

Chimie générale

INTERVENANTS

FRÉDÉRIC CASTET FREDERIC.CASTET@U-BORDEAUX.FR

CÉDRIC CRESPOS CEDRIC.CRESPOS@U-BORDEAUX.FR

CHARLENE GUIMPIER CHARLENE.GUIMPIER@U-BORDEAUX.FR

INSTITUT DES SCIENCES MOLÉCULAIRES – GR. THÉORIE - BAT. A12, 3E ETAGE EST

TRAVAUX DIRIGÉS : (À PARTIR DU 20/09)

GROUPE A1 VENDREDI 11H00-12H20 : CHARLENE GUIMPIER

GROUPE A2 VENDREDI 11H00-12H20 : FRÉDÉRIC CASTET

GROUPE A3 VENDREDI 11H00-12H20 : CÉDRIC CRESPOS

EVALUATION: DS1: VENDREDI 25 OCT. 14H00

DS2: VENDREDI 06 DEC. 16H00

DST: JANVIER

EVALUATION: DS1 = 30%, DS2 = 30%, EXAMEN TERMINAL = 40%

Ouvrages de référence

1 FASCICULE DE TD

Livres de cours/exercices

- P. Arnaud, *chimie physique*, Dunod
- P. Atkins, *chimie physique*, De Boeck
- D. A. McQuarrie, *chimie générale*, De Boeck

Site internet :

<http://theo.ism.u-bordeaux1.fr/~castet>

Plan du cours

Structure de la matière

I – Introduction

Une brève histoire de l'atome

L'avènement de la physique quantique

II – L'organisation des électrons dans l'atome

Systèmes hydrogénéoïdes, orbitales atomiques, nombres quantiques

Configuration électronique des atomes polyélectroniques

III – La classification périodique des éléments

Classification et familles d'éléments chimiques

Evolution des propriétés des éléments

IV – Structure électronique des molécules

Modèle de Lewis de la liaison chimique

V – Structure géométrique des molécules

Modèle de Gillespie (VSEPR)

VI – Hybridation des orbitales atomiques

Orbitales hybrides, état d'hybridation

VII – Forces intermoléculaires

Forces attractives, répulsives, liaisons faibles

VIII – Les états de la matière

Etats gazeux, liquide, solide

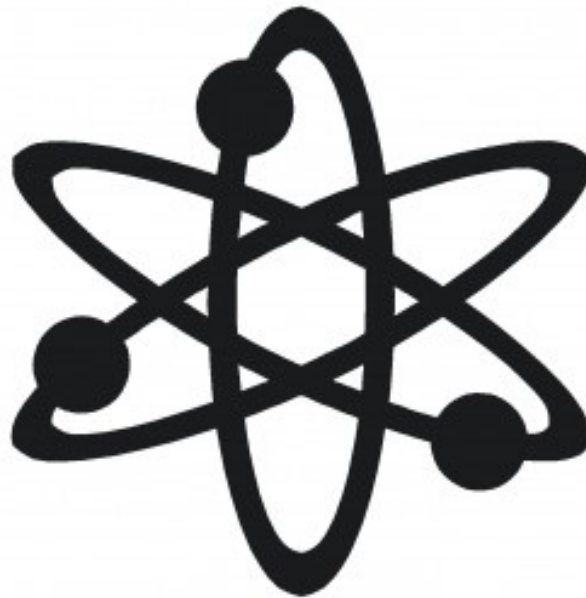
microscopique

macroscopique



Une brève histoire de l'atome

Ou comment la notion d'atome s'est imposée dans la communauté scientifique



1777 Antoine Lavoisier



Loi de conservation des masses

La masse totale des réactifs engagés dans une réaction chimique est égale à la masse des produits formés.

« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »

La chimie remplace l'alchimie.

Le concept de *transformation* remplace celui de *transmutation*.

1802 Joseph Proust

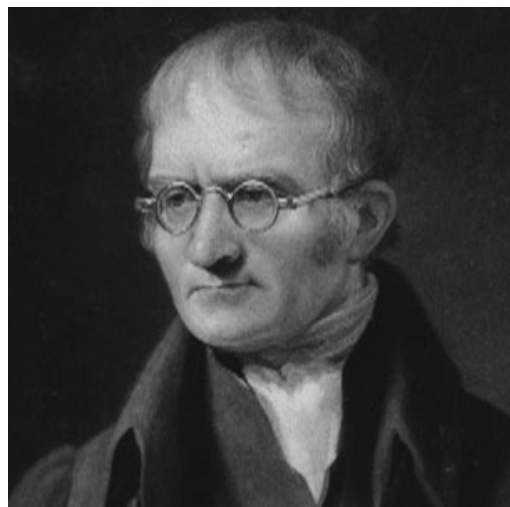


Loi des proportions définies

Le rapport entre les masses des réactifs consommés dans une réaction chimique pour former un nouveau produit est constant. Par conséquent, les éléments qui constituent ce nouveau produit s'y trouvent dans un rapport de masse constant.

Par exemple, les masses d'hydrogène et d'oxygène dans l'eau sont toujours en proportion de 1/8.

1804 John Dalton



Loi des proportions multiples

Si des espèces chimiques peuvent s'unir dans des proportions différentes pour donner des produits différents, leurs masses sont toujours dans le rapport de nombres entiers simples.

Par exemple, le carbone et l'oxygène peuvent s'unir pour former soit le monoxyde de carbone CO (rapport des masses = $12/16 = 3/4$), soit le dioxyde de carbone CO₂ (rapport des masses = $12/32 = 3/8$).

Dalton : première théorie de l'atome

La loi de Dalton montre que le rapport des masses qui réagissent ne varie pas de façon continue, ce qui traduit la ***nature discontinue de la matière*** : les espèces chimiques ne s'engagent dans des réactions que par quantités discrètes, extrêmement petites et indestructibles, que Dalton désigne sous le nom d'***atomes***.

Un composé chimique (molécule) correspond à une combinaison d'atomes.

En 1807, Dalton publie une théorie atomique, ***A new System of Chemistry Philosophy***, et propose une notation des composés chimiques basée sur les atomes.

Dalton : première théorie de l'atome

ELEMENTS					
	Hydrogen	1		Strontian	46
	Azote	5		Barytes	68
	Carbon	5		Iron	50
	Oxygen	7		Zinc	56
	Phosphorus	9		Copper	56
	Sulphur	13		Lead	90
	Magnesia	20		Silver	190
	Lime	24		Gold	190
	Soda	28		Platina	190
	Potash	42		Mercury	167

Principes énoncés par Dalton dans *A new System of Chemistry Philosophy*

1. The chemical elements are made of atoms.

2. The atoms of an element are identical in mass.

3. Atoms of different elements have different masses.

4. Atoms combine only in small, whole-number ratios like 1:1, 1:2, 2:3, etc.

5. Atoms can not be created or destroyed.

1809 Louis Joseph Gay-Lussac



Lois volumétriques des gaz

Dans les mêmes conditions de température et de pression, les gaz se combinent dans des rapports simples.

Par exemple,

1 volume d'oxygène
+ 2 volumes d'hydrogène
= 2 volumes d'eau

1811 Amedeo Avogadro



Loi d'Avogadro (ou loi des gaz parfaits)

Dans les mêmes conditions de température et de pression, le nombre d'atomes (ou de molécules) dans un volume de gaz donné est toujours le même, *quel que soit le gaz*.

Le nombre d'Avogadro

Déterminé par **Johann Loschmidt** en 1865, il correspond au nombre d'atomes dans 12 grammes de l'isotope 12 du carbone.

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

L'atome d'Avogadro

Référence : l'hydrogène (l'atome le plus léger connu) :

$$H=1$$

Sachant que l'oxygène est 16 fois plus dense que l'hydrogène :

$$O=16$$

D'après la loi de Gay-Lussac, 2 volumes d'hydrogène se combinent à 1 volume d'oxygène pour donner de l'eau. Donc, l'eau s'écrit H_2O suite à la réaction :



2 PROBLEMES !

- 2 volumes d'hydrogène gazeux + 1 volume d'oxygène gazeux donnent 2 volumes de vapeur d'eau, non pas 1.
- La vapeur d'eau est seulement 9 fois plus lourde que la vapeur d'hydrogène (et non pas 18 fois)

L'atome d'Avogadro

Hypothèse d'Avogadro :

Les gaz ne se présentent pas sous forme atomique, mais sous forme de *combinaisons comportant 2 atomes identiques*.

Le gaz d'hydrogène ne doit pas s'écrire H mais H₂

Le gaz d'oxygène ne doit pas s'écrire O mais O₂

La formation de vapeur d'eau à partir de H et de O doit s'écrire :



Cohérent avec l'expérience !

Le rejet de la communauté

Hélas, la plupart des chimistes rejettent la théorie d'Avogadro.

Les lois de la chimie sont basées sur le concept d'***affinité***, qui suppose que toute liaison chimique résulte d'une attraction électrique entre deux éléments (théorie du dualisme électrochimique de **Jacob Berzelius**). Il est impensable, comme le propose Avogadro, que deux atomes identiques se combinent pour former une molécule.

Les chimistes de l'époque (Dumas, Berthollet...) préfèrent raisonner en terme d'***équivalents-poids***, issus de la seule expérience.

C'est quoi un équivalent-poids ?

Poids des éléments capables de se combiner à 1g d'hydrogène ou de « déplacer » 1g d'hydrogène d'une autre combinaison.

1g d'hydrogène peut se combiner avec 8g d'oxygène donc O = 8
Par association, l'eau se note HO (1g d'hydrogène, 8g d'oxygène) et son équivalent-poids est 9.

23g de sodium peut « déplacer » 1g de l'hydrogène de l'eau en donnant de la soude, donc Na = 23. Mais comme l'eau = HO, la soude se note NaO (et non NaOH) :



Et ainsi de suite... Bref, c'est tout faux.

1815-1850 : la chimie triomphante

Mais cela n'empêche pas la chimie d'avancer !

A cette époque, on invente :

la soude caustique, l'acide chlorhydrique, l'eau oxygénée, le savon de Marseille, la glycérine, les bougies stéariques, les allumettes, l'eau de Javel (Claude-Louis Berthollet, 1822)...

Les atomes sont relégués aux oubliettes.

Avogadro meurt en 1856 sans voir sa théorie reconnue.

1830 : l'atome est mort

J. B. Dumas, 1836, en conclusion d'une conférence prononcée au Collège de France :

« Que nous reste-t-il de l'ambitieuse excursion que nous nous sommes permise dans la région des atomes ? Rien, rien de nécessaire du moins. Ce qui nous reste, c'est la conviction que la chimie s'est égarée là, comme toujours, quand, abandonnant l'expérience, elle a voulu marcher sans guide au travers des ténèbres. L'expérience à la main, vous trouverez les équivalents de Wenzel, les équivalents de Mitscherlich, mais vous chercherez vainement les atomes tels que votre imagination a pu les rêver. Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot atome de la science.... »

Fin 1850 : une situation inextricable

Les équivalents-poids ne permettent pas d'établir une nomenclature univoque.

Dans le courant des années 1850, une même formule peut désigner plusieurs composés, et un même composé peut être désigné par plusieurs formules différentes, suivant l'auteur de l'article et l'université dans laquelle il travaille !

Par exemple, l'acide acétique (CH_3COOH) peut être écrit de 19 manières différentes !

1860 : la conférence de Karlsruhe



Premier congrès international de chimie, organisé par **Friedrich August Kékulé**

Objectif : réunir les chimistes afin de se mettre d'accord sur une nomenclature commune.

Stanislao Cannizzaro démontre que la théorie atomique d'Avogadro permet d'établir des notations univoques, et convainc la communauté internationale d'adopter une nomenclature basée sur la notion d'atomes.



La victoire de l'atome

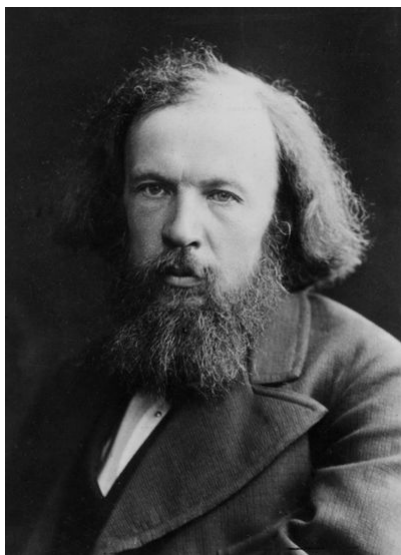
Après la conférence de Karlsruhe, les atomistes sont de plus en plus nombreux.

L'évolution de la chimie leur donne raison, avec la notion de **valence** (nombre maximal de liaisons qu'un élément peut former) introduite par **Edward Frankland**.

La théorie des équivalents-poids disparaît peu à peu des manuels universitaires.

Mais l'histoire de l'atome ne s'arrête pas là...

1869 : La classification de Mendeleïev



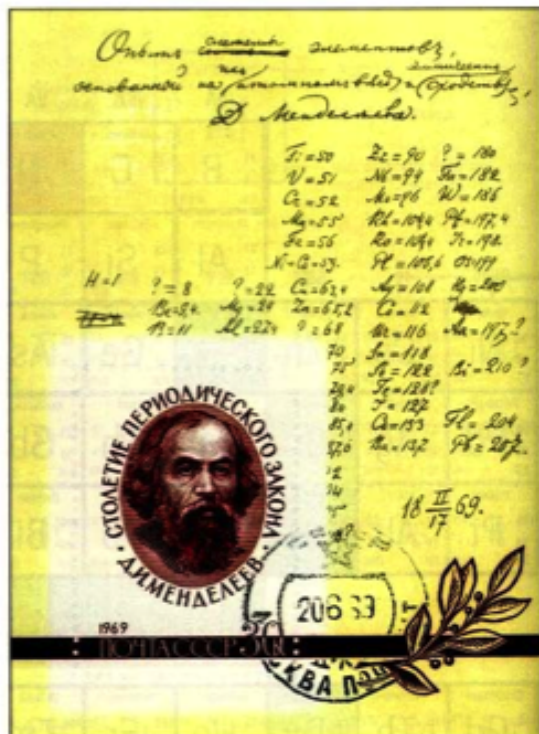
Une classification *périodique*

En rangeant les atomes dans l'ordre croissant de leur masse atomique, il apparaît une périodicité dans leur propriétés.

Sur cette base, Mendeleïev établit une classification des 63 éléments chimiques connus à l'époque.

Il prévoit l'existence d'éléments encore inconnus, dont il laisse l'emplacement libre.

1869 : La classification de Mendeleïev



			Ti=50	Zr=90	?=180
			V=51	Nb=94	Ta=182
			Cr=52	Mo=96	W=186
			Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,4
			Fe=56	Ru=104,4	Ir=198
			Ni=Co=59	Pd=106,6	Os=199
			Cu=63,4	Ag=108	Hg=200
H=1			Zn=65,2	Cd=112	
Be=9,4	Mg=24		Ur=116	Au=197?	
B=11	Al=27,4	?=68	Sn=118		
C=12	Si=28	?=70	Sb=122	Bi=210?	
N=14	P=31	As=75	Te=128?		
O=16	S=32	Se=79,4	J=127		
F=19	Cl=35,5	Br=80			
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207
		?=45	Ce=92		
		?Er=56	La=94		
		?Yt=60	Di=95		
		?In=75,6	Th=118?		

Première version du Tableau périodique de Mendeleïev

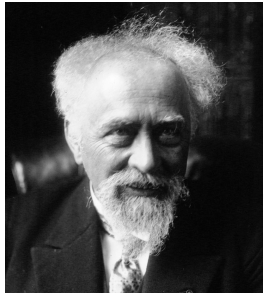
1869 : La classification de Mendeleiev

En établissant sa classification périodique des éléments, Mendeleiev a non seulement mis en évidence des familles de composés présentant des propriétés analogues, mais également prévu l'existence d'éléments encore inconnus. Il a même annoncé à l'avance leurs propriétés.

Ses prévisions se sont révélées d'une grande précision, avec notamment la découverte du Gallium (1875) et du Germanium (1886).

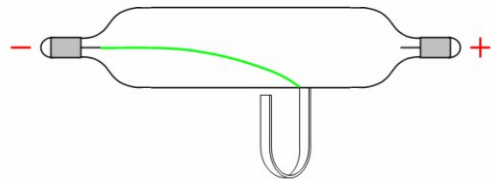
... Et l'existence des atomes n'est plus remise en question.
Mais reste à les observer !

1895-97 : Jean Perrin et Joseph Thomson

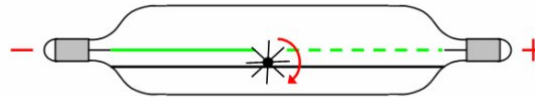


Découverte de l'électron

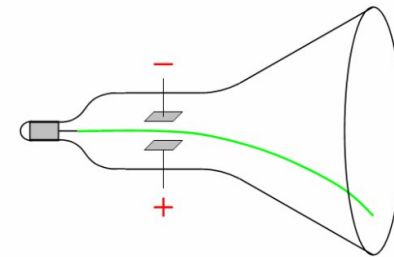
S'appuyant sur les travaux de Perrin, Thomson montre que les rayons cathodiques (observés lors d'une décharge électrique dans un gaz raréfié) sont constitués de particules chargées négativement. C'est un constituant fondamental de la matière, dont il détermine le rapport e/m .



L'aimant dévie le rayon cathodique: *Ce n'est pas un rayonnement lumineux*



Le rayon cathodique met le moulinet en mouvement: *Le rayon cathodique est fait de particules*



Le rayon cathodique est attiré par la plaque positive et repoussé par la plaque négative: *Le rayon cathodique est chargé négativement*

1897 : Joseph Thomson



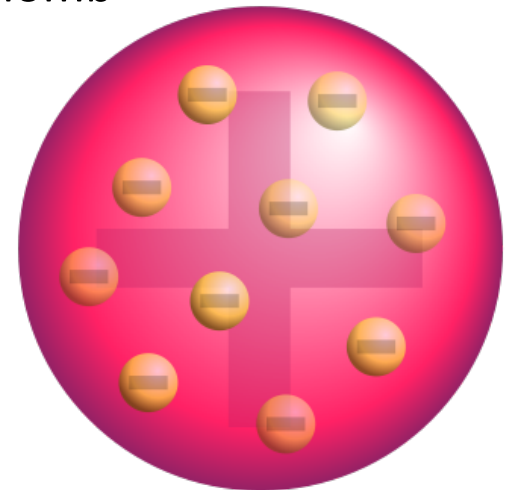
Découverte de l'électron

Thomson montre que les rayons cathodiques (observés lors d'une décharge électrique dans un gaz raréfié) sont constitués de particules chargées négativement. C'est un constituant fondamental de la matière, dont il détermine le rapport e/m .

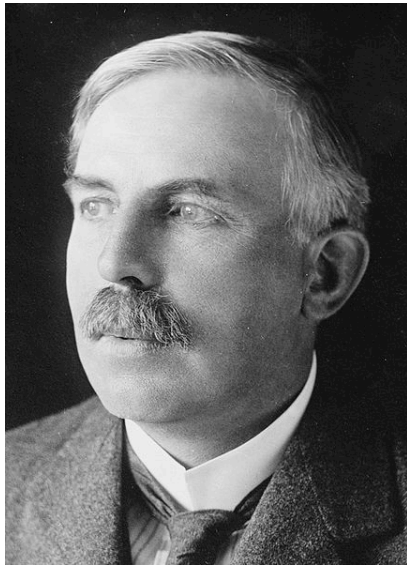
Millikan (1910) : $e = 1,601 \cdot 10^{-19}$ Coulomb

Premier modèle de l'atome : le « Plum Pudding »

les électrons chargés négativement baignent dans un milieu continu chargé positivement.

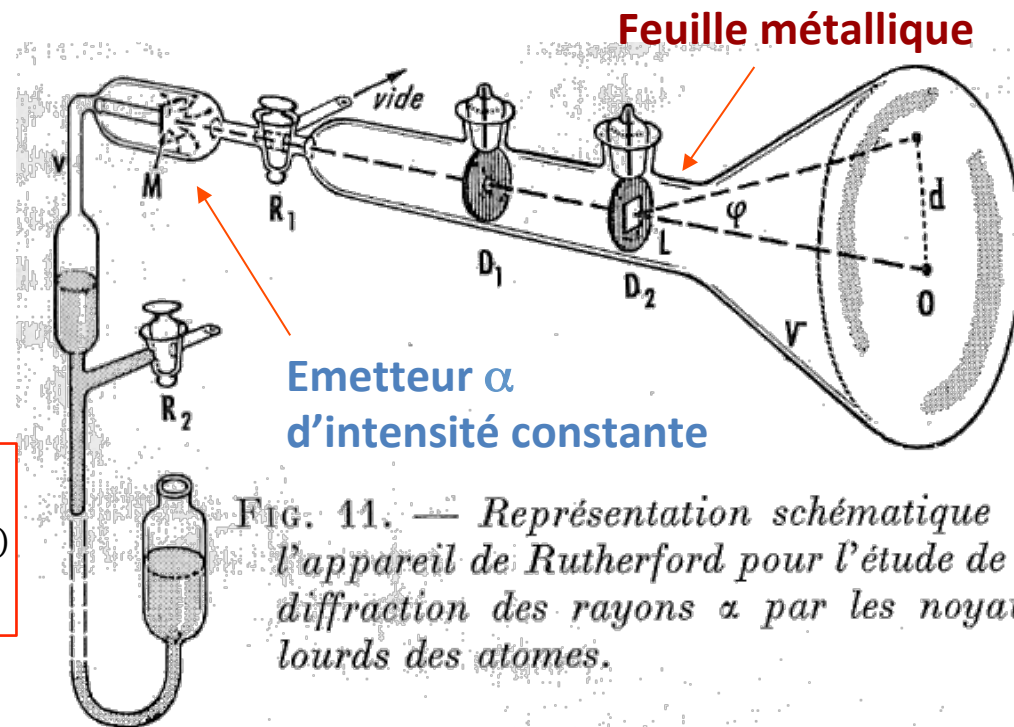


1911 : Ernest Rutherford

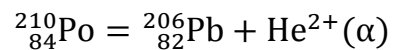


Découverte du noyau

Presque toute la masse et toute la charge positive d'un atome sont localisées en son centre.



Particules alpha

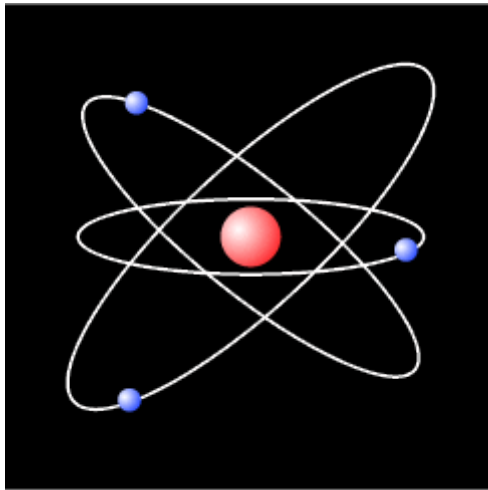


Marie Curie 1898

FIG. 11. — Représentation schématique de l'appareil de Rutherford pour l'étude de la diffraction des rayons α par les noyaux lourds des atomes.

La majorité des particules α traverse la feuille métallique sans être déviées, sauf en certains points très localisés où les particules α sont fortement déviées.

Modèle planétaire de l'atome



Les électrons tournent autour du noyau sur des orbites circulaires.

La cohésion de l'édifice atomique résulte de la force de Coulomb jouant pour l'atome le rôle de la force de gravitation dans un système planétaire.

PROBLEME ! Les théories classiques de la mécanique et de l'électromagnétisme prévoient qu'un tel édifice est instable

La physique classique est incapable de rendre compte de l'existence des atomes et des molécules.



L'avènement de la physique quantique

Vous connaissez le spectroscope, cet instrument qui permet de découvrir dans les astres des éléments qui n'ont pas encore pu être isolés sur terre. Ceci est une photographie spectroscopique du bolide qui nous a frôlés cette nuit. Chacune de ces lignes, ou chacun de ces groupes de lignes, est caractéristique d'un métal. Ces lignes, là, au milieu, sont celles d'un métal inconnu, qui se trouvait dans ce bolide. Vous saisissez?...

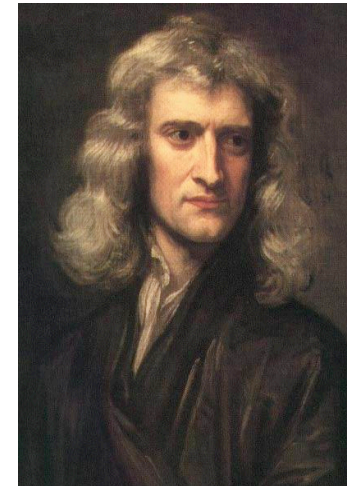


Situation des sciences à la fin du 19^e siècle

Deux grands domaines :

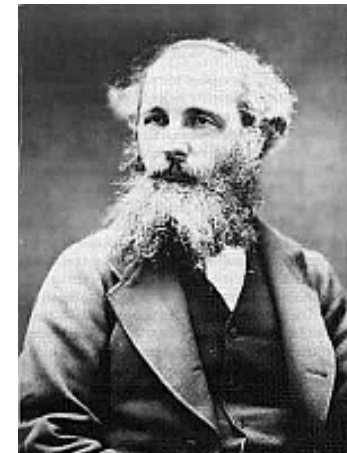
✓ les sciences de la matière :
mécanique, thermodynamique, astronomie

Isaac Newton 1687



✓ les sciences du rayonnement :
optique, électricité, électromagnétisme

James Maxwell 1862



Equation fondamentale de la dynamique

L'équation fondamentale de la dynamique classique, ou équation de Newton, permet de déterminer l'état dynamique et donc la ***trajectoire*** d'un objet matériel.

$$\vec{F} = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = m \vec{\Gamma}$$

V est l'énergie potentielle qui s'exerce sur l'objet de masse m

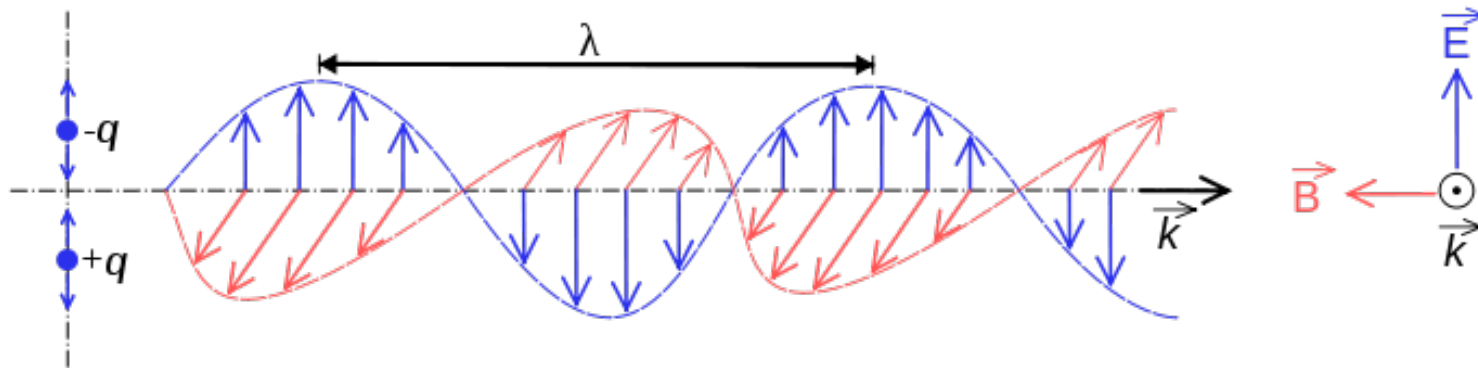
Le vecteur $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ donne la position de l'objet dans l'espace

Le vecteur $\mathbf{v}$ est la vitesse de l'objet (m.s^{-1})

Le vecteur $\mathbf{\Gamma}$ est l'accélération de l'objet (m.s^{-2})

Les ondes électromagnétiques

La lumière visible ou invisible est décrite par une onde, c'est à dire une oscillation du champ électromagnétique dans le temps et l'espace :



Equations de Maxwell: Dans le vide, pour chaque composante de $\vec{E}$ ou $\vec{B}$ (notée Ψ)

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}$$

Les ondes électromagnétiques

La solution des équations de Maxwell est de la forme :

$$\Psi = \Psi_0 \cos(kx - \omega t)$$

k est le **vecteur d'onde** et ω la **pulsation**.

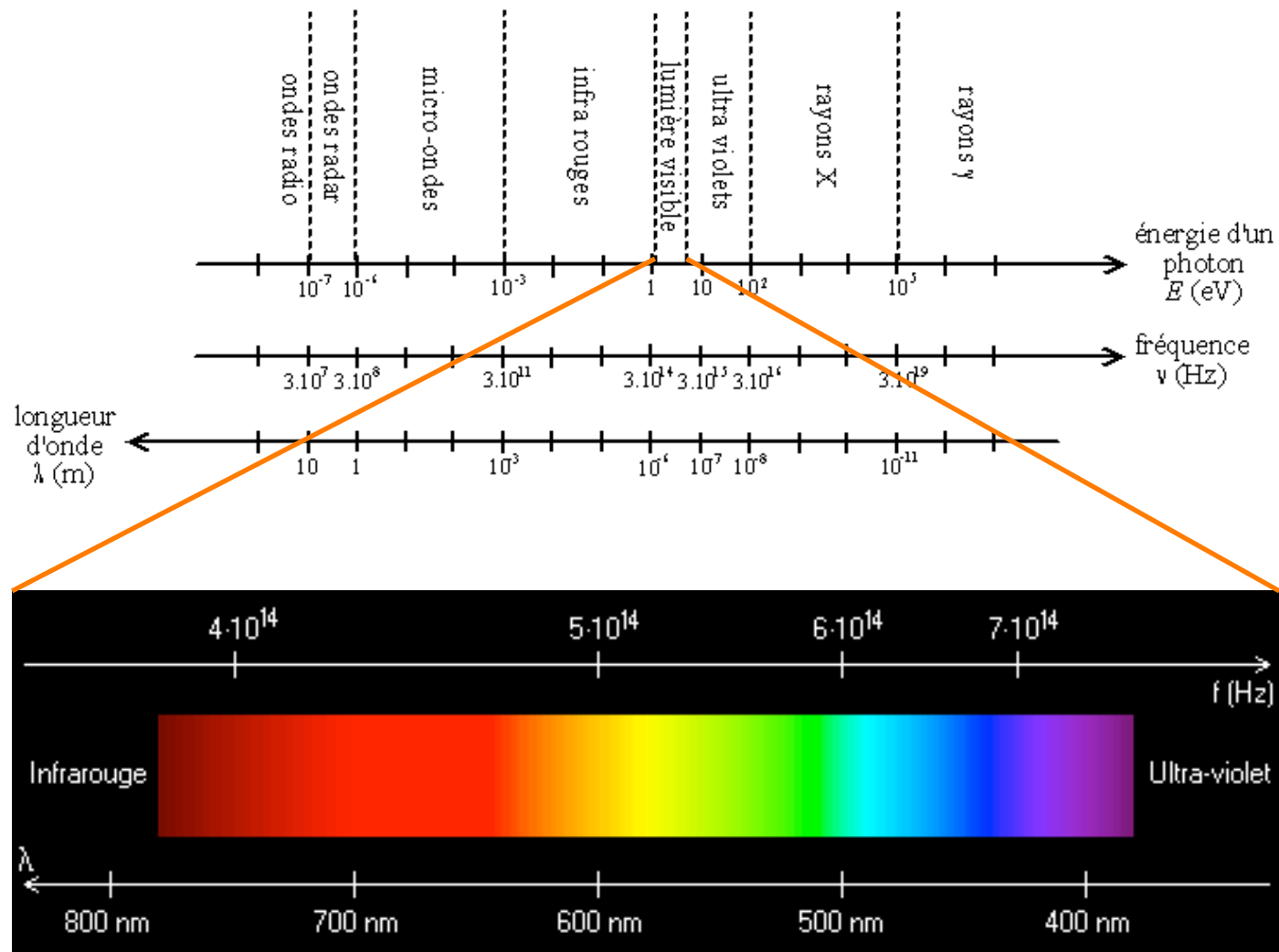
La pulsation est liée à la **fréquence** ν du rayonnement par la relation :

$$\omega = 2\pi\nu$$

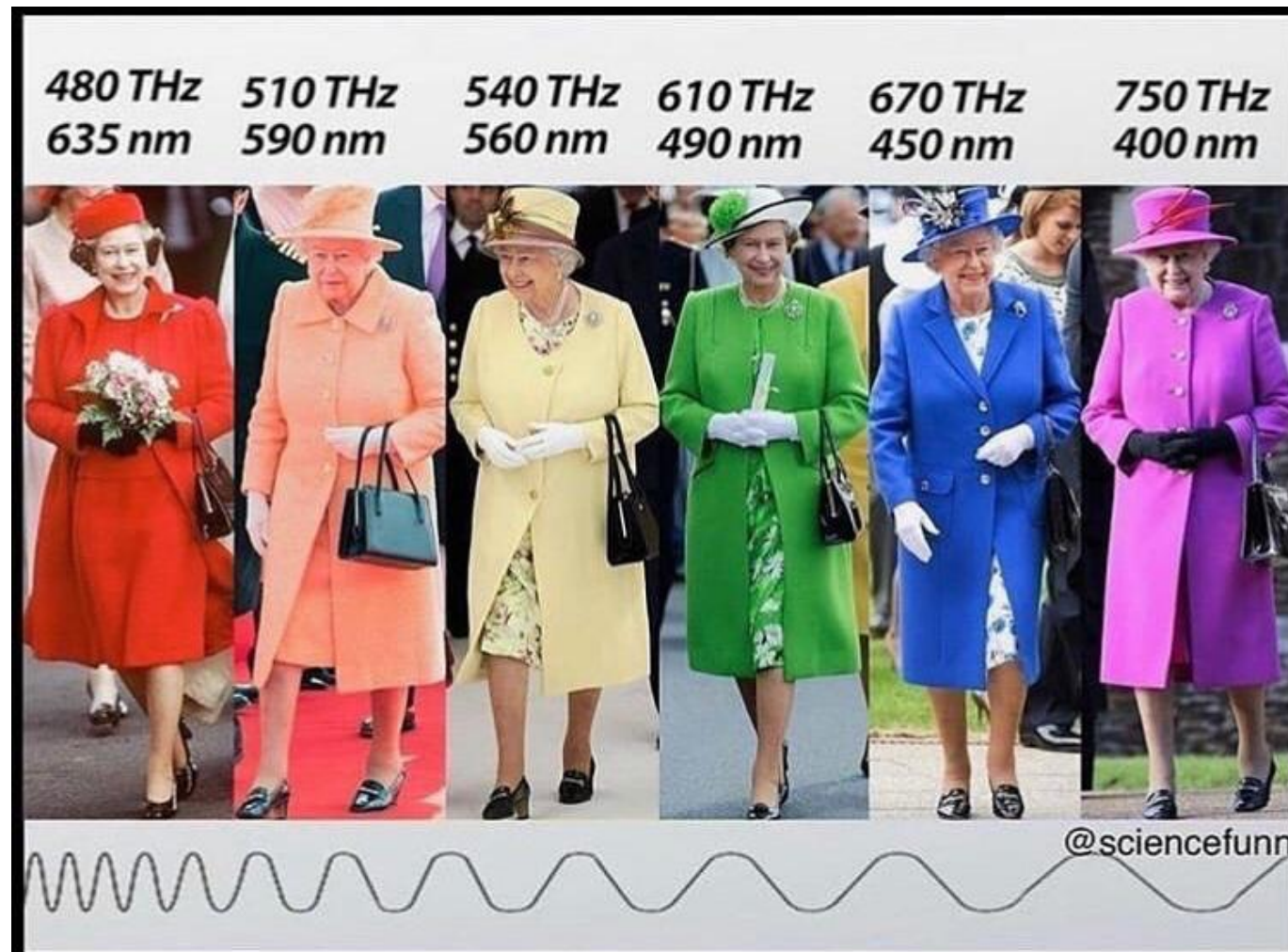
La **longueur d'onde** λ et le **nombre d'onde** sont définis par :

$$\lambda = 2\pi/k = c/\nu = 1/\bar{\nu}$$

Le spectre électromagnétique



Le spectre électromagnétique



La fin de la physique ?

There is nothing new to be discovered in physics now. All that remains is more and more precise measurement.

Lord Kelvin, 1900

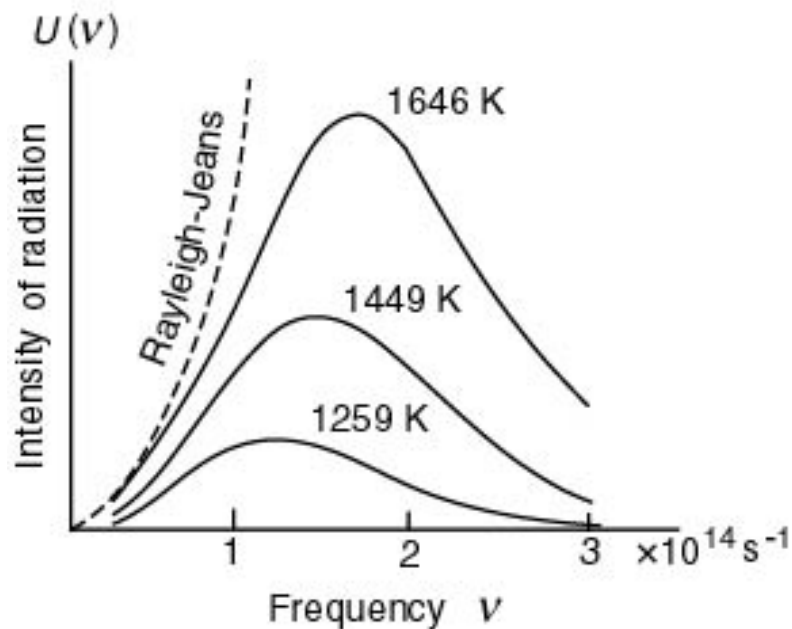
at the British Association for the advancement of Science

La fin de la physique ?

A l'aube du 20ème siècle, quelques expériences mettant en jeu l'interaction entre le rayonnement et la matière restent pourtant inexpliquées :

- ✓ le rayonnement thermique
- ✓ l'effet photoélectrique
- ✓ le spectre de raies de l'atome d'hydrogène

Le rayonnement thermique



Un corps porté à haute température émet un rayonnement électromagnétique. Si T augmente, le rayonnement se déplace vers les hautes fréquences.

Modèle classique de Rayleigh et Jeans :

Les ions oscillent avec un ensemble continu de fréquences autour de leur position moyenne. Ces oscillations sont responsables de l'émission du rayonnement.

La « catastrophe » UV : basé sur des échanges continus entre la lumière et la matière, le modèle de Rayleigh-Jeans ne décrit le comportement expérimental qu'aux basses fréquences.

Le rayonnement thermique

L'hypothèse de Max Planck (1900)



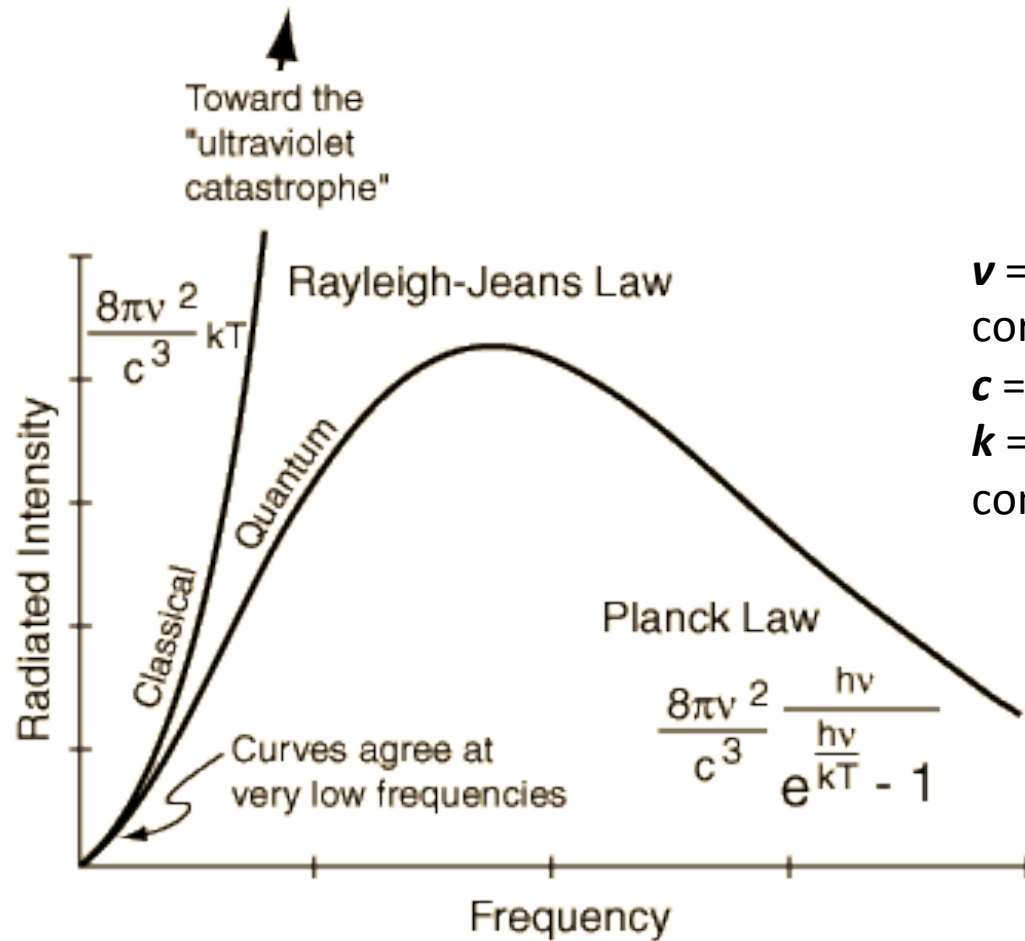
Les ions oscillants ne se comportent pas comme des oscillateurs classiques, et n'émettent pas une énergie variant de façon continue.

Ils ne peuvent émettre qu'une énergie égale à un multiple entier d'une quantité de base $h\nu$ (le *quantum* d'énergie).

$$E = n.h\nu \text{ avec } n = 1, 2, 3...$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

Le rayonnement thermique



ν = fréquence du rayonnement du corps noir, en s^{-1}

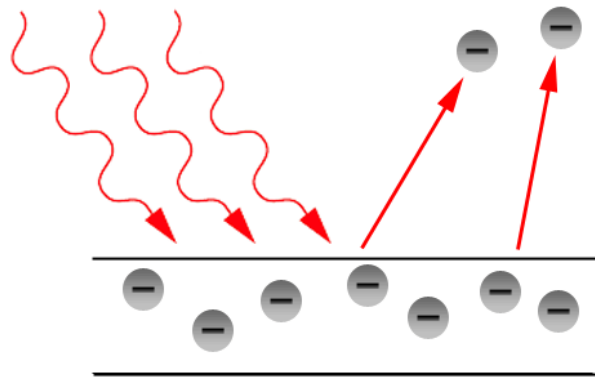
c = vitesse de la lumière dans le vide

$k = 1,380\,648\,8(13) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$:
constante de Boltzmann

L'effet photoélectrique

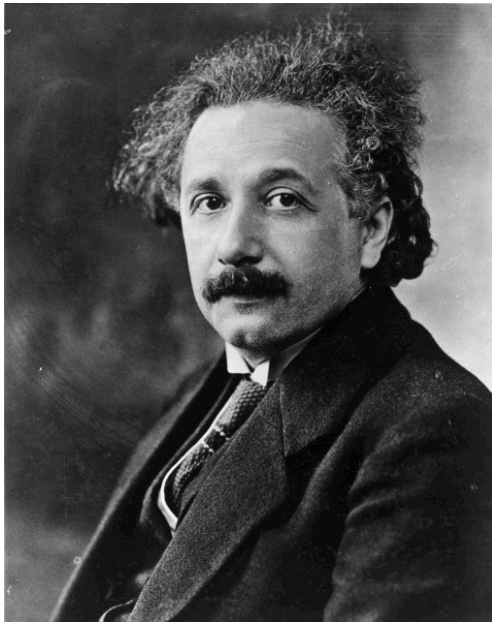


Découvert par **Heinrich Rudolf Hertz** en **1887**. Lois expérimentales énoncées par **Philipp Lenard** en **1899** :



- 1 – le nombre d'électrons émis est proportionnel à l'intensité du rayonnement.*
- 2 – L'énergie cinétique des électrons émis ne dépend que de la fréquence ν du rayonnement, pas de son intensité.*
- 3 – L'émission d'électrons est instantanée dès que ν est supérieure à un seuil ν_0 caractéristique du métal irradié*

L'effet photoélectrique



Interprétation d'Einstein (1905)

La lumière est formée de grains de lumière, **les photons**, transportant chacun un quantum d'énergie $h\nu$

L'énergie $W_o = h \cdot \nu_o$ est l'énergie seuil nécessaire pour amener l'électron à la surface du métal.
L'excédent est l'énergie cinétique de l'électron :

$$h\nu = h\nu_o + \frac{1}{2}mv^2$$

Dualité onde-corpuscule

Les échanges d'énergie entre le rayonnement et la matière correspondent à un nombre entier de photons.

Chaque photon est porteur d'un quantum d'énergie :

$$E_{\text{ph}} = h.\nu = h.c/\lambda$$

**Le photon n'est ni une onde, ni une particule
Les deux aspects, corpusculaire et ondulatoire, coexistent.**

Le spectre de raies de l'hydrogène

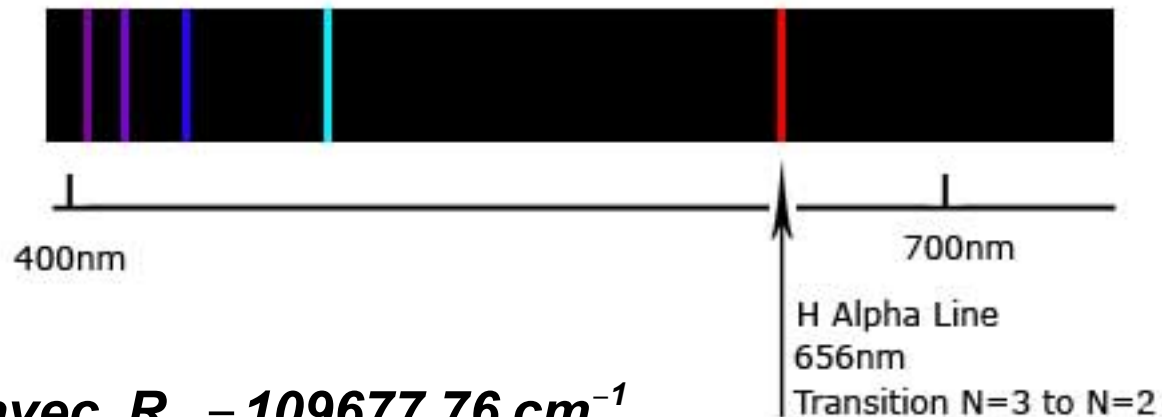
Jacob Balmer (1885)



Hydrogen Absorption Spectrum



Hydrogen Emission Spectrum



$$\frac{1}{\lambda_{np}} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{avec } R_H = 109677,76 \text{ cm}^{-1}$$

Constante de Rydberg

Le spectre de raies de l'hydrogène

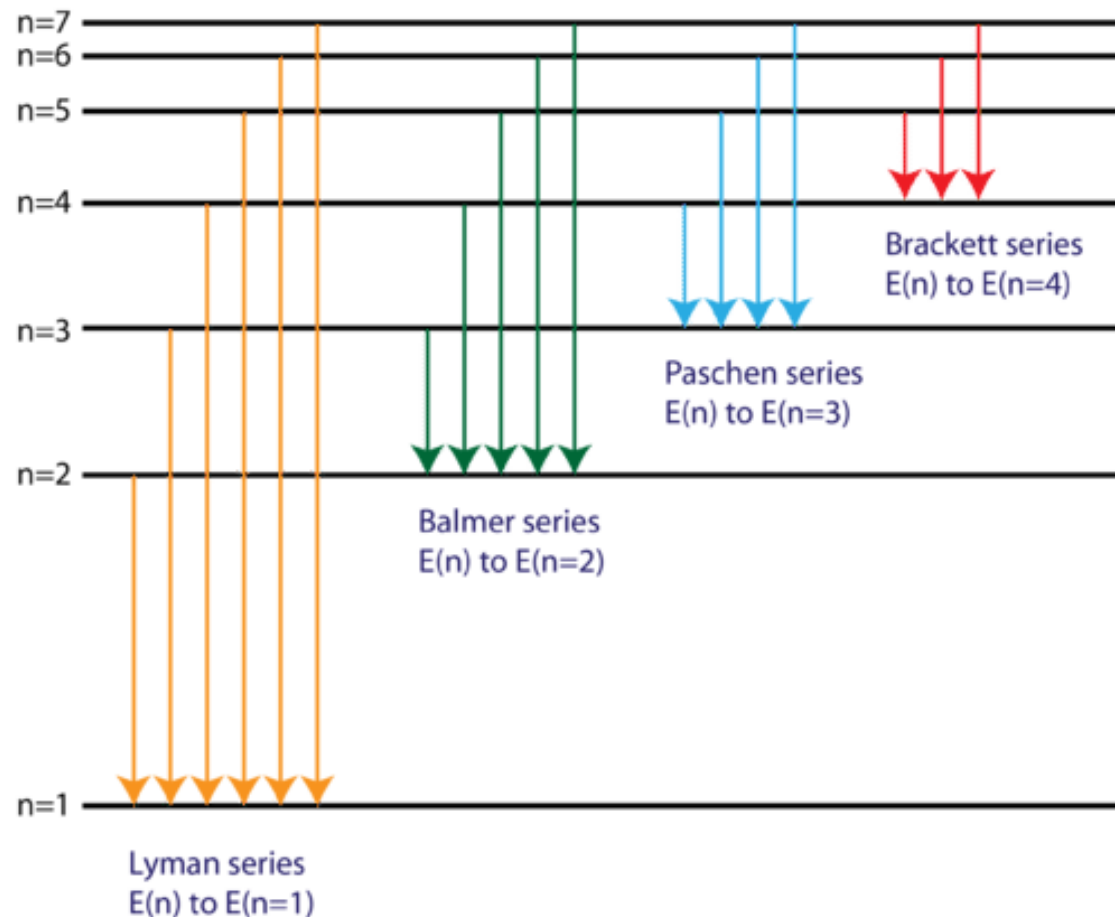
Séries des raies d'émission

$$\frac{1}{\lambda_{np}} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{avec } R_H = 109677,76 \text{ cm}^{-1}$$

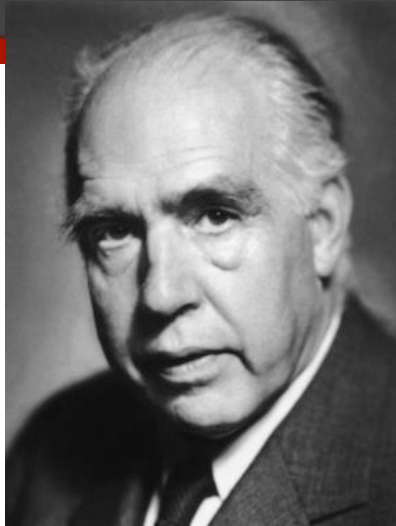
<i>Série</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>Région d'émission</i>
Lyman (1906)	1	2,3,4...	UV
Balmer (1885)	2	3,4,5...	visible/proche UV
Pashen (1909)	3	4,5,6...	IR
Brackett (1922)	4	5,6,7...	IR
Pfund (1926)	5	6,7,8...	IR

Le spectre de raies de l'hydrogène

Electron transitions for the Hydrogen atom



Le modèle de Bohr

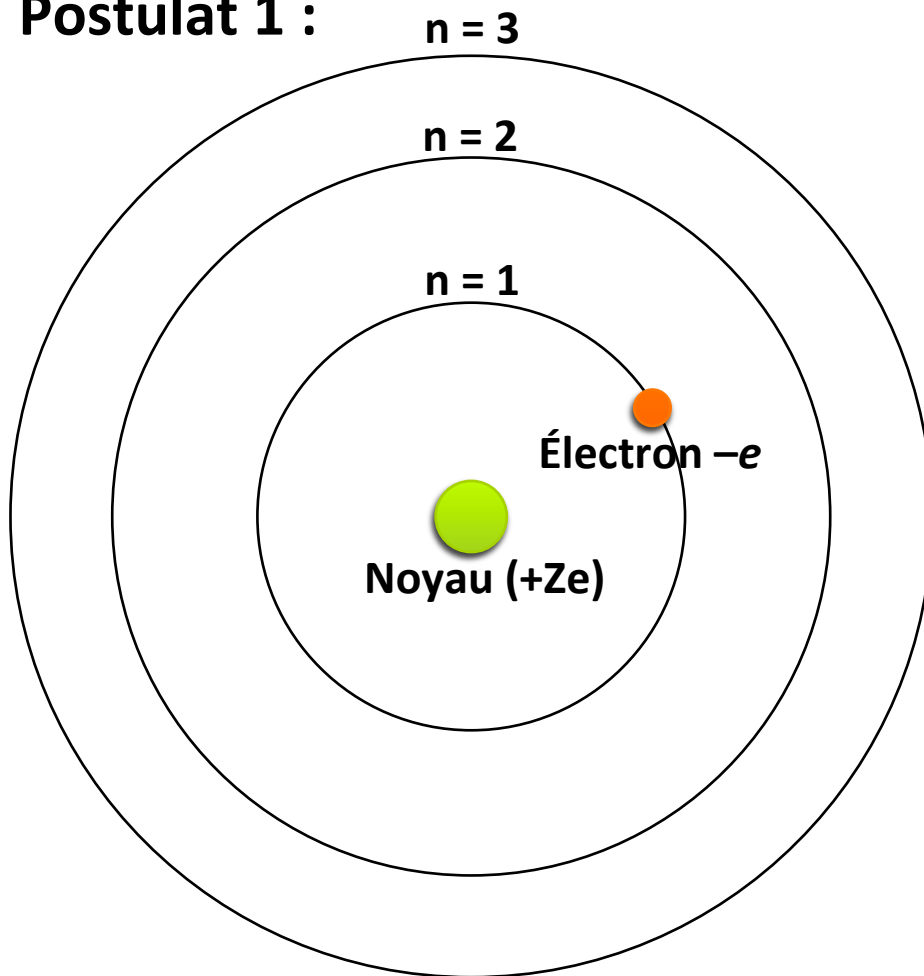


Pour concilier le modèle planétaire et le spectre de H, **Niels Bohr** publie en 1915 un article intitulé *de la constitution des atomes et des molécules*, dans lequel il émet 3 postulats :

1. *L'électron circule à vitesse et énergie constante sur des orbites circulaires particulières pour lesquelles il y a exacte compensation entre l'attraction coulombienne du noyau et la force centrifuge.*
2. *Ces orbites particulières se limitent à celles pour lesquelles le produit de la quantité de mouvement par la longueur de l'orbite est un multiple entier de la constante de Planck h .*
3. *Le changement d'orbite se produit par absorption ou émission d'un photon. L'énergie du photon absorbé ou émis correspond à la différence d'énergie des deux orbites.*

Le modèle de Bohr

Postulat 1 :



Postulat 2 :

$$2\pi r \times mv = nh \text{ avec } n = 1, 2, 3\ldots$$

Conséquences :

Quantification des rayons orbitaux :

$$r_n = a_0 \cdot n^2$$

et des niveaux d'énergies associés:

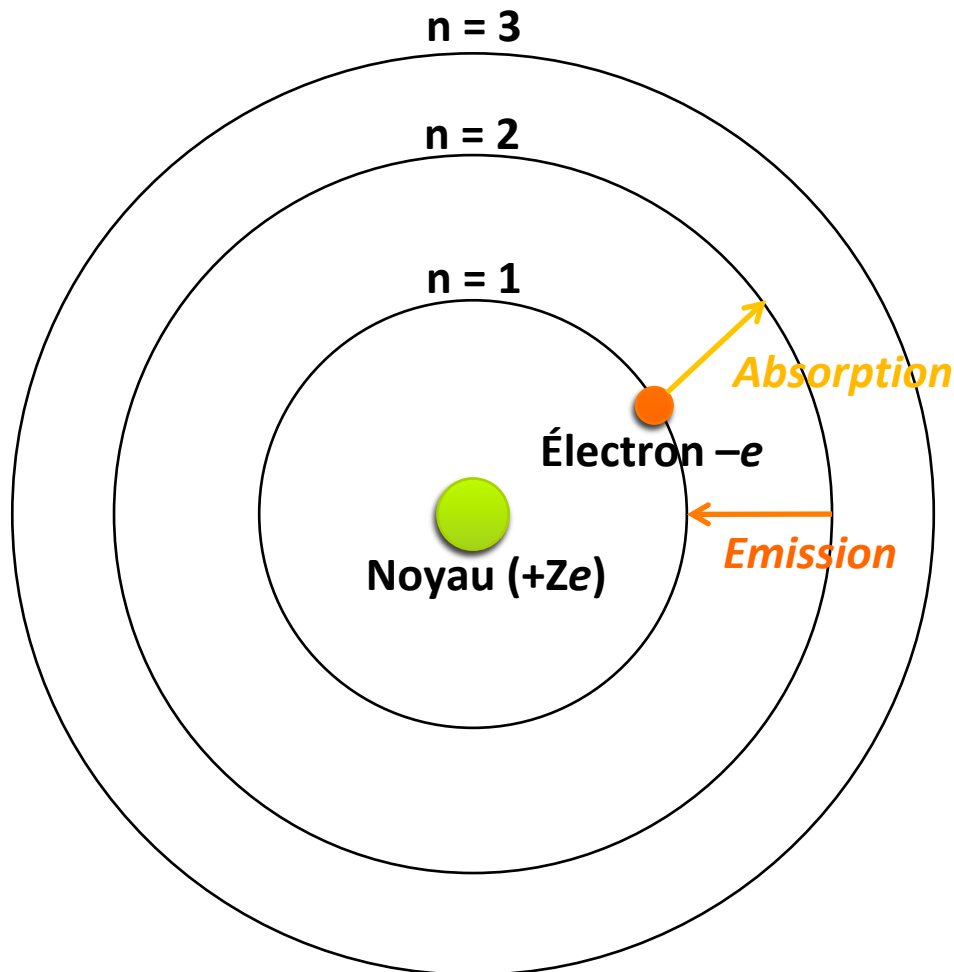
$$E_n = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \cdot \frac{Z^2}{2n^2} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

n=1 : niveau fondamental

n>1 : niveaux excités

Le modèle de Bohr

Postulat 3 : transitions électroniques



L'**absorption** ou l'**émission** de photon correspond à un changement d'orbite de l'électron

L'énergie du photon absorbé (ou émis) est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = |E_n - E_p|$$

Le modèle de Bohr permet de retrouver
l'expression établie par Balmer

$$E_n = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \cdot \frac{Z^2}{2n^2} \quad E_p = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \cdot \frac{Z^2}{2p^2}$$

$$\Delta E_{np} = E_p - E_n = \frac{me^4 Z^2}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

$$\Delta E_{np} = \frac{hc}{\lambda_{np}}$$

$$\frac{1}{\lambda_{np}} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{avec } R_H = 109677,76 \text{ cm}^{-1}$$

Aspect ondulatoire de la matière

En 1905, Einstein écrit que l'énergie d'un photon : $E = h \cdot \nu$.
En relativité restreinte, la relation entre l'énergie E , la quantité de mouvement (impulsion) p et la masse m des particules s'écrit : $E^2 = c^2 \cdot p^2 + m^2 \cdot c^4$. Les photons étant des particules de masse nulle, $E = c \cdot p$.

On a donc: $E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda = c \cdot p$

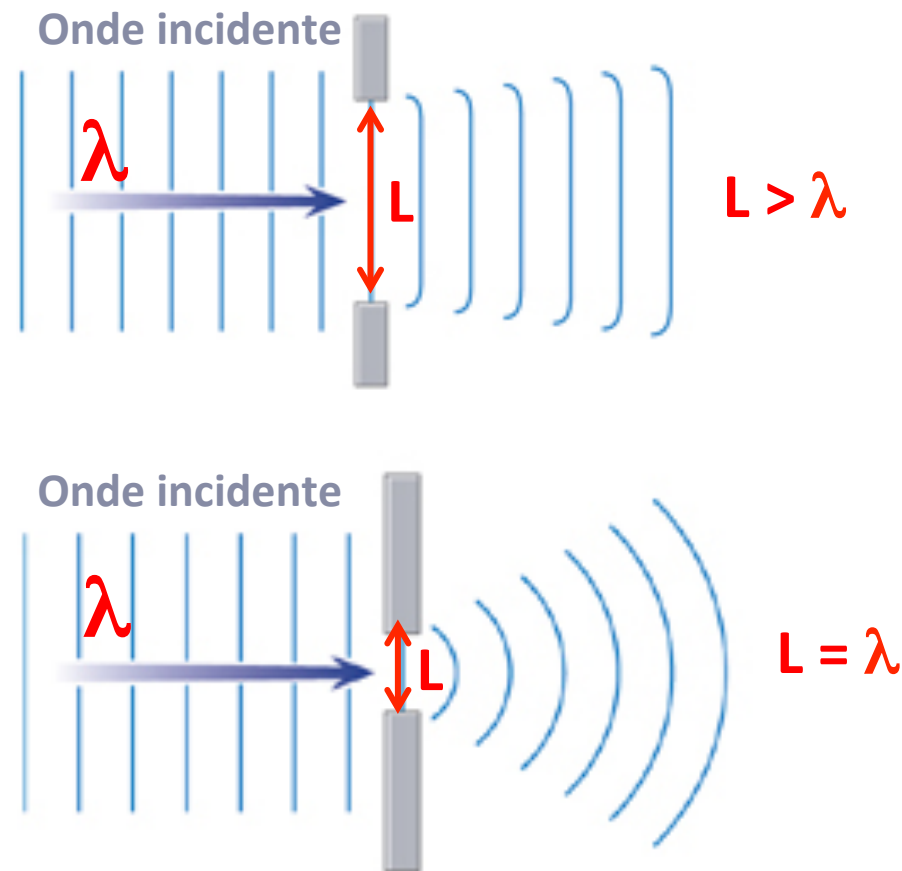
Soit : $\lambda = h / p$



En 1924, **Louis de Broglie** pose une relation analogue **pour toute particule matérielle** :

$$\lambda = h / m \cdot v = h / p$$

Le phénomène de diffraction

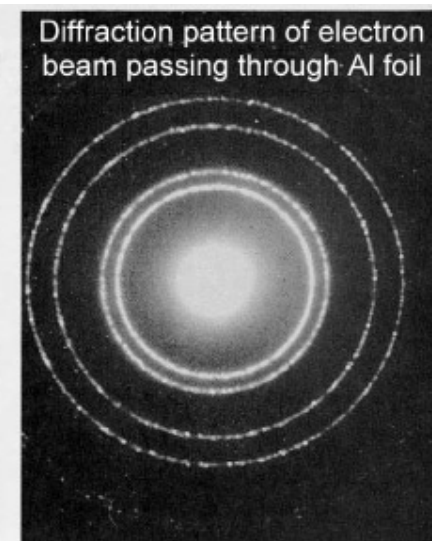
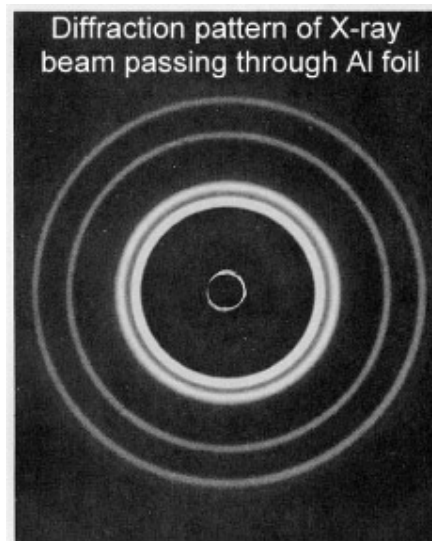


Baie de la Concha, Saint Sébastien

1927 : Les expériences de Davison et Germer

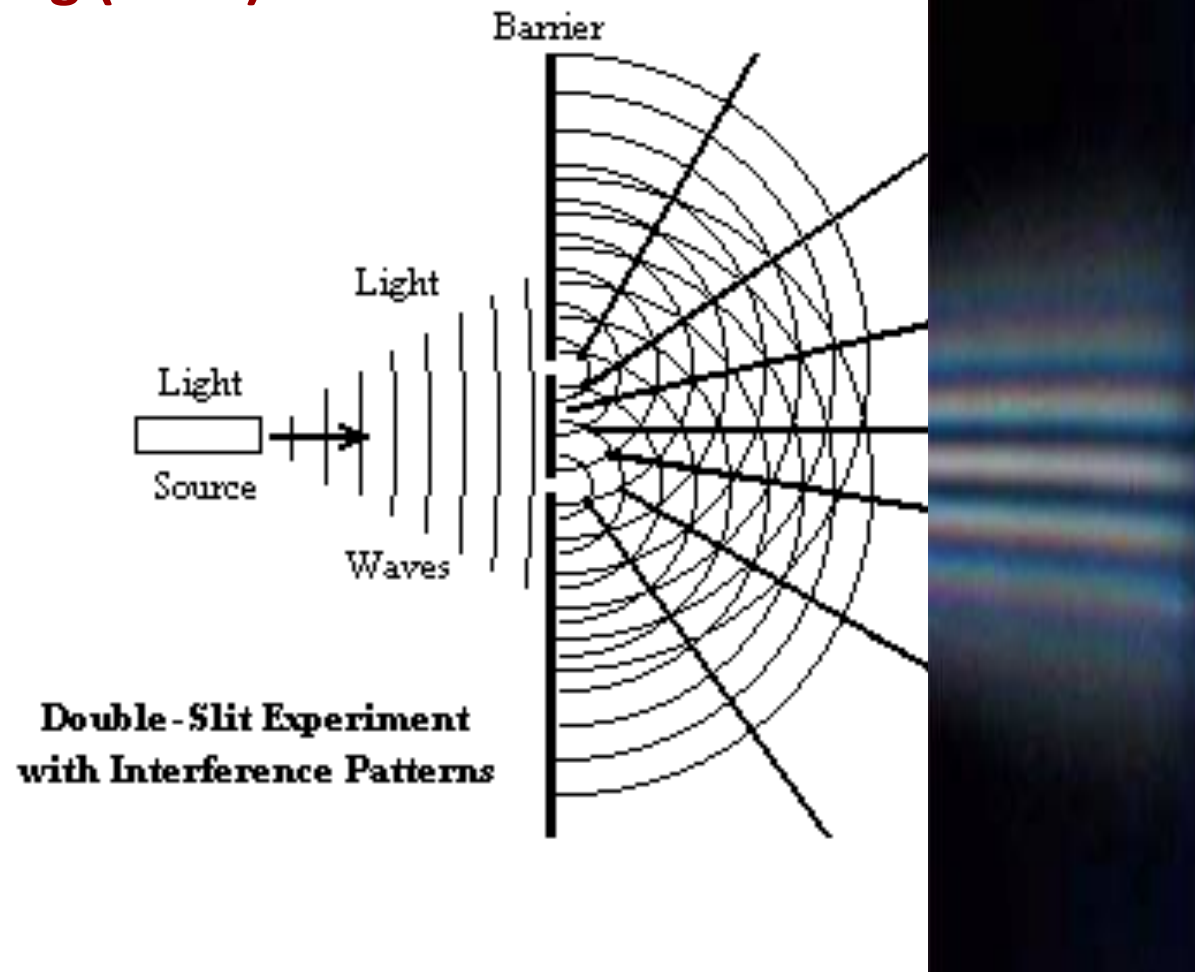


En bombardant un cristal de Nickel par un faisceau d'électrons, **Davison et Germer** observent une figure de diffraction typique d'un comportement ondulatoire, et confirment la théorie de de Broglie.



Le phénomène d'interférences

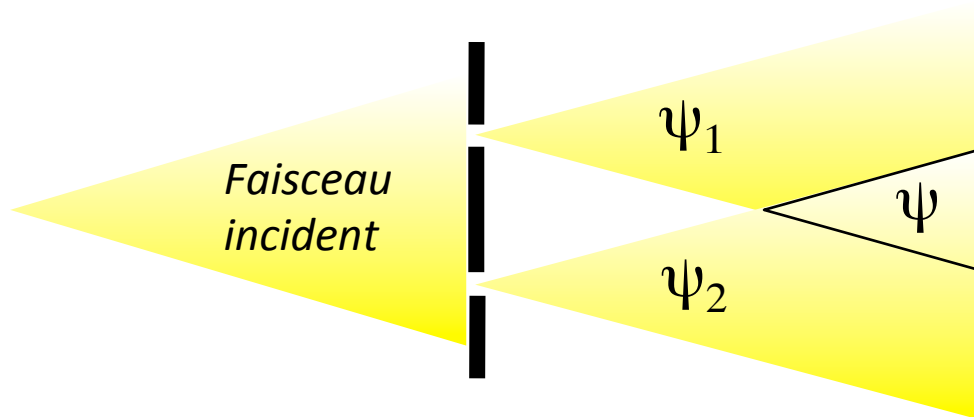
Expérience de Young (1801)



Le phénomène d'interférences

Interprétation du phénomène

$$\Psi(r,t) = A.\cos(\omega t - kr)$$



Principe de superposition :

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$

Intensité :

$$I = |\Psi|^2 = |\Psi_1 + \Psi_2|^2$$

$$I = \Psi_1^2 + \Psi_2^2 + \underbrace{2\Psi_1\Psi_2}_{\text{Terme d'interférences}}$$

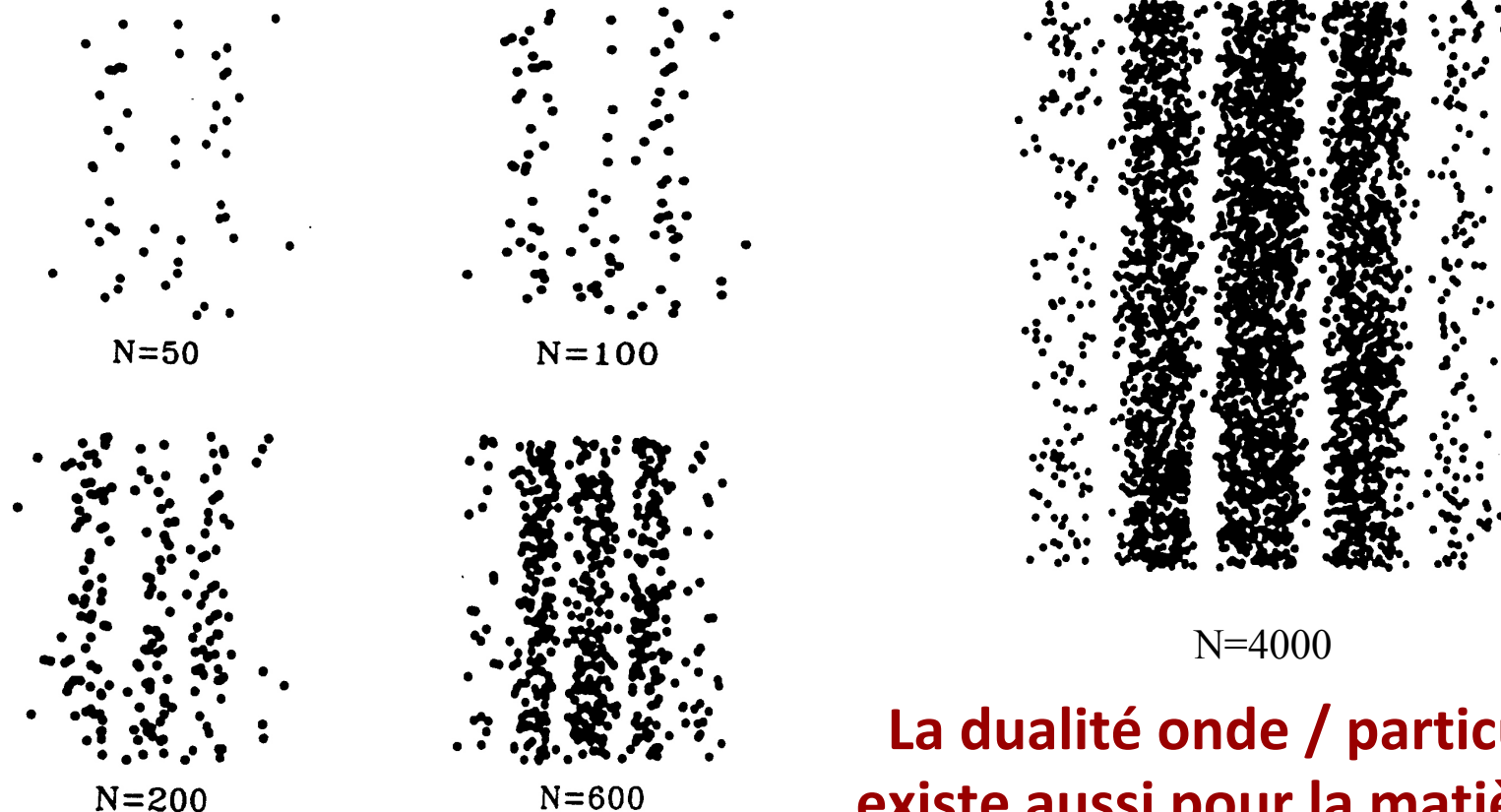
Terme d'interférences

$2\Psi_1\Psi_2 > 0$ interférences **constructives** : $I > I_1 + I_2$

$2\Psi_1\Psi_2 < 0$ interférences **destructives** : $I < I_1 + I_2$

Le phénomène d'interférences

Que se passe-t-il si l'on remplace la source lumineuse par une source d'électrons ?



**La dualité onde / particule
existe aussi pour la matière !**

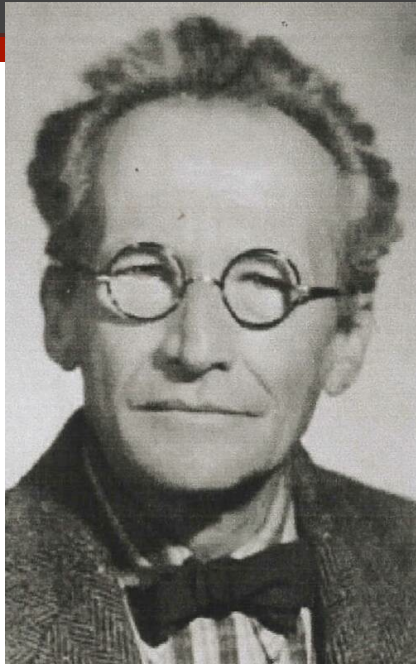
Le phénomène d'interférences

Classical physics: Go through these slits like a particle

Electron:



L'équation de Schrödinger



En 1925, **Schrödinger** établit l'expression de l'évolution dans le temps d'une particule massive non-relativiste.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

C'est l'équation fondamentale de la mécanique quantique.
Elle permet de déterminer la **fonction d'onde** du système étudié.

*La fonction d'onde traduit le comportement
ondulatoire de la matière*

La fonction d'onde

Analogie avec les ondes lumineuses

Ondes lumineuses

Intensité :

$$I = |\Psi|^2$$

Ψ = amplitude du
rayonnement
électromagnétique

Particules

Densité de probabilité de présence :

$$dP/dV = |\Psi|^2$$

Ψ = amplitude de probabilité de
présence de la particule
(fonction d'onde)

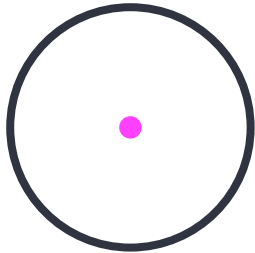
L'équation de Schrödinger

L'équation de **Schrödinger** n'est soluble de manière exacte que pour les systèmes hydrogénoïdes (1 noyau + 1 électron).

Pour les systèmes polyélectroniques, les solutions ne sont qu'approchées.

Les solutions de l'équation de Schrödinger pour H (les fonctions d'onde) sont appelées orbitales.

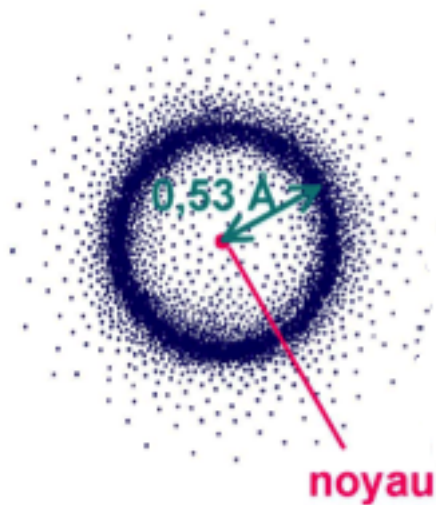
Le concept d'orbitale



Modèle planétaire

Orbite

L'électron se trouve à une distance d du noyau, il ne peut en aucun cas se trouver ailleurs.



Modèle quantique

Orbitale

L'électron a une probabilité donnée de se trouver à une distance d du noyau.

L'orbitale définit la région de l'espace dans laquelle cette probabilité est constante.

La notion de trajectoire n'est plus définie.

Le principe d'indétermination



Heisenberg

Il n'est pas possible de prédire la trajectoire d'une particule en mesurant simultanément sa position et sa vitesse à un instant donné.

Le concept même de trajectoire n'est plus valable à l'échelle des particules élémentaires.

Soit Δx l'indétermination sur la position d'une particule et Δp l'indétermination sur sa quantité de mouvement ($p = mv$):

$$\Delta x \cdot \Delta p > h/2\pi \quad \text{soit} \quad \Delta x \cdot \Delta v > h/2\pi m$$

Le principe d'indétermination

Une onde de longueur d'onde λ possède une extension spatiale infinie.

Le principe d'indétermination est lié au fait que la particule est décrite comme une onde localisée dans l'espace.

Δx comporte un nombre fini n de périodes
que l'on ne peut connaître (au mieux) qu'à 1 unité près : $\Delta n > 1$

Longueur d'onde moyenne : $\lambda = \Delta x / n$

Fréquence moyenne : $\nu = c / \lambda = n \cdot c / \Delta x$

Indétermination sur la fréquence : $\Delta \nu = \Delta n \cdot c / \Delta x > c / \Delta x$

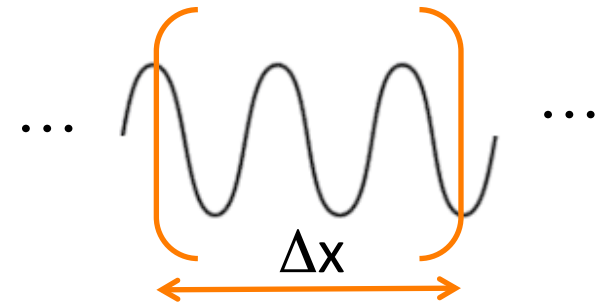
D'où : $\Delta \nu \cdot \Delta x > c$ (1)

D'après la relation de de Broglie : $p = h / \lambda = h \nu / c$

Indétermination sur la quantité de mouvement : $\Delta p = h \Delta \nu / c$

D'où : $\Delta \nu = c \cdot \Delta p / h$ (2)

D'après (1) et (2) : $\Delta p \cdot \Delta x > h$





A retenir

1807: Première théorie atomique de Dalton.

1811: Théorie d'Avogadro. Rejet de la communauté.

1810-1850: Opposition entre *atomistes* et *équivalentistes*.

1860: Conférence de Karlsruhe. L'atome s'impose.

1869: 1^{ère} classification périodique des éléments par Mendeleiev.

1897: Thomson découvre l'électron.

1911: Rutherford découvre le noyau.

1900: Planck explique le *rayonnement du corps noir* en émettant l'hypothèse que les échanges d'énergies entre lumière et matière sont discontinus (*quanta*).

1905: Einstein introduit la notion de photon pour expliquer l'*effet photo-électrique* et établit l'équation-bilan de l'échange d'énergie :

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

A retenir

1915: Modèle atomique de Bohr. Introduction d'une condition de quantification dans les équations régissant le mouvement de l'électron autour du noyau.
Explication du *spectre de raies de l'hydrogène*.

$$\frac{1}{\lambda_{np}} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

1924: De Broglie fait l'hypothèse du *comportement ondulatoire des particules massives*

$$\lambda = h/m.v = h/p$$

1925: Schrödinger établit l'équation fondamentale de la *mécanique quantique*.
Le concept d'*orbitale* remplace celui d'orbite.

1927: Confirmation expérimentale de l'hypothèse de De Broglie par Davison et Germer.

1927: Heisenberg établit le *principe d'indétermination*.