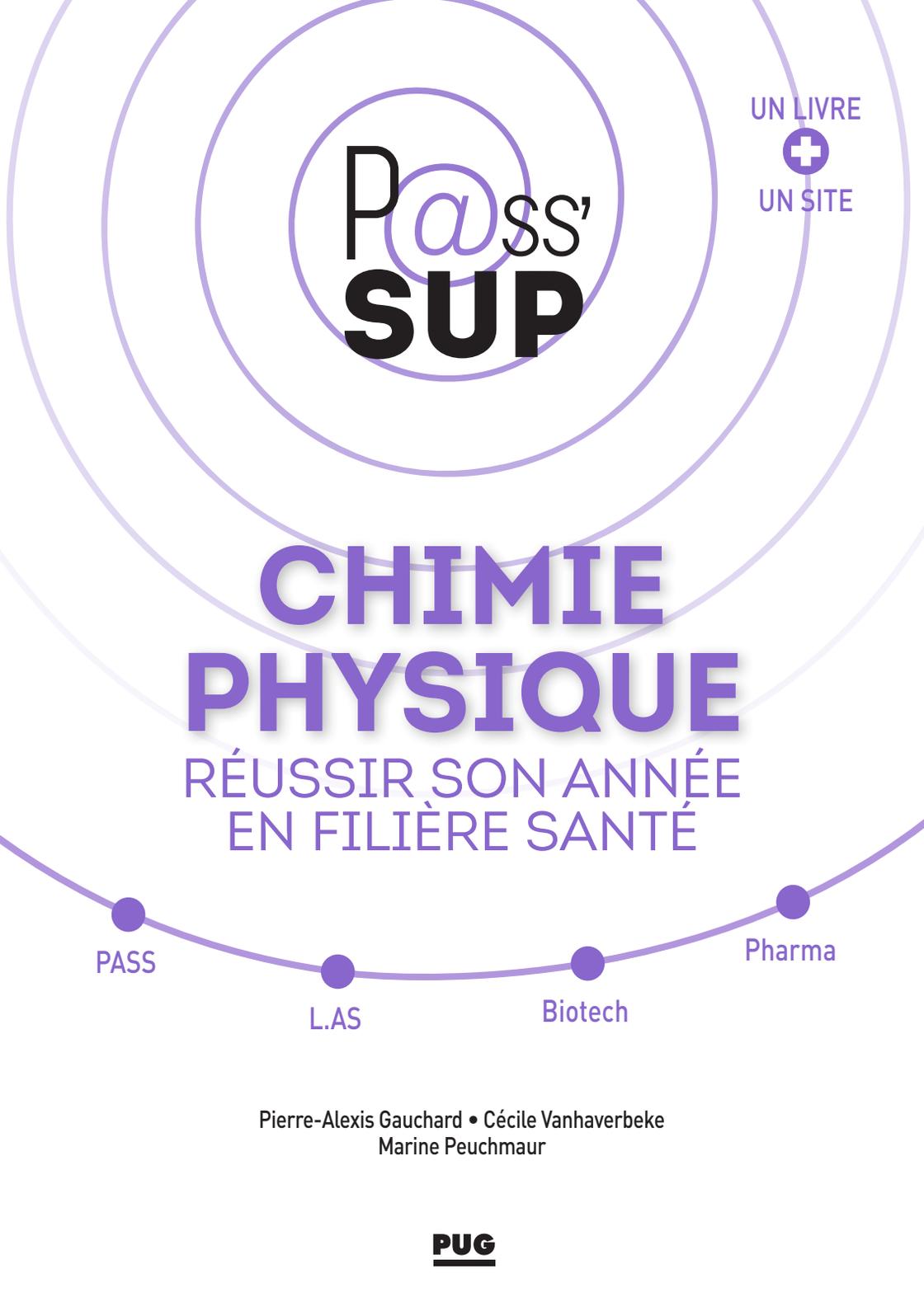
Indispensable
en PASS, L.AS,
Biotech et Pharma

P@ss'Sup : une collection
pour bien vivre ses études
supérieures.

Déclinés par discipline, les ouvrages de la collection P@ss'Sup permettent de réviser les notions fondamentales du lycée, d'acquiescer celles du programme supérieur et de progresser par la pratique. Chaque titre propose de nombreuses ressources complémentaires numériques accessibles gratuitement avec un smartphone.



PUG
15, rue de l'Abbé-Vincent
38600 Fontaine
www.pug.fr
ISBN 978-2-7061-5339-6
ISSN 2740-3084
Prix 19,50 € (TTC France)



**P@SS'
SUP**

UN LIVRE



UN SITE

CHIMIE PHYSIQUE

RÉUSSIR SON ANNÉE
EN FILIÈRE SANTÉ



PASS

L.AS

Biotech

Pharma

Pierre-Alexis Gauchard • Cécile Vanhaverbeke
Marine Peuchmaur

PUG



AVANT-PROPOS

Ce manuel de chimie physique vous apportera toutes les notions de base de première année en études de santé réunies dans un format compact. Enseignants expérimentés, les auteurs y ont regroupé l'ensemble des prérequis de chimie physique nécessaires à une poursuite de scolarité en filière santé.

Les chapitres détaillent les notions clés de la discipline en suivant une progression depuis les concepts de base, comme la structure et la représentation des atomes, jusqu'aux principes plus avancés tels que les aspects orbitaires de la liaison covalente.

En complément de la version papier, de nombreuses ressources supplémentaires sont disponibles grâce à un système de flashcodes donnant accès de façon immédiate à des exercices d'application ainsi qu'à des compléments de cours. Tout au long de votre apprentissage avec le livre, les ressources numériques vous permettront d'approfondir, mais aussi d'appliquer à l'aide d'exercices les notions abordées dans l'ouvrage, ou de les comprendre de façon différente, en particulier grâce à des illustrations et vidéos claires et didactiques.

Ce livre s'adresse donc aux étudiants commençant des études en filières santé, quel que soit leur parcours, qui souhaitent apprendre et comprendre la chimie physique, mais également aux étudiants des années supérieures, qui trouveront un grand intérêt dans ce manuel pour revoir ou consolider des notions fondamentales réutilisées dans d'autres disciplines tout au long de leur scolarité.



Pour accéder aux compléments numériques (ressources, exercices, vidéos, complément de cours), flashez un QR code à l'aide de votre smartphone

(ou saisissez l'url suivante dans votre navigateur internet :

<https://www.pug.fr/store/page/510/chimie-physique-les-complements>)

puis entrez le mot de passe **ATOME**

CHAPITRE 1. MODÈLES POUR L'ATOME	4	CHAPITRE 6. DESCRIPTION ET ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE EN SOLUTION AQUEUSE	82
Structure atomique de la matière	5	Cadre de l'étude	83
Transformations nucléaires	8	Modélisation d'une transformation chimique en solution aqueuse	83
Modèle de la mécanique classique	11	Critère d'évolution d'un système chimique	86
Modèle quantique de l'atome	14	CHAPITRE 7. RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES	92
Représentation des orbitales atomiques (OA)	16	Introduction : généralités sur les acides et les bases	93
CHAPITRE 2. CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE ET CLASSIFICATION PÉRIODIQUE	18	Prévisions des réactions acides-bases	100
Configuration électronique des atomes polyélectroniques	19	Calculs de pH	102
Configuration électronique de valence	24	Les solutions tampons	110
Classification périodique des éléments	28	CHAPITRE 8. RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION	112
CHAPITRE 3. ARCHITECTURE MOLÉCULAIRE	37	Généralités sur les oxydants et réducteurs	113
Les trois types de liaisons chimiques	38	Écriture des réactions d'oxydoréduction	116
La théorie de Lewis	39	Le potentiel redox	119
Caractéristiques de la liaison covalente	47	Prévisions des réactions d'oxydoréduction	124
Notion de liaisons covalentes délocalisées : la mésomérie	49	CHAPITRE 9. RÉACTIONS DE COMPLEXATION ET DE PRÉCIPITATION/SOLUBILITÉ	127
Géométrie des molécules	52	Équilibres de complexation	128
CHAPITRE 4. ASPECTS QUANTIQUES DE LA LIAISON COVALENTE	60	Équilibres de solubilité ou de précipitation	132
Théorie quantique de la liaison covalente	61	CHAPITRE 10. TITRAGES EN SOLUTION AQUEUSE	136
Théorie de l'hybridation	68	Définition	137
CHAPITRE 5. INTERACTIONS INTERMOLÉCULAIRES DE FAIBLE ÉNERGIE	74	Titres potentiométriques	137
Les forces intermoléculaires	75	Titres colorimétriques	138
L'eau solvant	79	Relation à l'équivalence	139
		LEXIQUE	140



CHAPITRE 1

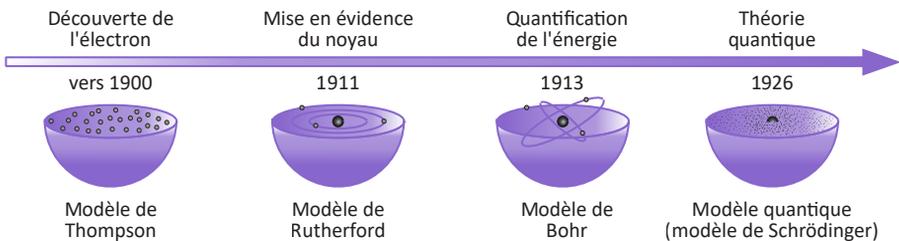
MODÈLES POUR L'ATOME

Ce chapitre présente les caractéristiques de l'atome ainsi que ses principaux modèles de représentation (mécanique classique et mécanique quantique). Les transformations nucléaires sont également abordées.

STRUCTURE ATOMIQUE DE LA MATIÈRE

CARACTÉRISTIQUES DE L'ATOME

L'**atome** est électriquement neutre. Il est composé d'un noyau, chargé positivement et constitué de Z protons et de N neutrons, autour duquel gravitent Z électrons. Il s'agit d'une structure lacunaire : le rayon du noyau est de l'ordre de 10^{-15} m alors que l'atome a un rayon d'environ 10^{-10} m. Différents modèles ont été utilisés pour le décrire.



Le numéro atomique ou nombre de charges, noté Z , correspond au nombre de protons d'un atome. Le nombre de masse, noté A , équivaut au nombre de nucléons, c'est-à-dire à la somme du nombre de protons et de neutrons (soit $A = N + Z$).

Un atome est représenté par un symbole X précédé des indications A en exposant et Z en indice.



PROPRIÉTÉS DE L'ÉLECTRON, DU PROTON ET DU NEUTRON

L'électron est une **particule élémentaire** : c'est une particule considérée comme non sécable dans l'état actuel des connaissances. Les protons et les neutrons sont des particules non élémentaires : ils sont constitués de particules plus petites appelées quarks.

La charge de l'électron est de $-e = -1,6 \cdot 10^{-19}$ C (unité Coulomb), celle du proton est de $+e = +1,6 \cdot 10^{-19}$ C et celle du neutron est nulle. L'atome étant électriquement neutre, il possède le même nombre d'électrons que de protons. L'électron a une masse $m_e \approx 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg. Le neutron et le proton ont des masses sensiblement égales, mais bien plus grandes que celle de l'électron : $m_n \approx m_p \approx 1,7 \cdot 10^{-27}$ kg. La masse d'un atome est donc très fortement localisée au niveau du noyau : $m_{\text{atome}} \approx m_{\text{noyau}}$.



Lorsque ces forces nucléaires n'arrivent plus à assurer la stabilité du noyau, celui-ci se désintègre : cela est à l'origine de la radioactivité.

La cohésion globale de l'atome est assurée par des forces électrostatiques (des forces coulombiennes attractives) entre les charges opposées des protons et des électrons. Dans le noyau, les forces électrostatiques sont répulsives et tendent à éloigner les protons les uns des autres. Les neutrons établissent des forces nucléaires qui contrent ces répulsions et assurent la cohésion du noyau.

MASSE MOLAIRE ATOMIQUE

La **mole** (symbole mol) équivaut à la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités qu'il y a d'atomes dans 12 g de carbone 12 (^{12}C). Ce nombre d'entités est le **nombre d'Avogadro** : $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.



On néglige également le phénomène de défaut de masse dû aux forces nucléaires assurant la cohésion du noyau.

L'**unité de masse atomique** unifiée (u) est le douzième de la masse d'un atome de ^{12}C , soit numériquement l'inverse du nombre d'Avogadro (une mole de ^{12}C a une masse de 12 g et une mole de ^{12}C contient N_A atomes de ^{12}C) : $1 \text{ u} \approx 1,7 \cdot 10^{-24}$ g. Par conséquent, $m_n \approx m_p \approx 1 \text{ u}$.

Le nombre qui mesure la masse d'un atome en u est le même que celui qui mesure une mole de ce même atome en grammes. En première approximation (en négligeant m_e devant m_n et m_p), la masse de l'atome ^AX est égale à A u, et la masse d'une mole

du même atome, appelée masse molaire atomique, est égale à $A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

NOTION D'ÉLÉMENT CHIMIQUE

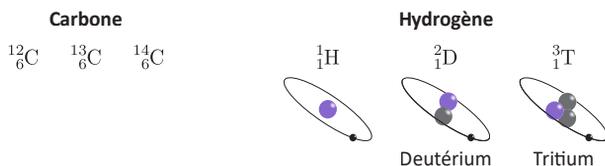
La notion d'atome s'inscrit dans une notion plus large d'élément chimique.

Un **élément chimique** est caractérisé par son nombre de protons, donc par son numéro atomique Z .

Z	1	6	7	8
Élément chimique	Hydrogène ${}_1\text{H}$ (ou H)	Carbone ${}_6\text{C}$ (ou C)	Azote ${}_7\text{N}$ (ou N)	Oxygène ${}_8\text{O}$ (ou O)

La donnée d'un numéro atomique Z suffit à définir un élément chimique et son symbole ${}_Z\text{X}$ ou X . Cependant, à un élément vont pouvoir être associés différents atomes isotopes et différents ions.

Des **atomes isotopes** possèdent le même nombre de protons (même élément), mais avec un nombre de neutrons différent (A différent).



Les trois isotopes de l'élément hydrogène ne sont pas désignés par la même lettre, c'est l'unique élément qui présente cette particularité.

Les différentes **formes ioniques** d'un élément correspondent au gain ou à la perte d'un ou plusieurs électrons.

À l'état atomique, l'élément X possédant Z protons aura également Z électrons. Si cet atome perd un ou plusieurs électrons, il devient un cation (${}_Z\text{X}^+$, ${}_Z\text{X}^{2+}$, ${}_Z\text{X}^{n+}$...); s'il gagne un ou plusieurs électrons, un anion est formé (${}_Z\text{X}^-$, ${}_Z\text{X}^{2-}$, ${}_Z\text{X}^{n-}$...).



EXERCICES D'APPLICATION



MASSE MOLAIRE D'UN ÉLÉMENT

Un élément existe sous forme de différents isotopes dont les proportions (ou pourcentages isotopiques) sont connues.

La **masse molaire** d'un élément est la moyenne pondérée des masses molaires atomiques de tous les isotopes de l'élément.

$$M = \sum_i x_i M_i$$

M_i : masse molaire atomique de l'isotope i
 x_i : proportion relative de l'isotope i



EXERCICES D'APPLICATION



À NOTER

En première approximation, la valeur de la masse molaire d'un élément peut être estimée en considérant que la masse molaire d'un atome en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est égale au nombre de masse A .

TRANSFORMATIONS NUCLÉAIRES

Il existe deux types de réactions nucléaires :

- les **réactions nucléaires spontanées**, dans lesquelles un noyau, dit radioactif, se désintègre en émettant une ou des particules et/ou un rayonnement ;
- les **réactions nucléaires provoquées**, dans lesquelles un noyau cible réagit avec une particule projectile pour produire un noyau de recul et une particule émise et/ou un rayonnement.



COMPLÈMENT DE COURS



TRANSFORMATIONS NUCLÉAIRES SPONTANÉES

La **radioactivité naturelle** s'explique par l'instabilité de certains noyaux appelés **radionucléides**. Les émissions α et β^- seront distinguées.

La **radioactivité artificielle** consiste en une émission β^+ : le radionucléide doit être au préalable créé par une autre réaction nucléaire.

Émissions α , β^- et β^+

Dans le cas de l'**émission α** , la particule émise est un noyau d'hélium qui possède 2 protons et 4 nucléons (donc 2 neutrons).

Dans le cas de l'**émission β^-** , la particule émise est un électron. Simultanément, l'émission d'un antineutrino a lieu.



La radioactivité est caractérisée par la modification de l'élément lors de la transformation, car le nombre de protons est modifié.

Dans le cas de l'**émission β^+** , la particule émise est un positon e^+ (particule élémentaire de charge $+e$ et de même masse que l'électron) et, simultanément, l'émission d'un neutrino a lieu.

Émission α	Émission β^-	Émission β^+
${}^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	${}^{210}_{83}\text{Bi} \rightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} + e^- + \bar{\nu}$	${}^{18}_9\text{F} \rightarrow {}^{18}_8\text{O} + e^+ + \nu$

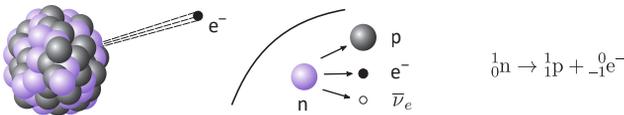
Stabilité/instabilité des noyaux

Lorsque le nombre de protons dans le noyau augmente, la répulsion électrostatique finit par l'emporter sur l'interaction nucléaire (assurée par les neutrons).

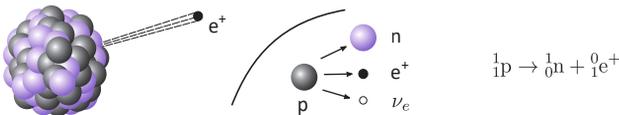
Si, pour les noyaux légers, c'est-à-dire possédant peu de protons ($Z < 20$), la stabilité du noyau est assurée dès que $N \approx Z$, la stabilité des noyaux plus lourds ($Z > 20$) nécessite un ratio N/Z plus élevé ($N > Z$: les noyaux ont besoin de plus de neutrons pour être stables).

Les **noyaux instables** sont de trois types :

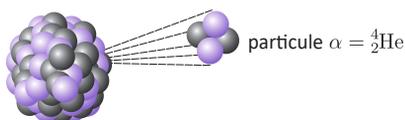
- **Excès de neutrons.** Ces noyaux ont un nombre de neutrons supérieur à celui qu'ils doivent avoir pour être stables. Une désintégration radioactive se produit par transformation d'un neutron en proton, ce qui conduit à la libération d'un électron et donc à une émission β^- . Le proton qui reste au niveau du noyau implique le changement de l'élément.



- **Excès de protons.** Ces noyaux ont trop de protons. La radioactivité est associée au fait qu'un proton se transforme en neutron, entraînant l'émission d'un positon et donc une émission β^+ .



- Noyaux très lourds. L'émission α ne se produit quasiment que pour des noyaux très lourds. En effet, dans ce cas, il y a un excès de nucléons qui va être régularisé par l'émission d'une particule α (noyau d'hélium).



RAYONNEMENT GAMMA

L'émission d'un **rayonnement γ** est un phénomène consécutif à la désintégration radioactive.



Pico = 10^{-12} .
Méga = 10^6 .

La radioactivité conduit à un radionucléide qui est très généralement dans un état excité, puisque le noyau formé est dans un état excité. Celui-ci va se désexciter en émettant un **photon**. La longueur d'onde émise est de l'ordre du picomètre (pm), ce qui correspond à une énergie de l'ordre du MeV (mégaélectronvolt), caractéristique d'un photon γ (se reporter à la formule de la page suivante, reliant l'énergie et la longueur d'onde d'un rayonnement).

TRANSFORMATIONS NUCLÉAIRES PROVOQUÉES

Les transformations nucléaires provoquées sont de trois types :

- La **transmutation** se réalise par capture de diverses particules (électron, neutron, proton ou particule α).
- La **fusion** consiste en la réunion de deux noyaux légers en un noyau plus lourd avec libération d'un neutron et d'une quantité importante d'énergie.
- La **fission** correspond à la cassure, sous l'impact d'un neutron, d'un noyau lourd en deux noyaux plus légers excités. Ceux-ci peuvent à leur tour se scinder pour donner des réactions en chaîne libérant une énergie considérable.

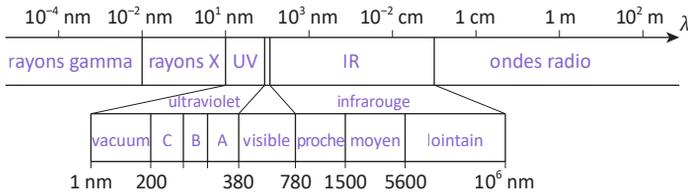
Capture d'une particule α	Fusion	Fission
${}^4_2\text{He} + {}^{27}_{13}\text{Al} \rightarrow {}^{30}_{15}\text{P} + {}^1_0n$	${}^2_1\text{D} + {}^3_1\text{T} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0n$	${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0n \rightarrow {}^{146}_{57}\text{La} + {}^{87}_{35}\text{Br} + 3 {}^1_0n$

MODÈLE DE LA MÉCANIQUE CLASSIQUE

MODÈLE CORPUSCULAIRE DU RAYONNEMENT

Un **rayonnement monochromatique** peut être vu comme une onde électromagnétique (modèle ondulatoire) de fréquence ν et de longueur d'onde λ se propageant à la célérité de la lumière vérifiant la relation $\nu = c/\lambda$.

Un spectre électromagnétique représente donc la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou bien encore de leur énergie.



Un rayonnement monochromatique de fréquence ν peut également être vu comme un flux de petites particules (nommées corpuscules dans le cas du modèle corpusculaire) de masse et de charge nulles, appelées photons, se propageant à la célérité de la lumière et permettant le transport de l'énergie lumineuse. L'énergie d'un rayonnement monochromatique est l'énergie des photons qui constituent ce rayonnement et, pour un rayonnement de fréquence ν , chaque photon possède une énergie E appelée quantum d'énergie :

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{avec } h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s, la constante de Planck}$$

Pour réaliser la séparation des différentes longueurs d'onde (ou des différentes fréquences) d'un rayonnement non monochromatique et ainsi obtenir le spectre de ce rayonnement, un système dispersif (prisme optique, par exemple) est utilisé. Le spectre de la lumière blanche est continu, toutes les longueurs d'onde du visible entre le violet et le rouge y sont retrouvées. À l'inverse, les spectres d'émission ou d'absorption d'éléments chimiques sont discontinus : chaque raie observée a une valeur de fréquence définie. Pour un spectre d'émission, des raies colorées sont émises



Rayonnement monochromatique = rayonnement composé d'une seule fréquence. Célérité = vitesse de propagation d'une onde. $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ est la célérité de la lumière dans le vide.

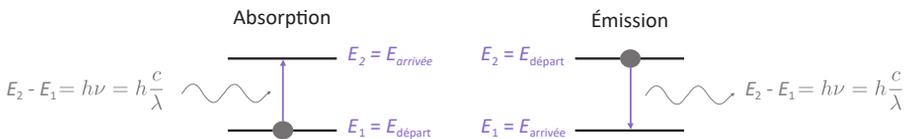


L'énergie ainsi calculée est en joules (J), unité SI de l'énergie. L'énergie d'un rayonnement électromagnétique est souvent exprimée en électronvolts (eV). $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.



par l'entité chimique préalablement excitée ; pour un spectre d'absorption, des raies noires apparaissent, dues à l'absorption de lumière blanche par l'entité.

L'absorption d'une radiation monochromatique de fréquence ν correspond à l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, permettant à un électron de l'entité considérée d'atteindre un niveau énergétique plus élevé (état plus excité), et la différence des énergies d'arrivée et de départ correspond exactement à l'énergie du photon. En émission, un électron préalablement excité se désexcite en libérant un photon d'énergie $h\nu$. L'électron passe à un niveau énergétique moins élevé et la différence entre énergies de départ et d'arrivée de l'électron correspond exactement à l'énergie du photon libéré.



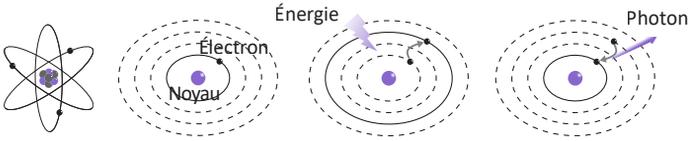
Les observations expérimentales des spectres d'absorption et d'émission sont expliquées par le fait que les niveaux d'énergie accessibles aux électrons ne peuvent prendre que certaines valeurs : ces énergies (émises ou absorbées) ont des valeurs définies, elles sont quantifiées.

À NOTER

Les états de plus basse énergie sont les états les plus stables. Plus un électron est proche du noyau et plus les interactions électrostatiques stabilisantes proton-électron sont fortes, donc plus l'atome est stable.

MODÈLE DE BOHR

Le modèle de Bohr est un modèle de l'atome d'hydrogène qui prend en compte la quantification d'énergie : l'unique électron de l'atome d'hydrogène décrit des orbites circulaires de rayons définis autour du noyau, avec une énergie définie (à une orbite correspond une énergie). L'électron s'éloigne du noyau en absorbant un photon, et se rapproche du noyau en émettant un photon.



Les énergies E_n et rayons R_n des orbites ne dépendent que du seul paramètre n , un **entier non nul**, qui définit les niveaux accessibles dans le diagramme énergétique.

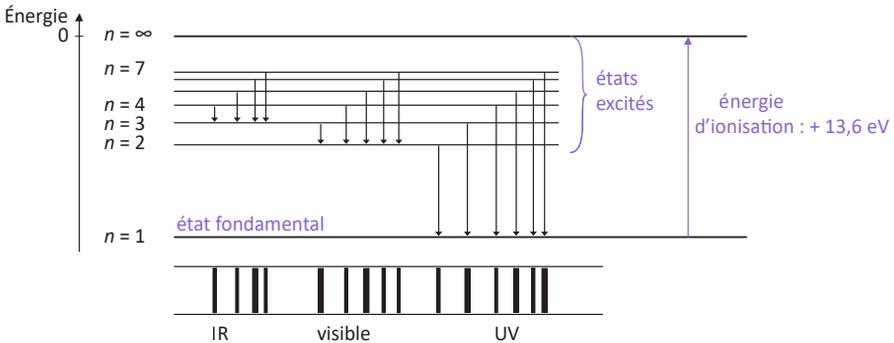
$$R_n = a_0 n^2 \quad \text{où } a_0 = 53 \text{ pm, le rayon de Bohr}$$

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2} \quad \text{en eV avec cette formule}$$

Plus le rayon de l'orbite est grand, et plus l'énergie est grande. Le niveau le plus bas en énergie ($n = 1$) est appelé état fondamental : c'est le niveau le plus stable, d'énergie $-13,6$ eV. Les autres niveaux sont des états excités. Si l'électron atteint le niveau d'énergie nulle ($n \rightarrow \infty$), il n'est plus en interaction avec le noyau : il a quitté l'atome, qui est alors ionisé. L'énergie d'ionisation correspond donc à la différence d'énergie entre l'état d'énergie nulle et l'état fondamental, soit $+13,6$ eV.



Les énergies ont des valeurs négatives : elles augmentent lorsque l'on s'approche de zéro.



Remarque

Le paramètre n sera retrouvé dans le modèle quantique de Schrödinger sous le nom de « nombre quantique principal ». ■

MODÈLE QUANTIQUE DE L'ATOME

INTRODUCTION

Si le modèle de Bohr justifie le spectre de l'atome d'hydrogène, il présente certaines limites. En particulier, il ne permet pas d'expliquer toutes les raies des spectres d'émission et d'absorption des atomes polyélectroniques (avec plus d'un électron). La mécanique quantique a pu apporter des réponses en abandonnant l'idée de trajectoire pour l'électron.

LE MODÈLE DE SCHRÖDINGER

La mécanique quantique va alors se substituer à la mécanique classique en définissant l'électron par son énergie et par sa répartition spatiale sous forme d'onde, appelée **fonction d'onde**. Celle-ci permet de calculer la probabilité de présence de l'électron en un point de l'espace au sein d'un nuage électronique. Cette description probabiliste n'autorise plus la schématisation de l'atome.



COMPLÉMENT
DE COURS



Le **modèle quantique** de l'atome est régi par l'**équation de Schrödinger**, dont l'interprétation est délicate mais qui est adaptée aux particules de masse très faible.

La résolution de cette équation permet d'obtenir les valeurs d'énergie accessibles à l'électron et les fonctions d'onde mathématiques pouvant régir le comportement de l'électron.

Au niveau de l'énergie, l'équation de Schrödinger n'a de solutions que pour certaines valeurs d'énergie ; ce sont donc des niveaux d'énergie quantifiée, appelés **énergies propres**. Les fonctions solutions associées, appelées **fonctions propres** ou **orbitales atomiques** (OA), permettent d'accéder à la probabilité de présence de l'électron en un point de l'espace (mais pas à sa position exacte).

Pour une valeur d'énergie propre, il est possible d'avoir plusieurs fonctions propres qui vérifient l'équation de Schrödinger : il s'agit de **fonctions propres (ou OA) dégénérées**. L'inverse n'est pas vrai : pour une fonction propre donnée, il n'y a qu'une seule valeur d'énergie propre possible.

Énergies propres et doublet quantique (n, ℓ)

Les énergies propres dépendent de deux paramètres : les **nombre quantiques principal n (entier strictement positif) et secondaire ℓ (qui varie pour n fixé par pas entier de 0 à $n-1$)**. Le couple (n, ℓ) définit une valeur d'énergie associée à ce que l'on nomme un **sous-couche énergétique**. En fonction de la valeur de ℓ , une nomenclature spécifique d'origine spectroscopique est utilisée pour nommer les sous-couches.

valeur de ℓ	0	1	2	3	4
sous-couche de type	ns	np	nd	nf	ng



Dans le modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène (un seul électron), l'énergie ne dépend que de n . Dès qu'il y a plusieurs électrons, l'énergie dépend de n et de ℓ .

Orbitales atomiques et triplet quantique (n, ℓ, m)

Ces fonctions solutions de l'équation de Schrödinger, ou OA, dépendent de trois nombres quantiques : n, ℓ et m , le **nombre quantique magnétique**. Les valeurs de m sont également quantifiées : m est un entier relatif qui varie entre $-\ell$ et $+\ell$. D'où les possibilités suivantes :

$n > 0$	$0 \leq \ell \leq (n-1)$	sous-couche	$E_{n,\ell}$	$-\ell \leq m \leq +\ell$	orbitale atomique
1	0	1s	$E_{1,0}$	0	1s
2	0	2s	$E_{2,0}$	0	2s
	1	2p	$E_{2,1}$	-1, 0, +1	2p ₋₁ , 2p ₀ , 2p ₁ (3 OA dégénérées)
3	0	3s	$E_{3,0}$	0	3s
	1	3p	$E_{3,1}$	-1, 0, +1	3p ₋₁ , 3p ₀ , 3p ₁ (3 OA dégénérées)
	2	3d	$E_{3,2}$	-2, -1, 0, +1, +2	3d ₂ , 3d ₋₁ , 3d ₀ , 3d ₁ , 3d ₂ (5 OA dégénérées)

Par exemple, pour $n = 2$, il existe deux possibilités pour ℓ :

- $\ell = 0$, sous-couche notée 2s d'énergie $E_{2,0}$, m ne peut valoir que 0 : il existe une unique orbitale atomique pour ce niveau énergétique, l'OA 2s ;
- $\ell = 1$, sous-couche notée 2p d'énergie $E_{2,1}$, m peut prendre les valeurs de -1, 0 et +1 : il existe trois orbitales atomiques pour ce niveau énergétique. Ces OA, notées 2p₋₁, 2p₀, 2p₊₁, sont dégénérées.



Pour ℓ donné, il y a $(2\ell+1)$ OA dégénérées sur la sous-couche, d'où une orbitale s, trois orbitales p et cinq orbitales d.

Le quadruplet quantique (n, ℓ, m, m_s) propre à un électron

En plus des trois nombres quantiques précédemment présentés, le modèle quantique introduit un quatrième nombre quantique pour rendre compte des propriétés magnétiques de l'électron.

L'électron possède un mouvement de révolution sur lui-même appelé spin (s), avec $s = 1/2$. Le sens de rotation du spin est caractérisé par le **moment magnétique de spin** ou **nombre quantique de spin** m_s , qui ne peut valoir que $+1/2$ ou $-1/2$.



EXERCICES
D'APPLICATION



L'état de tout électron est défini par la donnée du quadruplet des quatre nombres quantiques (n, ℓ, m, m_s).

REPRÉSENTATION DES ORBITALES ATOMIQUES (OA)

Pour comprendre ultérieurement comment les atomes s'unissent, il est intéressant de connaître la « forme » des OA. Cependant, ces OA sont des fonctions mathématiques solutions de l'équation de Schrödinger dépourvues de sens physique : la densité de probabilité de présence de l'électron à un niveau d'énergie donné correspond en réalité au carré des fonctions propres. La forme des OA est la représentation des densités de probabilité de présence de l'électron.

Les représentations des OA dépendent des nombres quantiques : n ne précise que le volume global de l'OA, ℓ , sa forme et m , son orientation.

Seules les OA de type ns et np seront présentées dans ce livre. Les OA de type nd sont traitées en complément de cours.



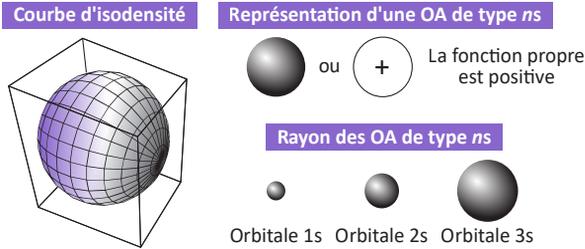
COMPLÈMENT
DE COURS



OA DE TYPE ns

Pour les orbitales atomiques de type ns ($\ell = 0$), la courbe d'isodensité, c'est-à-dire l'enveloppe sur laquelle la probabilité de présence de l'électron est identique en chaque point, correspond à une sphère : les OA ns sont représentées par des boules (rond plein ou avec un signe + selon les conventions).

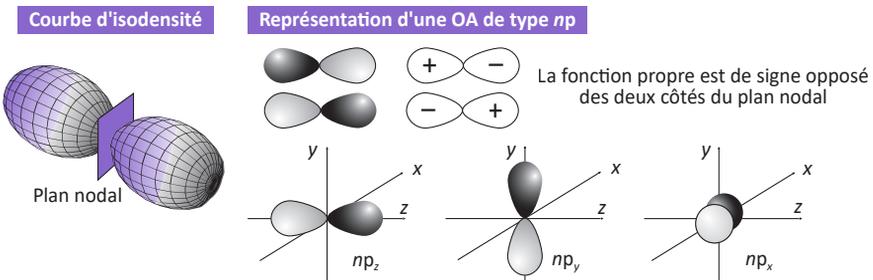
La représentation de l'OA ns nous renseigne sur sa forme mais également sur son rayon, c'est-à-dire sur la distance électron-noyau la plus probable. Ce rayon augmente quand n augmente : la probabilité qu'un électron décrit par une orbitale $3s$ soit plus éloigné du noyau qu'un électron décrit par une orbitale $1s$ est importante ; néanmoins, ce n'est pas certain, puisque la position de l'électron n'est pas connue (probabilité de présence).



OA DE TYPE np

La courbe d'isodensité de probabilité de présence de l'électron pour une orbitale np fait apparaître une enveloppe à double lobe : les OA de type np présentent une symétrie cylindrique. Ces OA possèdent un plan nodal à l'intersection des deux lobes : sur cette zone, la probabilité de présence de l'électron est nulle. La fonction propre étant de signes opposés de part et d'autre du plan nodal, les représentations classiques feront apparaître deux lobes de couleur différente ou de signe différent. La taille des orbitales np augmente aussi quand n augmente.

Les trois OA de type np dégénérées (np_{-1} , np_0 , np_{+1}) diffèrent par leur orientation dans l'espace définie par la valeur de m (-1 , 0 ou $+1$). Ces OA np , orthogonales entre elles et orientées selon les axes x , y et z du repère orthonormé, sont notées np_x , np_y et np_z .





LEXIQUE

α alpha	λ lambda	ρ rhô
β bêta	μ mu	σ, Σ sigma
γ gamma	ν nu	χ chi, khi
δ, Δ delta	ξ xi, ksi	ψ psi
ε epsilon	π pi	ω oméga

A

Acide p. 93
 Acide faible p. 98
 Acide indifférent p. 99
 Activité p. 83
 Ampholyte p. 94
 Amphotère p. 94
 Amphotère redox p. 117
 Anion p. 26
 Atome p. 5
 Autoprotolyse de l'eau p. 95
 Avancement de réaction p. 84

B

Base p. 93
 Base faible p. 98
 Base indifférente p. 99

C

Cases quantiques p. 21
 Cation p. 27
 Charges formelles p. 43
 Classification périodique p. 28
 Coefficients
 stœchiométriques p. 84
 Complexe p. 128
 Configuration électronique p. 19
 Constante d'acidité p. 96
 Constante de basicité p. 96
 Constante d'équilibre p. 88

Constante de formation p. 129
 Constante de solubilité p. 133
 Couple d'oxydoréduction
 (ou redox) p. 133

D

Demi-équation redox p. 116
 Demi-pile p. 119
 Diagramme
 corrélé/non corrélé p. 66
 Diagramme de
 prédominance p. 99, 130
 Diagramme énergétique p. 21, 61
 Diamagnétique p. 65
 Dipôle électrostatique p. 76
 Dismutation p. 125
 Dissociation p. 96
 Domaine d'Henderson p. 102
 Doublet non liant p. 39
 Doublets σ et π p. 39

E

Échelle d'acidité (ou des pK_a) p. 98
 Effet d'ion commun p. 134
 Effet nivelant de l'eau p. 98, 126
 Électrode p. 119
 Électron p. 5
 Électrons appariés p. 25
 Électron célibataire p. 25
 Électron de cœur p. 24

Électron de valence p. 24
Électron externe p. 25
Électronégativité p. 35
Élément chimique p. 7
Émission α , β^- , β^+ p. 8
Énergie d'ionisation p. 34
Équation chimique p. 84
Équivalence p. 137
État d'équilibre p. 87
État fondamental p. 13
État physique p. 75

F

Figure de répulsion p. 53
Fission p. 10
Force électromotrice p. 120
Forces électrostatiques p. 6
Forces intermoléculaires p. 75
Formule de Lewis p. 39
Formule ou équation
de Nernst p. 122
Formules mésomères
(ou de résonance) p. 49
Fusion p. 10

G, H

Gaz nobles p. 31
Géométrie des molécules p. 53
Halogène p. 31
Hétérogène p. 83
Homogène p. 83
Hybride de résonance p. 51
Hypervalence p. 42

I

Indice de liaison p. 65
Interactions
de van der Waals p. 78

Interactions électrostatiques p. 77
Isoélectronique p. 45
Isotopes p. 7

L

Lacune électronique p. 25
Lewis (théorie et formules) p. 39
Liaison covalente p. 38
Liaison de coordination p. 128
Liaison hydrogène p. 79
Liaison ionique p. 38
Liaison métallique p. 38
Liaison polarisée p. 47
Ligand p. 128
Loi d'action des masses p. 88
Loi de dilution d'Ostwald p. 107

M

Masse molaire p. 8
Masse molaire atomique p. 6
Mésomérie p. 49
Métaux alcalino-terreux p. 31
Métaux alcalins p. 31
Métaux de transition p. 32
Méthode CLOA p. 61
Méthode de la réaction
prépondérante p. 103
Modèle de Bohr p. 12
Modèle quantique p. 14
Mole p. 6
Moment dipolaire p. 48, 57
Moment magnétique de spin p. 16
Monovalent p. 41

N

Neutron p. 5
Nombre d'Avogadro p. 6
Nombre de masse p. 5

Nombre d'oxydation
[ou degré d'oxydation] p. 114
Nombres quantiques p. 15
Noyau p. 5
Nucléon p. 5
Numéro atomique Z p. 5

O

Orbitale atomique p. 14
Orbitales atomiques
dégénérées p. 14
Orbitale moléculaire p. 61
Oxydant p. 113

P

Paramagnétique p. 67
pH p. 96
Photon p. 10
Pile p. 119
Polarisabilité p. 76
Polarisation p. 76
Polarité p. 57
Polyacide p. 94
Polybase p. 94
Potentiel redox p. 119
Potentiel standard p. 121
Potentiométrie p. 137
Pouvoir tampon p. 110
Précipité p. 132
Principe d'exclusion de Pauli p. 20
Proton p. 5

Q, R

Quotient de réaction p. 86
Radical p. 40
Radioactivité p. 8
Radionucléides p. 8
Rayon atomique p. 33
Rayon ionique p. 33

Rayonnement γ p. 10
Rayonnement
monochromatique p. 11
Réactif limitant p. 87
Réaction acide-base p. 94
Réaction équilibrée p. 87
Réaction totale p. 87
Recouvrement p. 62
Réducteur p. 113
Règle de Hund p. 22
Règle de Klechkowski p. 19
Règle de l'octet p. 41
Règle de stabilité p. 19, 40
Règle du duet p. 40
Règle du gamma p. 101, 124
Relation de
Henderson-Hasselbalch p. 99
Représentation de Cram p. 52
Représentation de Lewis p. 25

S

Soluté p. 83
Solution saturée p. 132
Solution tampon p. 110
Sous-couche p. 15
Spectre électromagnétique p. 11

T

Taux de dissociation p. 86
Tétravalence p. 41
Théorie de l'hybridation p. 68
Théorie VSEPR
ou de Gillespie p. 52
Titrage p. 137
Transmutation p. 10

U, V

Unité de masse atomique p. 6
Valence p. 40