

YVES JEAN
FRANÇOIS VOLATRON

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES

1. De l'atome aux molécules simples

Cours et exercices corrigés



1^{er} cycle universitaire

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Avant-propos | V |
| Chapitre 1 De la classification périodique aux molécules | 1 |
| 1. Généralités sur la classification périodique | 1 |
| 1.1. Description sommaire des trois premières périodes | 2 |
| 1.2. Electrons de cœur, électrons de valence | 2 |
| 1.3. Systèmes à huit électrons de valence | 3 |
| 1.4. Notion d'électronégativité | 3 |
| 2. Théorie de Lewis | 4 |
| 2.1. Structures de Lewis | 4 |
| 2.2. Classification de certains réactifs | 9 |
| 2.3. Moment dipolaire des molécules diatomiques | 11 |
| 3. Résonance (ou mésomérie) | 13 |
| 3.1. Exemples : ion carbonate et benzène | 13 |
| 3.2. Sélection des formes mésomères | 15 |
| 3.3. Application : structure de l'aniline | 15 |
| 4. Géométrie des molécules | 16 |
| 4.1. Représentation des molécules dans l'espace : modèle de Cram | 16 |
| 4.2. Théorie VSEPR | 18 |
| 4.3. Extension de la théorie VSEPR | 20 |
| 4.4. Moment dipolaire d'une molécule polyatomique | 22 |
| 5. Conclusion | 23 |
| Vrai ou Faux ? | 25 |
| Exercices | 26 |
| Chapitre 2 Eléments d'atomistique | 29 |
| 1. Eléments de mécanique quantique | 29 |
| 1.1. Equation de Schrödinger | 29 |
| 1.2. Quelques propriétés importantes des fonctions propres | 30 |
| 2. Atome d'hydrogène | 32 |
| 2.1. Solutions de l'équation de Schrödinger | 32 |
| 2.2. Description des fonctions propres | 36 |
| 2.3. Spin de l'électron | 44 |
| 2.4. Atomes hydrogénoïdes | 44 |

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| Atomes polyélectroniques | 45 |
| 1. Approximation orbitalaire | 45 |
| 2. Expression mathématique et nomenclature des orbitales atomiques | 46 |
| 3. Energie des orbitales atomiques | 47 |
| 4. Configuration électronique d'un atome | 48 |
| 5. Règle de Hund | 49 |
| 6. Electrons de cœur, électrons de valence | 51 |
| Structure de la classification périodique | 51 |
| 4.1. Analyse par périodes | 51 |
| 4.2. Analyse par colonnes : les familles | 54 |
| Exemples de calculs sur les atomes polyélectroniques | 55 |
| 5.1. Notion d'écran | 55 |
| 5.2. Calcul de la charge effective : règles de Slater | 56 |
| 5.3. Rayon des orbitales, rayon atomique | 57 |
| Evolution des propriétés atomiques | 58 |
| 6.1. Calculs sur les orbitales atomiques | 58 |
| 6.2. Relations avec les propriétés expérimentales | 62 |
| 6.3. Echelles d'électronégativité | 67 |
| 6.4. Electronégativité, énergie et rayon des orbitales | 69 |
| Vrai ou Faux? | 70 |
| Exercices | 71 |
| Chapitre 3 Interaction de deux orbitales atomiques sur deux centres | 73 |
| Approximations fondamentales | 73 |
| 1.1. Approximation de Born-Oppenheimer | 73 |
| 1.2. Approximation orbitalaire | 74 |
| 1.3. Expression des OM : théorie LCAO | 74 |
| Construction des OM | 75 |
| 2.1. Interaction de deux OA identiques | 76 |
| 2.2. Interaction de deux OA différentes | 81 |
| 2.3. Orbitales de recouvrement nul | 84 |
| Application à quelques systèmes diatomiques simples | 84 |
| 3.1. Règles de remplissage | 84 |
| 3.2. Systèmes à deux ou quatre électrons | 85 |
| 3.3. Energie totale de la molécule. Exemple de H ₂ | 86 |
| 3.4. Systèmes à un ou trois électrons | 87 |
| Recouvrements et symétries | 88 |
| 4.1. Recouvrement 1s/1s | 88 |
| 4.2. Recouvrement entre orbitales 2p « parallèles » | 89 |
| 4.3. Recouvrement 1s/2p | 89 |
| 4.4. Notion de symétrie | 91 |

| | |
|--|------------|
| 5. Autres exemples d'interaction à deux orbitales | 94 |
| 5.1. Séparation σ/π | 94 |
| 5.2. Système π de l'éthylène | 94 |
| 5.3. Système π du méthanal | 96 |
| 5.4. Systèmes π de l'acétylène | 97 |
| 6. Conclusion | 98 |
| Vrai ou Faux? | 99 |
| Exercices | 100 |
| Chapitre 4 Molécules AH_2 linéaires, AH et AH_2 coudées | 103 |
| 1. Molécules AH_2 linéaires | 104 |
| 1.1. Propriétés de symétrie des orbitales de fragment | 104 |
| 1.2. OM des molécules AH_2 linéaires | 106 |
| 1.3. Application : structure électronique de BeH_2 | 108 |
| 2. Règles d'interaction de trois orbitales | 108 |
| 2.1. Position du problème | 109 |
| 2.2. Règles pour la construction des OM | 109 |
| 3. Structure électronique des molécules AH | 110 |
| 3.1. Position du problème | 110 |
| 3.2. Forme des OM σ | 111 |
| 3.3. Structure électronique de l'hydruure de lithium (LiH) | 113 |
| 3.4. Structure électronique du fluorure d'hydrogène (FH) | 115 |
| 3.5. Conclusion sur les molécules AH | 119 |
| 4. Molécules AH_2 coudées | 120 |
| 4.1. Symétrie des orbitales de fragment | 120 |
| 4.2. Diagramme d'interaction et forme des OM : exemple de H_2O | 122 |
| 4.3. Structure électronique de H_2O | 124 |
| Vrai ou Faux? | 126 |
| Exercices | 127 |
| Chapitre 5 Molécules diatomiques A_2 et AB | 131 |
| 1. Molécules diatomiques homonucléaires A_2 | 131 |
| 1.1. Position du problème | 131 |
| 1.2. Construction des OM π | 133 |
| 1.3. Construction des OM σ | 134 |
| 1.4. Diagramme d'OM pour les molécules A_2 ($A = Li, \dots, Ne$) | 138 |
| 1.5. Structure électronique des molécules A_2 ($A = Li, \dots, Ne$) | 141 |
| 1.6. Longueurs de liaison, énergies de liaison | 144 |
| 2. Molécules diatomiques hétéronucléaires AB | 145 |
| 2.1. Construction des OM π | 146 |
| 2.2. Construction des OM σ | 146 |
| 2.3. OM et structure électronique du monoxyde de carbone (CO) | 147 |

X TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|------------|
| Vrai ou Faux? | 151 |
| Exercices | 152 |
| CORRIGÉS DES EXERCICES (ÉLÉMENTS DE RÉPONSE) | 155 |
| INDEX | 167 |

La collection «Chimie contemporaine» s'adresse en priorité aux étudiants de premier et deuxième cycles universitaires ainsi qu'aux élèves des grandes écoles scientifiques. L'objectif est, à terme, de proposer un ensemble d'ouvrages (comportant cours et exercices corrigés) recouvrant tous les domaines de la chimie et de la chimie-physique enseignés actuellement.

Ce livre s'adresse en priorité aux titulaires d'un baccalauréat scientifique : étudiants en premier cycle universitaire ou élèves des classes préparatoires aux grandes écoles.

Les auteurs ont donné à ce livre un caractère pédagogique très marqué afin de le rendre accessible à tous les étudiants. La structure électronique des atomes et des molécules y est présentée d'une façon qualitative - non mathématique - qui privilégie les concepts de base et les raisonnements. Toutes les notions utiles, même les plus élémentaires, sont introduites progressivement de façon à donner une cohérence à l'ouvrage et à rendre sa lecture aisée. L'ensemble est illustré de nombreux schémas et figures qui facilitent grandement la compréhension.

Enfin, chaque chapitre est complété par un questionnaire «vrai ou faux?» et par une série d'exercices soigneusement choisis qui permettent au lecteur de vérifier l'acquisition de ses connaissances et de les appliquer à des problèmes nouveaux.

Titulaire d'un doctorat d'État, **Yves Jean** est professeur à l'université de Paris-Sud (Orsay). Il enseigne la théorie des orbitales moléculaires et ses applications à la chimie en premier cycle (module d'orientation), en licence de physico-chimie moléculaire et en maîtrise de chimie. Il est, d'autre part, responsable pour le centre d'Orsay du DEA de chimie informatique et théorique et a participé à la formation continue des professeurs des classes préparatoires.

Son domaine de recherche privilégié concerne l'application de la théorie des orbitales moléculaires aux problèmes de structure et de réactivité des molécules organiques et des complexes des métaux de transition.

Ancien élève de l'ENS Saint-Cloud, agrégé de chimie, docteur d'État, **François Volatron** est directeur de recherche au CNRS. Il enseigne à l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de Paris ainsi que dans le cadre du Magistère interuniversitaire de Chimie (ENS Ulm), et a participé à la formation continue des professeurs des classes préparatoires.

En recherche, il se consacre principalement à l'application de la théorie des orbitales moléculaires aux problèmes de structure et de réactivité en chimie organométallique.



Code : 20354
ISSN : 1268-7677
ISBN : 2-84074-035-4

