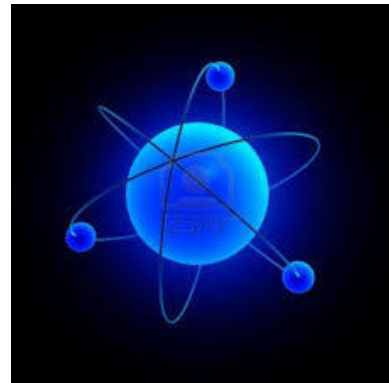


# Chimie Quantique II



FIZIR MERIEM

# Table des matières



|  |    |
|--|----|
| <b>Introduction</b>  | 4  |
| <b>I - Objectifs générales du cours</b>  | 6  |
| <b>II - Prés-requis du cours</b>   | 7  |
| <b>III - test d'entrée</b>   | 8  |
| 1. Exercice : Liaison sigma .....  | 8  |
| 2. Exercice : simple ou double liaison .....                                     | 8  |
| 3. Exercice : Trigonométrie .....  | 8  |
| 4. Exercice : le discriminant .....  | 9  |
| <b>IV - Chapitre I. Structure électronique des atomes</b>                        | 10 |
| 1. Objectifs intermédiaires du chapitre et pré-requis nécessaires .....          | 11 |
| 2. Les nombres quantiques .....  | 11 |
| 2.1. Le nombre quantique principal $n$ , avec $n = 1, 2, \dots$ .....            | 11 |
| 2.2. Le nombre quantique secondaire $l$ , avec $l = 0, 1, \dots, n-1$ .....      | 12 |
| 2.3. Le nombre quantique magnétique $m$ , avec $m \in [-l, +l]$ .....            | 12 |
| 2.4. Le 4ème nombre quantique: le spin .....                                     | 12 |
| 3. Configuration électronique .....  | 12 |
| 3.1. Principe d'exclusion de Pauli : toujours vérifié .....                      | 13 |
| 3.2. Règle de Klechkowsky .....  | 13 |
| 3.3. Règle de Hund .....   | 13 |
| 4. Représentation des orbitales atomiques .....                                  | 13 |
| 5. L'état de l'électron dans l'atome d'hydrogène .....                           | 14 |
| 5.1. Les énergies des orbitales atomiques de hydrogène .....                     | 14 |
| 6. L'état de l'électron dans l'atome d'hydrogènoïde .....                        | 15 |
| 6.1. Spectre de l'atome d'hydrogène .....  | 16 |
| 7. Exercice d'évaluation .....   | 17 |
| 7.1. Exercice : longueur d'onde du rayonnement lumineux .....                    | 17 |
| 7.2. Exercice : configuration électronique .....                                 | 17 |
| 7.3. Exercice : la configuration électronique de K .....                         | 18 |
| <b>V - Évaluation globale : Travaux dirigés n ° 1 et stratégie d'orientation</b> | 19 |
| <b>Solutions des exercices</b>   | 20 |

|                      |    |
|----------------------|----|
| <b>Glossaire</b>     | 22 |
| <b>Abréviations</b>  | 23 |
| <b>Références</b>    | 24 |
| <b>Bibliographie</b> | 25 |

# Introduction



La chimie quantique est une branche de la chimie théorique qui applique la mécanique quantique<sup>p.22</sup> aux systèmes moléculaires pour étudier les processus et les propriétés chimiques.

Le comportement électronique et nucléaire des molécules étant responsable des propriétés chimiques ne peut être décrit adéquatement qu'à partir de l'équation du mouvement quantique (Équation de Schrödinger) et des autres postulats fondamentaux de la mécanique quantique. Cette nécessité a motivé le développement de concepts (notamment orbital moléculaire, ...) et de méthodes de calculs numériques qui ont permis à la chimie moderne de faire des progrès considérables tant en ce qui concerne la compréhension des phénomènes que des applications.

Cette cours contient 5 chapitres :

Chapitre I : Structure électronique des atomes;

Chapitre II : Structure électronique des molécules;

Chapitre III : Propriétés électroniques des molécules

Chapitre IV : Équation de Schrödinger et Hamiltonien de molécule

Chapitre V: Méthode de Hückel (principe et application).

Ces chapitres sont présentés de manière progressive de sorte que l'étudiant puissent d'adapté à la nouvelle manière d'apprentissage. Le cour théorique est renforcée par des exercices d'évaluation en cour et des séries d'exercices qui sont résolues aux séances de TD. Les étudiants sont aussi orientés vers des liens d'apprentissage à savoir des cours en ligne ou des vidéos explicatifs plus détaillés.

La carte conceptuelle est un outil fondamental pour préciser comment le cour sera géré (voir schème.1).

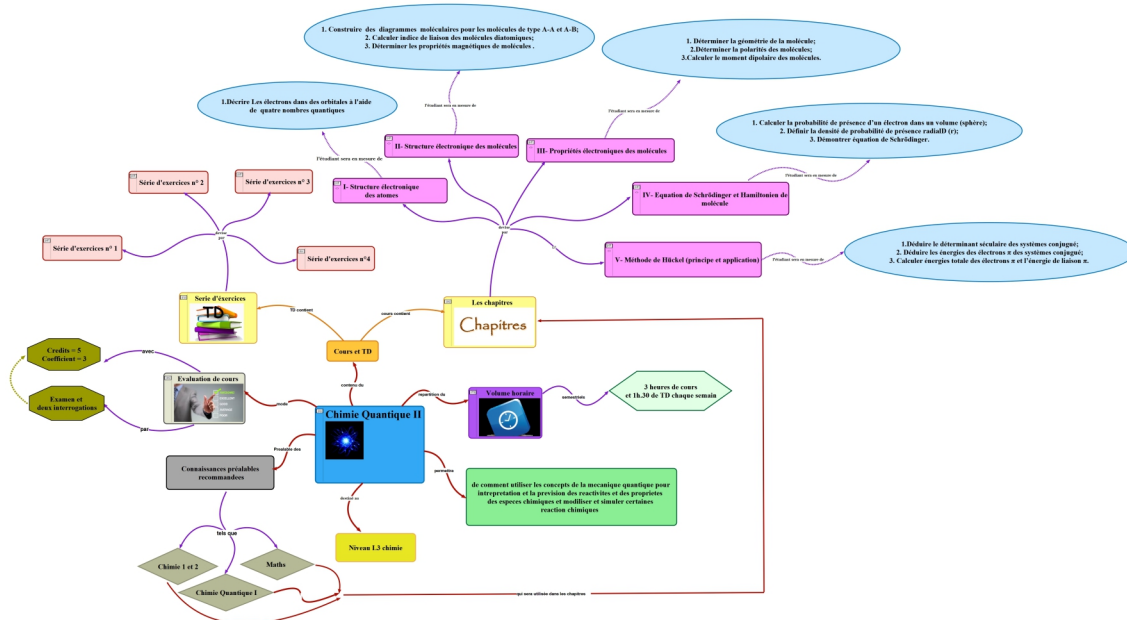


Schéma.1 La carte conceptuelle du module chimie quantique II

# Objectifs générales du cours



A l'issue de ce cours, l'étudiant pourra :

- Connaître le comportement électronique des molécules
- Calculer les énergies des orbitales atomiques de différents atomes
- Analyser les spectres d'émission des différentes espèces chimiques
- Interpréter les propriétés des espèces chimiques par utilisation des notions de la mécanique quantique
- Identifier les types d'hybridation de différents types de molécules
- Différencier entre les molécules polaires et apolaires
- Calculer la probabilité de présence d'un électron dans un volume (sphère)
- Déterminer les énergies des orbitales moléculaires des électrons  $\pi$  dans les systèmes d'hydrocarbures conjugués.

# Prés-requis du cours



Pour avancer en toute fluidité à travers les notions présentées dans ce cours, et tirer le maximum de ce dernier, il faut connaître :

- La composition nucléaire des atomes
- Les types des liaisons chimiques dans les molécules (liaison sigma et pi)
- Maths ( Trigonométrie, Résoudre les équations de différent degrés, Intégrales et Dérivées des fonctions mathématiques).

# test d'entrée



|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| Exercice : Liaison sigma            | 8 |
| Exercice : simple ou double liaison | 8 |
| Exercice : Trigonométrie            | 8 |
| Exercice : le discriminant          | 9 |

## 1. Exercice : Liaison sigma

[solution n°1 p.20]

La liaison  $\sigma$  (prononcer sigma) est une liaison chimique :

- covalente
- non-covalente

## 2. Exercice : simple ou double liaison

[solution n°2 p.20]

la liaison sigma est une :

- Simple liaison
- Double liaison

## 3. Exercice : Trigonométrie

[solution n°3 p.20]

On pose trois fonctions indispensables en mathématique qui sont cosinus, sinus et tangente, qui sont écrits, si  $\alpha$  est un angle :  $\cos(\alpha)$ ,  $\sin(\alpha)$  et  $\tan(\alpha)$ .

Sachant que dans le triangle rectangle OAB : Côté adjacent : OB. Côté opposé : BA. Hypoténuse : OA

Comment exprimer  $\cos(\alpha)$  ?

- OB/OA
- BA/OA
- BA/OB



## 4. Exercice : le discriminant

[solution n°4 p.20]

calculer le discriminant delta de l'équation  $X^2+2X-3=0$

\* \*

\*

- En cas d'échec, l'étudiant doit consulter les ressources suivants :

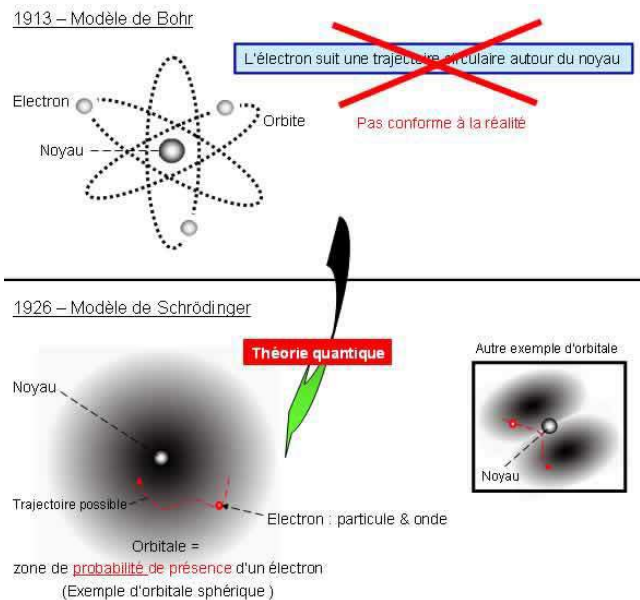
[cf. ][cf. ][cf. ]

# Chapitre I. Structure électronique des atomes

IV

|  |    |
|--|----|
| Objectifs intermédiaires du chapitre et pré-requis nécessaires | 11 |
| Les nombres quantiques   | 11 |
| Configuration électronique                                     | 12 |
| Représentation des orbitales atomiques                         | 13 |
| L'état de l'électron dans l'atome d'hydrogène                  | 14 |
| L'état de l'électron dans l'atome d'hydrogène                  | 15 |
| Exercice d'évaluation  | 17 |

- Dans le model de Bohr de l'atome de hydrogène (voir Figure.1), les électrons de l'atome H orbite autour du noyau chargée positivement, selon la trajectoire circulaire a une certain distance qui je note petit  $r$  de son noyau. Donc, dans le model de Bohr les électrons est orbite comme les planètes autour de soleil.
- Dans mécanique quantique, on ne sait pas précisément ou se trouve les électrons, par contre on peut définir une zone dans l'espace dans laquelle on a une très grandes probabilité de trouver les électrons, on appelle une orbitales. Donc, le électron est dans des orbitales. (1)<sup>p.25</sup> ☞  
p.25 ☞  
- On peut décrire ces électrons dans ces orbitales a laide de quatre nombres quantiques et c'est de ça on va parler dans cette cour.

© Copyright 2015 [www.djinnaco.com](http://www.djinnaco.com)

Chimie. Atome quantique. p1

Figure.1 La différence entre modèle de Bohr et modèle de Schrödinger.

## 1. Objectifs intermédiaires du chapitre et pré-requis nécessaires

Au terme du cours, les étudiants seront capables de :

- Connaître les quatre nombres quantiques
- Connaître la géométrie des orbitales atomiques
- Établir une configuration électronique d'un atome
- Calculer énergie d'absorption et d'émission des atomes excités
- Analyser les spectres d'émission des atomes

L'acquisition de pré-requis pour ce cours regroupe les concepts suivants:

- la composition nucléaire d'un noyau
- Classification des raies du spectre de lumière

## 2. Les nombres quantiques

### 2.1. Le nombre quantique principal $n$ , avec $n = 1, 2, \dots$

C'est le nombre quantique principal, noté  $n$ , qui détermine le niveau principal d'énergie  $E_n$  de l'atome d'hydrogène et définit les couches énergétiques. C'est un entier strictement positif (donc non nul). L'énergie  $E_n$  est quantifiée et se calcule selon la formule : p.24 ↗

$$E_n = \frac{-13.6}{n^2} eV \text{ pour l'atome d'hydrogène.}$$

On appelle niveau (ou couche) l'ensemble des orbitales correspondants à une valeur de  $n$  :

- Le niveau K correspond à  $n = 1$
- Le niveau L correspond à  $n = 2$
- Le niveau M correspond à  $n = 3$  p.24 ↗

## 2.2. Le nombre quantique secondaire $l$ , avec $l = 0, 1, \dots, n-1$

Le nombre quantique secondaire, noté  $l$  (lettre L minuscule ( $l$ ), dans son écriture cursive pour plus de lisibilité), est un entier positif (mais qui peut être nul donc non strictement positif) qui définit la notion de sous-couches (tandis que  $n$  définit la notion de couches, attention à ne pas confondre). Il peut prendre valeurs, de 0 à  $n - 1$ , et détermine la géométrie des orbitales atomiques de sorte que la lettre attribuée à la sous-couche et à l'orbitale est la même. On a donc :

- Orbitale s pour  $l = 0$ ;
- Orbitale p pour  $l = 1$ ;
- Orbitale d pour  $l = 2$ ;
- Orbitale f pour  $l = 3$ .

## 2.3. Le nombre quantique magnétique $m$ , avec $m \in [-l, +l]$

Le nombre quantique magnétique (ou tertiaire), noté  $m$ , est un entier relatif compris entre  $-l$  et  $+l$  (inclus). Ce nombre décrit l'orientation de l'électron dans le champ magnétique des autres charges. Autrement dit,  $m$  détermine l'orientation de l'orbitale.

### Exemple

---

Exemple  $n = 1$ : pour  $l = 1$ , on peut avoir  $m = 1, 0, -1$ .

Exemple  $n = 2$ : pour  $l = 3$ , on peut avoir  $m = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ . Il y a donc  $2l + 1$  valeurs possibles de  $m$ .

## 2.4. Le 4ème nombre quantique: le spin

Le nombre quantique quaternaire dit « nombre de spin » est noté  $m$ . Il est nécessaire pour que l'électron soit complètement décrit par la fonction d'onde; pour autant, elle n'en dépend pas. Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs :  $+1/2$  ou  $-1/2$ . Il définit l'orientation de l'électron dans le champ magnétique. Ce quatrième nombre quantique est lié au spin de l'électron qui est de valeur  $S = 1/2$ : c'est une caractéristique intrinsèque de l'électron.

## 3. Configuration électronique

La configuration électronique fondamentale des atomes indique la répartition des électrons dans les différentes orbitales atomiques de façon à conduire à une énergie totale minimale.

Pour établir une configuration électronique, il faut respecter trois règles: la règle de Klechkowski, le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund.(ref1)<sup>p.24</sup> ↗

### 3.1. Principe d'exclusion de Pauli : toujours vérifié

Du fait de leur nature indiscernable, deux électrons appartenant au même atome ne peuvent avoir le même état quantique, donc ils ne peuvent pas être décrits par le même ensemble de nombres quantiques ( $n, l, m, m_s$ ).

Ainsi des électrons peuvent être décrits par la même OA ( $n, l, m$ ), mais ils doivent avoir un  $m$  différent. Donc on ne peut associer que 2 électrons à une OA, car  $m_s = 1/2$  ou  $-1/2$ .

### 3.2. Règle de Klechkowsky

Pour que l'énergie totale de l'atome soit minimale, il suffit donc d'attribuer les électrons aux OAs par énergie croissante. On utilise le diagramme d'énergie des OAs.

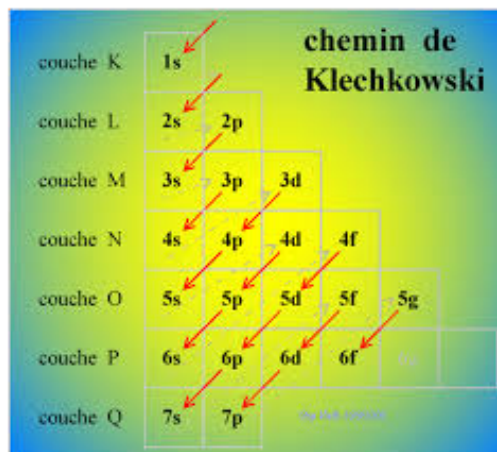


Figure.2 Chemin de Klechkowski.

### 3.3. Règle de Hund

Il arrive que toutes les orbitales de la dernière sous-couche atteinte ne soient pas utilisées. On dit que la sous-couche en question est incomplète. La règle de Hund précise que les électrons de cette sous-couche doivent être décrits par le plus grand nombre d'OAs appartenant à la sous-couche de façon à avoir le plus grand nombre d'électrons célibataires ayant le même spin (on dit aussi ayant des spins parallèles).

## 4. Représentation des orbitales atomiques

À partir des nombres quantiques, nous allons représenter les orbitales. Elles ont une géométrie définie par  $l$  qui devient de plus en plus complexe quand  $l$  augmente. Pour décrire leur géométrie, on retiendra simplement qu'une orbitale ( $l = 0$ ) possède une forme sphérique et qu'une orbitale

(pour  $l = 1$ ) a une forme de sablier (ou de 8) de trois orientations possibles (Rappel : pour  $l = 1$ , on a  $m = 1, 0, -1$ , soit trois orientations). (2)<sup>p.25</sup> ☞

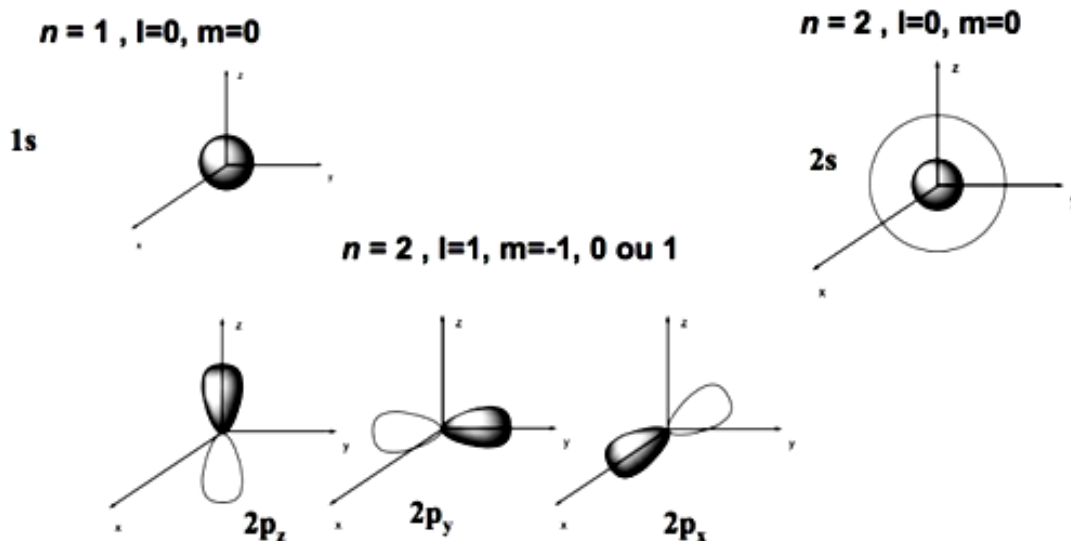


Figure.3 Représentation des OAs.

Le volume représenté schématiquement est limité par une surface d'isodensité : l'électron a X % (X compris entre 0 et 100) de chance de se retrouver dans ce volume. Il existe ainsi une probabilité très faible mais non nulle de retrouver l'électron ailleurs que dans ces volumes.

### Remarque

Il existe cependant des espaces où la fonction d'onde s'annule, c'est à dire que la probabilité d'y trouver un électron est nulle, comme la surface de la sphère interne de l'orbitale 2s ou le plan (xOy) qui coupe l'OA 2 en deux : on parle alors de surface nodale (ou de nœud). Par ailleurs, un volume marqué de noir (ou d'un +) correspond à une fonction d'onde positive tandis qu'un volume marqué de blanc (ou d'un -) correspond à une fonction d'onde négative. Quel que soit le signe de la fonction d'onde, la probabilité reste cependant la même (nous avons en effet vu plus haut que la probabilité dépendait du carré de sa valeur absolue). Souvent, les orbitales indiquent une direction qui entre en jeu dans l'établissement des liaisons, c'est par exemple le cas de l'orbitale  $2p_x$ . (3)(4)<sup>p.25</sup> ☞ <sup>p.25</sup> ☞

## 5. L'état de l'électron dans l'atome d'hydrogène

### 5.1. Les énergies des orbitales atomiques de hydrogène

#### Définition

- Les premiers niveaux de énergie la plus basse est appelé niveau fondamental, les autres niveaux de énergie plus élevés sont appelés des niveaux excités
- En temps normal électron occupe le niveau fondamental, mais il peut sauter sur un niveau excite si on lui fournit de énergie
- L'électron va ensuite chercher à regagner le niveau fondamental car une énergie plus basse

correspond à une plus grande stabilité du système

- Chaque saut de l'électron d'un niveau à un autre niveau est appelée une transition électronique
- Pour revenir sur cet état de base il doit restituer de l'énergie, cette énergie sera émise sous forme d'énergie lumineuse
- L'énergie du photon émise est donnée par la relation de Planck

$$E = h \times \nu$$

Avec E : énergie du photon ;

h : Constante de Planck ;

$\nu$  : fréquence du rayonnement.

$$h = 6,6256 \times 10^{-34} \text{ J/s}$$

Le photon est une particule sans masse propre

$$E = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda}$$

- L'énergie correspondante est la différence d'énergie entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée d'électron :

$$\Delta E = h\nu = E_p - E_n, \text{ Avec } p > n$$

- L'énergie nécessaire pour arracher l'électron au noyau de l'hydrogène :

$$\Delta E = 2,8 \cdot 10^{-18} \text{ Joules, convertir en eV, } \Delta E = \frac{2,8 \cdot 10^{-18}}{1,602 \cdot 10^{-19}} \text{ eV} = 13,6 \text{ eV}$$

$\Delta E$  est l'énergie reçue par l'atome pour que l'électron passe de  $E_1$  à  $E_\infty$

$$\Delta E = E_\infty - E_1 = 13,6 \text{ eV}$$

- Bohr montre que :

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ eV pour l'atome d'hydrogène.}$$

- Avec n est le nombre quantique principal.

## 6. L'état de l'électron dans l'atome d'hydrogène

- Hydrogénoides sont des édifices monoatomiques possédant un seul électron
- Exemple : ions de He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup> et H bien sûr.
- Théorie de Bohr : elle s'applique aux hydrogénoides :

$$E_n = \frac{-13,6 Z^2}{n^2} \text{ eV avec } Z : \text{ numéro atomique}$$

## 6.1. Spectre de l'atome d'hydrogène

- Les spectres atomiques sont de deux types : absorption et émission.

### 6.1.1. Spectres d'absorption

- La lumière traverse un échantillon (dans son état fondamental) et on observe à l'issue de cette traversée un spectre d'absorption.

### 6.1.2. Spectres d'émission

- On excite la matière qui émet, pour retourner à son état stable, une lumière.

#### a) Expérience

- Les électrons de gaz H<sub>2</sub> sous agitation thermique dans une source de lumière émettent une lumière. En analysant la lumière émise de gaz excité, des lignes spectrales comme celles de la figure suivante sont observées.

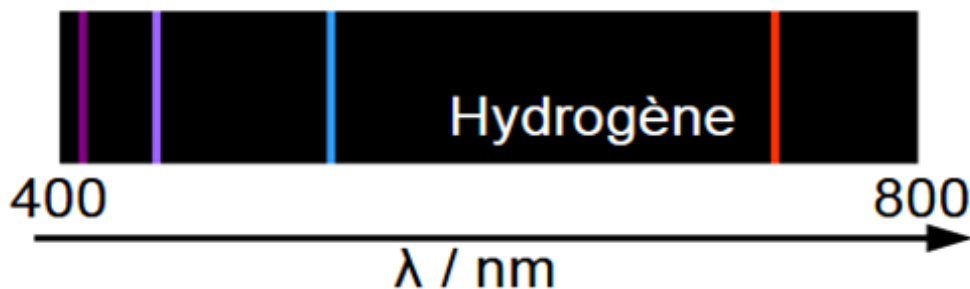


Figure.4 spectre de Hydrogène

- La physique moderne explique ces spectres en termes des photons de lumière de longueur d'onde discrète émise lors de transition entre deux niveaux de énergie
- Balmer montra que les quatre raies visibles dans le spectre de H obéissent à la formule empirique suivante :

$$\frac{1}{\lambda} = RH \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ avec } p \text{ entier } > 2,$$

- Avec RH : Constante de Rydberg

$$RH = 1.096775 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

#### b) Formule de Ritz

- La relation de Balmer a été généralisée par Ritz en 1908 :



$$\frac{1}{\lambda} = RH \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ avec } n, p \in \mathbb{N}, p > n$$

- Selon la valeur de n, on a différents spectres de raies :

| Série   | Lyman       | Balmer      | Paschen     | Bracket     | Pfund       |
|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| n       | 1           | 2           | 3           | 4           | 5           |
| p       | 2,3,4,..... | 3,4,5,..... | 4,5,6,..... | 5,6,7,..... | 6,7,8,..... |
| domaine | UV lointain | Visible     | Proche IR   | IR          | IR lointain |

Tableaux.1 Différents spectres de raies

Galerie 1

## 7. Exercice d'évaluation

|  |    |
|--|----|
| Exercice : longueur d'onde du rayonnement lumineux | 17 |
| Exercice : configuration électronique              | 17 |
| Exercice : la configuration électronique de K      | 18 |

### 7.1. Exercice : longueur d'onde du rayonnement lumineux

[solution n°5 p.21]

L'énergie de première ionisation du Fer est égale à 762.5 kJ/mol.

Calculer (en nm) la longueur d'onde du rayonnement lumineux capable de provoquer cette ionisation

### 7.2. Exercice : configuration électronique

[solution n°6 p.21]

Donner la configuration électronique de Mg (Z=12).

### 7.3. Exercice : la configuration électronique de K

[solution n°7 p.21]

la configuration électronique de K ( $Z=19$ ) :

- 1s22s22p63s23p64s1
- 1s22s22p63s24s23p5

# Évaluation globale : Travaux dirigés n ° 1 et stratégie d'orientation



[cf. ]

- En cas d'échec, l'étudiant doit revenir et réviser très bien ce chapitre de ce module avant de passer à la deuxième chapitre.

# Solutions des exercices



## > Solution n° 1

Exercice p. 8

La liaison  $\sigma$  (prononcer sigma) est une liaison chimique :

- covalente
- non-covalente

## > Solution n° 2

Exercice p. 8

la liaison sigma est une :

- Simple liaison
- Double liaison

## > Solution n° 3

Exercice p. 8

On pose trois fonctions indispensables en mathématique qui sont cosinus, sinus et tangente, qui sont écrits, si  $\alpha$  est un angle :  $\cos(\alpha)$ ,  $\sin(\alpha)$  et  $\tan(\alpha)$ .

Sachant que dans le triangle rectangle OAB : Côté adjacent : OB. Côté opposé : BA. Hypoténuse : OA

Comment exprimer  $\cos(\alpha)$  ?

- OB/OA
- BA/OA
- BA/OB

## > Solution n° 4

Exercice p. 9

calculer le discriminant  $\Delta$  de l'équation  $X^2+2X-3=0$

16

$$\Delta = b^2 - 4ac, \text{ donc } \Delta = 4 + 12 = 16$$

> **Solution n° 5**

Exercice p. 17

L'énergie de première ionisation du Fer est égale à 762.5 kJ/mol.

Calculer (en nm) la longueur d'onde du rayonnement lumineux capable de provoquer cette ionisation

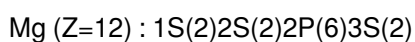
$$\lambda = 157 \text{ nm}$$

$$\lambda = hc/E = (6.62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 6,02 \cdot 10^{23}) / (762.5 \times 1000) = 157 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 157 \text{ nm}$$

> **Solution n° 6**

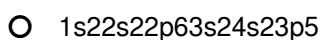
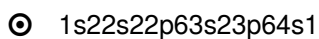
Exercice p. 17

Donner la configuration électronique de Mg (Z=12).

> **Solution n° 7**

Exercice p. 18

la configuration électronique de K (Z=19) :



# Glossaire



## mécanique quantique

théorie actuelle de la structure atomique dans laquelle on décrit les électrons en fonction de leurs niveaux d'énergie et de modèles de probabilités.

# Abréviations

**OA** : Orbitales Atomique

**OM** : Orbitale Moléculaire

# Références



(ref1)

[http://alpha.univ-mlv.fr/MODELISATION-MASTER/Introduction\\_a\\_la\\_chimie\\_quantique.pdf](http://alpha.univ-mlv.fr/MODELISATION-MASTER/Introduction_a_la_chimie_quantique.pdf)



# Bibliographie



*Introduction à la chimie quantique* : Claude Leforestier. Edition Dunod; 2005

Élément de Chimie quantique à l'usage des chimistes ( 2ème édition) : Jean-Louis Rivail. Edition : EDP Sciences; 1999

B.VIDAL, Chimie Quantique, ED. Masson, 1992

P. HIBERTY, N.T. ANH, Introduction à la chimie quantique, Ed. Ecole Polytechnique, 2008