

Polycopié du cours de chimie physique et générale

Dr Chemelle Julianne – Pr Terreux Raphael

Ce module de chimie physique se divise en 6 chapitres : La Structure de l'atome, La Configuration électronique, La Classification périodique, Les orbitales atomiques et Les Liaisons faibles / fortes, Thermodynamique et équilibres chimiques.

Les objectifs d'apprentissage sont les suivants :

- Définir des notions fondamentales : corps purs et mélanges, Connaître les constituants de la matière et leurs structures, Calculer l'énergie d'un hydrogène ou d'un hydrogénoïde et analyser les transitions d'énergie, Comprendre les bases de la théorie quantique, Calculer les charges nucléaires effectives selon le modèle de Slater, Savoir donner les deux représentations d'une configuration électronique, Appliquer les règles de remplissage électronique pour les atomes et ions, Identifier les électrons de cœur et de valence, Lire le tableau périodique, Savoir relier le tableau aux configurations électroniques, Identifier certaines familles d'éléments dans le tableau, Comprendre les propriétés : CNE, rayon atomique, électronégativité et énergie d'ionisation, Prédire l'évolution de ces propriétés dans le tableau, Identifier les métaux et non métaux, Comprendre la notion d'orbitale atomique et connaître les formes des orbitales atomiques de type s, p et d, Distinguer liaisons faibles et liaisons fortes, Connaître les ordres de grandeur d'énergie de ces liaisons, Comprendre l'enjeu de ces liaisons dans les milieux biologiques, Connaître les 3 états de la matière, Connaître les termes essentiels en thermodynamique. Comprendre quelques lois essentielles de thermodynamique, Calculer des enthalpies, Prédire l'évolution d'un système chimique en fonction de l'énergie libre et comprendre les lois de Van't Hoff et Le Châtelier et les appliquer à des réactions chimiques simples.

Chapitre I : La Structure de l'atome

Dans le chapitre I : Structure de l'atome, après avoir définis quelques généralités, nous étudierons la notion de corps purs et mélanges, puis la structure de l'atome, la notion d'énergie de l'hydrogène qui nous amène à la théorie quantique et enfin le modèle de Slater

A- Généralités et définitions :

La chimie correspond à l'étude de la composition, la structure et les propriétés de la matière, qui peut se définir comme toute chose qui occupe un espace et qui a une masse (ex: sable \neq lumière) : ce sont donc les atomes et les molécules. Un atome est la plus petite unité caractéristique d'un échantillon de matière et c'est le constituant élémentaire de toutes les substances : solides, liquides ou gazeuses. Une molécule est une unité formée d'au moins 2 atomes unis par des liaisons covalentes selon un arrangement donné. La matière (atomes et molécules) est définie par des propriétés physiques et chimiques. Les propriétés physiques caractérisent la matière sans changement de sa composition (ex: soufre jaune, ébullition de l'eau : 100°C), tandis que les

propriétés chimiques caractérisent la matière avec changement de sa composition (le fer rouille).
Toute matière se trouve sous trois formes, appelés états de la matière : Gaz, Liquide, Solide.

B- Corps purs et mélanges

On peut classer la matière en deux catégories : les substances et les mélanges. Une substance, encore appelée corps pur est une matière ayant une composition et des propriétés définies, c'est-à-dire qu'il n'y pas de variation d'un échantillon à l'autre. On distingue parmi les substances :

- L'élément qui est une substance qu'on ne peut séparer en des substances plus simples via des réactions chimiques. A l'échelle microscopique, il est constitué d'atomes d'un seul type. (118 : tableau périodique)
- Le composé qui est une substance formée d'atomes appartenant à au moins 2 types d'éléments différents (les atomes différents sont combinés selon des proportions fixes)

Toute matière dont la composition et les propriétés sont variables d'un échantillon à l'autre (proportions variables) est appelée un mélange. On distingue alors les mélanges homogènes (on ne distingue pas les différents composants du mélange, on dit que les phases sont miscibles, ex : de l'eau avec du sirop) et les mélanges hétérogènes (on peut distinguer à l'œil nu les différents composants du mélange : ex de l'eau boueuse).

La courbe d'analyse thermique d'un mélange est caractérisée par le fait que les températures lors des changements d'état (liquéfaction, solidification) varient tandis que pour un corps purs, la température ne varie pas lors des changements d'états.

C- Structure de l'atome

La matière est divisible (ex : bâton de bois cassé en 2) mais elle connaît une limite de division qu'on appelle discontinuité de la matière (notion très ancienne, grèce antique). La notion d'atome (qui reflète cette limite), apparaît entre le 18 et le 19^{ème} siècle (fondation moderne de la matière : Lavoisier, Proust, Dalton).

Chaque atome d'un élément dont le nom est symbolisé par E est constitué d'un noyau renfermant Z proton(s) de charge(s) positive(s) et N neutrons, de charge(s) nulle(s). Autour du noyau, gravitent un ou des électrons. Lorsque l'atome est neutre, le nombre de charge positive est égal au nombre de charges négative c'est-à-dire l'atome compte Z électron(s). Si on enlève n électron(s) à l'atome, il devient un cation, de charge globale positive (on aura alors $Z - n e^-$) et si on ajoute n électron(s) à l'atome, il devient un anion, de charge globale négative (on aura alors $Z + n e^-$). La nomenclature internationale indique par la lettre Z le numéro atomique qui correspond au nombre de protons. N est le nombre de neutrons et A est la somme de Z et N soit $A = Z + N$. A est appelé le nombre de masse car le poids des électrons par rapport au poids des nucléons (protons et neutrons dans le noyau) est négligeable. L'écriture conventionnelle est : ${}^A_Z E$. Un élément correspond à l'ensemble des atomes ou des ions ayant le même numéro atomique Z (ex: Fe, Fe²⁺, Fe³⁺) tandis qu'un nucléide est l'ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons (Z) et le même nombre de neutrons (N). Enfin, un isotope se définit par Z, mais N est différent et par conséquent A également. Deux exemples : l'élément carbone se caractérise par Z = 6. Un atome possédant 6 protons et 6 neutrons (élément carbone : même Z) possède donc 12 nucléons et on parle de nucléide

Carbone-12. Un atome avec 6 protons et 6 neutrons (également élément carbone : même Z) possède 12 nucléons et il s'agit du nucléide Carbone-12. ^{12}C et ^{13}C sont deux nucléides de l'élément Carbone et ils sont isotopes entre eux. Autre exemple pour $Z = 17$: il s'agit de l'élément chlore pour lequel on distingue le nucléide avec 17 protons + 18 neutrons, le nucléide avec 17 protons + 19 neutrons et le nucléide avec 17 protons + 20 neutrons. L'élément Chlore à l'état naturel contient 3 isotopes (3 nucléides isotopes entre eux). On classe les 118 éléments (> 2300 nucléides (2016)) dans le tableau périodique de Mendeleïev.

Nous l'avons vu, on appelle A (nombre de nucléons) le nombre de masse car les électrons sont bien plus légers que les protons et neutrons. En effet, l'électron (charge élémentaire) a une masse de $9,110 \cdot 10^{-31}$ kg et une charge $e = -1,60219 \cdot 10^{-19}$ C (Coulomb). Le neutron a une masse égale à $1,6747 \cdot 10^{-27}$ kg et une charge $e = 0$ C (Coulomb). Le proton a une masse de $1,6724 \cdot 10^{-27}$ kg et une charge : $e = +1,60219 \cdot 10^{-19}$ C (Coulomb). On constate un facteur 10^4 entre la masse d'un électron et celle d'un proton ou neutron.

D- Energie de l'hydrogène

La matière, les atomes donc, excitée émet de la lumière suite à une excitation (par exemple en soumettant les atomes à une énergie thermique, lumineuse...). L'émission de lumière par les atomes ne se fait jamais selon un spectre continu. On parle de spectres de raies (caractéristiques d'un élément). Cette émission discontinue vient du fait que les atomes possèdent des niveaux d'énergie parfaitement définis. Ainsi, lorsque l'on excite la matière, les électrons vont passer d'un niveau d'énergie inférieure à un niveau d'énergie supérieure. Puisque les niveaux d'énergie sont fixes, les transitions d'énergies (passage de bas à haut) le sont aussi. La matière excitée étant instable (plus l'énergie est basse, plus la matière est stable), les électrons vont redescendre à l'état de plus basse énergie. Et ceci s'accompagnera d'une émission d'énergie sous forme lumineuse. Il faut bien garder en tête que toutes les transitions ne sont pas autorisées (en comparaison, si vous prenez un ascenseur, vous pourrez monter à l'étage 3 mais pas descendre à l'étage 0,6 !!) donc le spectre d'absorption ou d'émission est discontinu et caractéristique d'un élément.

Il faut se rappeler la relation l'énergie E et la longueur d'onde λ qui montre que ces 2 valeurs évoluent en sens opposé. On écrit : $E = h\nu = hc/\lambda$. Avec : E l'énergie en Joules, h la constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s, ν la fréquence (Hertz ou s^{-1}) de l'onde, λ la longueur d'onde en m, et c la vitesse de la lumière dans le vide = $2,99 \cdot 10^8$ ms^{-1}

Le premier atome étudié est l'atome d'hydrogène car c'est le plus simple. Il possède en effet 1 seul proton et un seul électron. Un diagramme d'énergies (donnée souvent en eV), qui part de la plus basse énergie appelée énergie fondamentale (la plus négative), et remonte vers les niveaux de plus haute énergie (moins stables, appelés niveaux excités) caractérise les atomes. Pour l'hydrogène, on part de l'état fondamental à -13,6 eV ($n=1$) puis on remonte sur les différents niveaux. Les transitions (passages) d'énergies sont parfaitement définies et on peut ranger ces transitions en séries (dont Lyman, Balmer et Paschen). Le niveau infini correspond au moment où l'électron est arraché de la matière : on dit que l'atome est ionisé et l'énergie d'ionisation est donc la différence entre le niveau de départ de l'électron et l'infini.

On appelle hydrogénoïdes, tout atome autre que H possédant un seul électron (ex : He^+ , Li^{2+} ...). Tout comme pour l'atome d'hydrogène, la présence d'un seul électron (avec 1 seul proton pour H mais Z

protons pour les hydrogénéoïdes), facilite le calcul des énergies. Ainsi, l'énergie pour l'atome d'hydrogène/hydrogénéoïdes s'écrit : $E_n = -hcR_H \cdot \frac{Z^2}{n^2}$ avec E l'énergie (Joules, quantifiée et toujours <0), n le niveau énergie (valeur discrète positive non nulle), Z le n° atomique, h la constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s, c la vitesse de la lumière dans le vide = $2,99 \cdot 10^8$ ms⁻¹ et R_H la constante de Rydberg appliquée à H : $109677 \cdot 10^2$ m⁻¹

En convertissant hcR_H en eV on obtient $hcR_H = 13,6$ eV donc on écrit l'énergie pour l'atome d'hydrogène/hydrogénéoïdes s'écrit : $E_n = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$ avec l'énergie E cette fois en eV (quantifiée est négative).

Les niveaux d'énergie de tous les atomes sont parfaitement définis (quantifiés). Il existe deux types de transitions d'énergie : l'excitation appelée aussi absorption qui fait passer d'un niveau inférieur à un niveau supérieur (sachant que l'apport d'énergie sur l'atome que l'on va exciter doit être égale exactement à la différence entre deux niveaux). Puis, la matière cherchera à revenir à un état plus stable, donc, un niveau d'énergie plus bas (plus négatif) : on parle de la désexcitation appelée aussi émission. Elle correspond à la différence d'énergie des niveaux (tout comme l'excitation), elle est toujours positive (tout comme l'excitation) et s'accompagne de l'émission d'un photon qui transporte cette énergie. Il faut toujours se rappeler que l'atome possède une énergie négative alors que l'excitation ou l'émission correspondent à une variation d'énergie donc toujours positive.

Cette variation d'énergie (absorption ou émission) s'écrit pour pour l'atome d'hydrogène/hydrogénéoïdes : $\Delta E = -13,6 \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ eV avec n_1 et n_2 niveaux de départ et d'arrivée.

E- Théorie quantique

Les scientifiques ont défini successivement plusieurs modèles définis (Thomson, Rutherford, Bohr, Sommerfeld) pour l'atome d'hydrogène et en confrontant ces modèles plus ou moins cohérents, nous avons abouti à la théorie quantique actuelle. On l'a ensuite étendue aux atomes polyélectroniques, c'est-à-dire aux atomes possédant plus d'un électron. La théorie quantique pose les postulats suivants : l'atome possède une énergie quantifiée et négative. D'autre part, chaque électron est dans un état particulier dit stationnaire (pas de rayonnement d'énergie) et on caractérise l'état de l'électron grâce à 4 nombres quantiques : n, l, m, s . Ainsi, tout ce qu'on peut connaître de chaque électron est relié à n, l, m, s .

Une analogie simple pour mieux comprendre ces 4 nombres : une adresse présente d'abord la ville (assez peu précis), puis la rue (plus précis), puis le numéro de la rue (encore plus précis) et enfin l'étage (très précis). On peut comparer la ville au nombre quantique n , la rue au nombre quantique l , le numéro de la rue serait le nombre quantique m et enfin l'étage serait nombre quantique s .

On parle d'un modèle en couches (qui même si il n'est pas exact et assez précis pour définir exactement la matière, offre l'avantage d'être assez simple à concevoir). On définit donc n : nombre quantique principal qui correspond numéro de la couche c'est-à-dire le n° de la période (ligne dans le tableau périodique). Ensuite, l est le nombre quantique secondaire qui correspond à la sous-couche, m est le nombre quantique magnétique et enfin s est le nombre quantique de spin. Dans un

atome, il est absolument impossible que 2 électrons se trouvent dans le même état donc jamais les quatre nombres quantiques (il y a une différence d'au moins 1 nombre quantique).

Le nombre n peut être comparé à l'énergie, la taille de la trajectoire de l'électron. C'est un entier positif non nul. Ensuite, l prend $n-1$ valeurs et peut se comparer à la forme de la trajectoire (cercle ou ellipse plus ou moins aplatie, c'est un entier positif. Le nombre m peut prendre $2l+1$ valeurs et se compare à l'orientation de la trajectoire dans un champ magnétique et c'est un entier. Enfin, s ne prendra que 2 valeurs possible selon le sens de rotation de l'électron : $s = +1/2$ ou $-1/2$.

Il existe un lien entre ces nombres quantiques :

n nombre quantique principal entier positif non nul est la couche (période/ligne) ($n=1$ couche K, $n=2$ couche L, $n=3$ couche M...).

l nombre quantique secondaire : $0 \leq l \leq n-1$ c'est la sous-couche, entier positif. Si $l=0$ alors on est sur une sous-couche s, $l=1$ sous couche p, $l=2$ sous couche d et $l=3$ sous couche f (suffisant pour le niveau de ce cours).

m nombre quantique magnétique donne le nombre de cases quantiques encore appelées orbitales (à peu près la trajectoire de l'électron autour du noyau) : $-l \leq m \leq +l$ entier. Si $l=0$ alors $m=0$ donc 1 seule case s, si $l=2$ on aura $m=-1, 0$ ou $+1$ donc 3 cases...

s nombre quantique de spin : $+1/2$ ou $-1/2$

Attention, tous les états n'existent pas ! Il faut respecter la relation entre ces nombres quantiques. Si on revient aux niveaux d'énergie, on voit une grosse différence entre l'atome hydrogène et des hydrogénoïdes et les atomes poly-électroniques. En effet, pour H et les hydrogénoïdes, on dit que les niveaux sont dégénérés : ils ne dépendent que de n et les énergies entre les différentes sous couches d'une même couche sont identiques (ex : $E_{3s} = E_{3p} = E_{3d}$). Pour les atomes polyélectroniques on parle d'une levée de dégénérescence : les énergies dépendent de n (beaucoup) et de l (un peu), donc il y a une différence entre 3s et 3p (par exemple). Cette levée entraîne un remplissage électronique particulier (cf chapitre II).

F – Le modèle de Slater

Nous avons vu que le calcul des énergies des électrons et des atomes est relativement aisé pour H et les hydrogénoïdes. Il est bien plus complexe pour les polyélectroniques du fait de ce que l'on appelle la répulsion inter-électronique. Il faut se rappeler que les noyaux contiennent des charges positives et les électrons sont chargés négativement. Donc, tout est lié au phénomène d'attraction des charges + et des charges -. Quand il n'y a qu'un seul électron, 1 seule charge -, elle ressent entièrement la ou les charges + du noyau. Mais si il y a plus d'un électron, ils vont ressentir les charges + du noyau ET les charges - des électrons voisins. Ceci entraîne une gêne qu'on appelle répulsion inter-électronique ou écrantage. Conséquence : les charges + du noyau ne sont pas ressenties par les électrons autant qu'elles devraient. Cela complique énormément les calculs d'énergie (par ailleurs, il faut faire des approximations, on ne peut calculer l'énergie exacte d'un atome polyélectronique du fait de la répulsion) car chaque électron gêne son voisin.

Afin de répondre à cette problématique, Slater a proposé un modèle, qui tient compte au mieux de la répulsion interélectronique et se base sur l'énergie de H et des hydrogénoïdes et sur la notion d'écrantage. On écrira l'énergie de l'atome polyélectronique $= \sum E_n(Z) = \sum -13,6 (Z^* / n^*)^2 \text{ eV}$. L'énergie totale sera donc une somme d'énergie de chaque électron à chaque niveau n. Slater a changé Z par Z* et n par n*. Z* et n* prennent en compte la répulsion inter électronique. Une analogie simple permet de bien comprendre cette répulsion qui entraîne ce que l'on appelle l'effet d'écran. Imaginons que l'on est à un spectacle et que l'on regarde la scène. On sera gêné un peu par les spectateurs sur le côté, beaucoup par ceux de devant (et plus on est loin de la scène, plus la gêne due à ceux qui sont devant sera grande), ceux de derrière ne gênent pas et enfin, un spectateur ne se gêne pas lui-même ! En pratique, pour les atomes, on peut alors calculer l'effet d'écran qui a pour conséquence de modifier (diminuer) la charge Z du noyau en fonction de l'électron considéré (du spectateur considéré). On parle de Charge Nucléaire Effective : $CNE = Z_{\text{eff}} = Z^* = \text{charge apparente} = \text{numéro atomique apparent}$ pour définir la charge réelle s'exerçant sur un électron de valence d'un atome et qui tient compte de l'effet d'écran : $Z^* = Z_{\text{eff}} = Z - \sum \sigma$ avec $\sum \sigma$: somme de tous les effets d'écran et Z = n° atomique. Afin de calculer Z* il faut additionner les effets d'écran en s'appuyant sur les principes suivants :

- les électrons sont rangés en groupes dans l'ordre des « n » croissants : (1s) (2s2p) (3s3p) (3d) (4s4p) (4d) (4f) (5s,5p) : Slater ne sépare pas s et p ce qui est un défaut de la méthode
- un électron ne s'écrante pas lui-même
- chaque électron d'un même groupe « écrante » 0,35 ses voisins
- un électron 1s écrante 0,31 pour l'autre électron 1s
- pour des électrons (ns,np) chaque électron d'un groupe (n -1) écrante 0,85
- pour des électrons nd chaque électron d'un groupe précédent écrante 1
- chaque électron d'un groupe profond écrante 1
- chaque électron d'un groupe suivant écrante 0 (électron supposé plus externe et effet d'écran nul)

Le tableau (diapo 42) permet aussi de calculer facilement la somme des coefficients d'écran.

Concernant n, il faut tenir compte de l'effet d'écran à partir de n=3. En effet, pour n=1, n=2 et n=3, l'effet d'écran n'affecte pas la valeur ressentie de la période. En revanche, au-delà de n=3, les effets d'écran sont tellement importants que même la période semble plus faible (cf diapo 43). On parle alors de n* ou nombre apparent.

Un exemple d'application : calculez Z* de l'unique électron de valence de Na ?

Il faut d'abord identifier l'électron de valence donc écrire la configuration électronique. Pour ceci, il faut travailler le second chapitre. Pour Na on a : Z = 11 donc la configuration s'écrira $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$
Donc électron de valence = électron 3s

$$Z^* = 11 - 8 \times 0,85 (\text{contribution des 8 e } 2s) - 2 \times 1 (\text{contribution des 2 e } 1s) = 11 - 6,8 = 2,2$$

Donc, l'électron de valence du sodium ne ressent pas la charge réelle de +11 du noyau, il ne ressent une attraction que de 2,2. Donc, il est bien moins attiré, donc beaucoup plus facile à arracher !

On peut aussi calculer, pour Na la valeur de Z_{eff} de chaque électron 2s ou 2p ?

$Z_{\text{eff}}(2s,2p) = 11 - 7 \times 0,35 - 2 \times 0,85 = 6,85$ donc on a des électrons bien mieux retenus

Enfin, on calcule pour Na la Z_{eff} des deux électrons 1s :

$Z_{\text{eff}}(1s) = 11 - 1 \times 0,31 = 10,69 \Rightarrow$ électrons fortement retenus

Donc, selon l'électron considéré, la charge du noyau Z , qui ne varie jamais, peut-être plus ou moins diminuée. Plus l'écrantage est important, plus Z^* sera faible par rapport à Z et donc moins les électrons seront attirés/retenus donc plus ils seront faciles à arracher.

Chapitre II : La configuration électronique

Dans le chapitre II : configuration électronique, nous verrons tout d'abord les deux modes de représentations puis les règles de remplissage.

A- Modes de représentations :

La configuration électronique correspond à l'écriture des électrons dans les cases quantiques (là où sont les électrons). Il faut se rappeler les 4 nombres quantiques du chapitre I.

2 modes de représentation :

- représentation de type: $1s^2$

Ici 1 correspond au nombre quantique principal n (donc la période), s correspond au type de sous-couche l (on verra la plupart du temps les sous couches s , p , d , f). Le chiffre en exposant correspond au nombre d'électron dans la case quantique considérée.

- représentation sous forme de case quantique c'est-à-dire une case carrée dans laquelle on place les électrons. Chaque case contient maximum 2 électrons. Et les électrons sont représentés par des flèches qui vont vers le haut ou le bas selon la valeur du nombre quantique de spin s : soit $+\frac{1}{2}$ soit $-\frac{1}{2}$.

B- Règles de remplissage :

On donnera la configuration électronique pour l'état fondamental (de plus basse énergie, plus stable) des atomes (donc, pas l'état excité). Les règles suivantes sont indispensables :

- Indiscernabilité des électrons
- Stabilité (niveaux les + bas remplis en 1er) : Énergie minimale donc stabilité maximale
- Principe de Pauli (intangible) : 2 électrons ne peuvent avoir leurs 4 nombres quantiques identiques
- Règle de Hund : les électrons se repoussent toujours et tendent à occuper un nombre maximal de cases d'énergie identique
- Règle de multiplicité : les électrons tendent à avoir leurs spins parallèles c'est-à-dire que les valeurs de s ($+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$) seront de même signe sur une même sous couche.

Pour écrire correctement le remplissage électronique, il faut connaître le schéma de remplissage de Klechkovsky (cf diapo 6). Voici l'ordre de remplissage selon Klechkovsky : $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d$. On retrouve (cf chapitre I-E) la levée de dégénérescence pour les atomes polyélectroniques avec pour conséquence un « décalage » des orbitales (cases quantiques) $(n+1)s$ qui ont un niveau d'énergie plus faible que les nd (donc on remplira par exemple $4s$ avant $3d$)

Nous avons vu que la configuration électronique se donne à l'état fondamental de l'atome. On représente les orbitales sous forme de case quantique, à laquelle on attribue une valeur de n , l et m . Chaque case quantique (symbole carré) sera remplie avec : 0, 1 ou 2 électrons (max).

- 1) Si une case quantique est vide alors, son énergie est nulle
- 2) Si une case quantique présente 1 électron, il est représenté par une flèche vers le haut ou le bas (non discernable). Un électron seul est dit célibataire ou non-apparié.
- 3) Si une case quantique à 2 électrons dans ce cas, on met les flèches en sens opposé témoignant de spins dits anti-parallèles pour les électrons. Ces électrons sont dit appariés

Les diapos 11 à 15 donnent des exemples pour mieux comprendre les règles indispensables à appliquer lors du remplissage électronique.

On peut écrire la configuration électronique soit pour un atome neutre, soit pour un ion (cation/anion). Mais toujours à l'état de plus basse énergie = état fondamental.

- Pour un atome neutre, Z donne le nombre total d'électrons.

Par exemple pour l'azote $Z = 7$ état fondamental, atome neutre donc 7 e^- soit selon Klechkovsky : $1s^2 2s^2 2p^3$

- Pour un ion : il faut enlever pour un cation, ou ajouter pour un anion un ou des électrons. La méthode consiste à écrire d'abord la configuration pour l'atome neutre (surtout si on étudie un cation) puis ajouter ou retrancher le ou les électrons.

Attention, il existe des exceptions lors du remplissage du fait du principe de stabilité maximale donc d'énergie minimale. Pour les atomes dont la configuration termine en s^2d^4 ou en s^2d^9 on écrira s^1d^5 ou s^1d^{10} . Ainsi, les électrons dans les cases d sont tous de spins parallèles ce qui est plus stable (cf diapo 16-18). Par exemple : les atomes de Cr et Mo (s^1d^5) et Cu et Ag (s^1d^{10})

Il faut savoir distinguer :

- les électrons de valence qui sont les électrons situés dans les couches externes (de plus haute énergie), donc plus accessibles et responsables de liaisons chimiques. Dans ce cours, on considère que les électrons de valence sont ceux de la couche dernière couche n
- les électrons de cœur qui sont les électrons autre que les électrons de valence

Les diapos 20 et 21 illustrent ces notions

Exemple d'anion : Cl $Z = 17$ donc 17 électrons : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ soit pour anion Cl^- ($17 + 1 = 18$ électrons) → dernière case $3p$ remplie : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Exemple de cation : Mg $Z = 12$ donc 12 électrons : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ donc pour le cation Mg^{2+} il faut retirer 2 électrons. On enlève toujours les électrons de valence, ici les électrons de la case 3s. Ainsi, on obtient une case quantique 3s vide. On aura donc $1s^2 2s^2 2p^6$

Sur l'exemple de Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ on a 7 électrons de valence (3s3p) et 10 électrons de cœur. Pour Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ on a 8 électrons de valence (3s3p) et 10 électrons de cœur.

Pour l'exemple de Mg : $Z = 12$ donc 12 électrons : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ on a 2 électrons de valence (3s) et 10 électrons de cœur. Pour Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$ on a 8 électrons de valence (2s2p) et 2 électrons de cœur.

Il faut bien faire attention à retirer les électrons de valence adéquats : on retire toujours les électrons de nombre quantique n maximum. Par exemple, pour Mn $Z=25$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ donc Mn^{2+} $Z=25$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$. Les électrons retirés sont les électrons en 4s et pas en 3d (même si niveau énergie $3d > 4s$) car on considère les électrons de valence de la dernière couche n .

Chapitre III : Classification périodique

Dans le chapitre III : classification périodique des éléments, nous verrons tout d'abord le tableau périodique de Mendeleïev, puis les propriétés des éléments : CNE, Rayons atomiques, Energie d'ionisation, Electronégativité et enfin les métaux et non métaux

A- Tableau périodique de Mendeleïev

En 1869, Mendeleïev propose une table permettant d'organiser les éléments selon leur nombre de protons. De nombreux nouveaux éléments ont par la suite été découverts et ont permis d'enrichir le tableau. En 2016, la dernière mise à jour présente 118 éléments.

Les éléments sont classés par Z croissant et on peut alors faire très facilement le lien avec la configuration électronique vue au chapitre II.

Si on prend le premier élément : l'hydrogène, $Z=1$ il a un proton et un électron : $1s^1$. Puis le deuxième élément : l'hélium $Z=2$ il a 2 protons et 2 électrons : $1s^2$. Ensuite, $Z=3$: lithium il a 3 protons et 3 électrons : $1s^2 2s^1$ ainsi de suite. Le tableau compte 18 colonnes. La première colonne, qui correspond à des éléments en configuration (pour les électrons externes, de valence) s^1 est appelée colonne des alcalins. L'avant dernière colonne, en configuration $s^2 p^5$ correspond aux halogènes. La dernière colonne, en configuration $s^2 p^6$ est celle des gaz rares ou gaz nobles (qui sont considérés comme des gaz parfaits, c'est-à-dire sans interaction électrostatique). La configuration $s^2 p^6$ est idéale car très stable du fait des cases quantiques entièrement remplies par des électrons appariés.

Sur le tableau, on voit les blocs, qui correspondent pour rappel aux sous couches (nombre quantique secondaire l) :

- bloc s pour les deux premières colonnes (bloc s : $l=0$ soit $m=0$ donc une seule case quantique avec maximum 2 électrons donc colonne 1 : s^1 et colonne 2 : s^2)

- bloc p : les six dernières colonnes (bloc p : $l=1$ soit $m=-1, 0, +1$ donc trois cases quantiques avec maximum 2 électrons chacune donc un total de 6 colonnes : s^2p^1 colonne 13, s^2p^2 colonne 14, s^2p^3 colonne 15, s^2p^4 colonne 16, s^2p^5 colonne 17, s^2p^6 colonne 18)
- bloc d : les dix colonnes situées entre s et p et qui sont inexistantes pour les deux premières périodes car la configuration de Klechkovsky précise : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^x$ (bloc d : $l=3$ soit $m=-2, -1, 0, +1, +2$ donc cinq cases quantiques avec maximum 2 électrons chacune donc un total de 10 colonnes : s^2d^1 colonne 3, s^2d^2 colonne 4, s^2d^3 colonne 5, s^2d^4 colonne 6, s^2d^5 colonne 7, s^2d^6 colonne 8, s^2d^7 colonne 9, s^2d^8 colonne 10, s^2d^9 colonne 11, s^2d^{10} colonne 12 ((attention aux exceptions cf chapitre II)).
- Bloc f.....

On constate que les colonnes des éléments du bloc d (colonnes 3 à 12) sont insérées entre les blocs s et p. Grâce au tableau périodique, il est également possible d'étudier l'évolution des principales propriétés chimiques des éléments. Nous verrons notamment :

- la CNE ou Z^* qui pour rappel correspond à la charge du noyau réellement ressentie par un électron donné. Z^* tient compte de la répulsion inter électronique responsable de l'effet d'écran (cf modèle de Slater) qui lui-même aura pour conséquence de diminuer l'attraction charges +/charges –
- Le rayon atomique (défini par Slater) : il correspond au rayon de l'atome en tenant compte de l'effet d'écran et on a $r = (n^{*2} / Z^*) \cdot a_0$. Pour rappel, on calcul ici Z^* pour l'électron de valence (le plus externe car il définit le rayon).
- L'énergie d'ionisation qui correspond à l'énergie nécessaire à arracher un électron (de valence dans ce cas on parle d'énergie de première ionisation, ou des électrons plus enfouis donc énergies de deuxième/troisième/nième ionisation): la plupart du temps, et sans précision, il s'agit de l'énergie de première ionisation qui concerne donc l'électron le plus externe. Il existe une relation inverse entre rayon atomique et énergie d'ionisation.
- L'électronégativité qui correspond à la tendance d'un atome à récupérer des électrons dans la liaison chimique. Cette propriété varie en sens inverse du rayon atomique mais dans le même sens que l'énergie d'ionisation.

Les propriétés mentionnées varient non seulement en fonction des périodes mais également en fonction des colonnes. Ainsi, ferons des comparaisons d'une colonne à l'autre (déplacement à droite ou à gauche dans le tableau) sur une même période, ou alors d'une période à l'autre (déplacement de haut en bas ou de bas en haut dans le tableau) sur une même colonne.

B- Propriétés des éléments

1. Charge nucléaire effective

Les charges nucléaires effectives CNE ($Z^*=Z_{\text{eff}}$) va augmenter d'une colonne à l'autre donc vers la droite du tableau. Effectivement, à chaque progression d'une colonne vers la suivante à droite, l'atome passe d'une charge Z à une charge $Z+1$ au niveau du noyau. En parallèle, il y a également 1 électron à chaque fois. Mais il faut tenir compte de l'effet d'écran qui diminue la charge du noyau. Cependant, selon la relation $Z^*=Z-\Sigma\sigma$, et sachant que l'effet d'écran sur une même période reste à 0,31 ; 0,35 ou voire 0,85 soit moins que la charge +1. Donc, globalement, il y a augmentation de la

CNE lorsque l'on va vers la droite du tableau périodique. Pour ce qui est de l'évolution d'une période à l'autre, lorsque l'on descend dans le tableau, donc quand la période augmente, on observe une très légère variation de la CNE. Cette faible variation s'explique par les effets d'écrans qui se cumulent d'une période à l'autre. En conclusion, on observe une forte augmentation de Z^* dans une période (c'est-à-dire d'une colonne à l'autre vers la droite du tableau) et une faible augmentation de Z^* dans une colonne (c'est-à-dire d'une période à l'autre en descendant dans le tableau).

2. Rayon atomique

Les rayons atomiques, selon le modèle de Slater, dépendent de Z^* et de n^* . Aussi, pour rappel on compare colonnes à colonnes et périodes à périodes. On remarque une diminution des rayons atomiques d'une colonne à l'autre au sein d'une période. Cela s'explique par le fait que la CNE augmente donc, il y a une plus grande attraction et de ce fait le rayon se contracte. Concernant l'évolution au sein d'une colonne, on constate une augmentation des rayons atomiques quand on descend dans le tableau périodique. En effet, plus on descend dans le tableau, plus les noyaux sont gros (beaucoup de nucléons). On constate que le rayon atomique varie en sens inverse de Z^* , du fait de l'attraction. Attention cependant, si l'on change de période, on ne peut se limiter aux seules comparaisons de Z^* car le rayon dépend aussi de n^* .

En conclusion, on observe une forte diminution des rayons dans une période (c'est-à-dire d'une colonne à l'autre vers la droite du tableau) et une augmentation des rayons dans une colonne (c'est-à-dire d'une période à l'autre en descendant dans le tableau). Le plus petit atome du tableau est l'hélium He et le plus gros est le Rubidium (Rb)

3. Energie d'ionisation

On donne dans le tableau les énergies de première ionisation. On parle aussi de potentiel d'ionisation. Les énergies d'ionisation vont augmenter d'une colonne à l'autre au sein d'une période. Cela s'explique par le fait que les rayons diminuent (du fait d'une plus grande attraction, plus grand Z^*) et donc les électrons sont plus proches des noyaux donc plus difficiles à arracher. Donc plus un rayon est petit, plus l'énergie d'ionisation sera grande. Inversement, plus un rayon est grand (moins d'attraction), plus les électrons seront faciles à arracher donc l'énergie d'ionisation sera plus faible. Attention cependant, cette évolution au sein d'une période n'est pas linéaire. En effet, les atomes ayant une sous couche de valence pleine ou à demi-pleine présentent une stabilité accrue (configuration stable) et de ce fait ils ont des énergies d'ionisation augmentées. Il s'agit des atomes de la colonne 2 : s^2 qui sont plus stables que les atomes de la colonne 13 : $s^2 p^1$. De même les atomes de la colonne 15 : $s^2 p^3$ qui sont plus stables que les atomes de la colonne 16 : $s^2 p^4$. Donc il y a augmentation des énergies d'ionisations vers la droite du tableau, mais cette augmentation n'est pas constante (sauts de potentiels en s^2 et $s^2 p^3$). On remarque que ce sont les gaz rares qui ont les énergies d'ionisation maximales, ce qui est logique car les cases sont entièrement pleines et donc on a une grande stabilité (donc, il est très difficile d'arracher un électron sur un gaz rare). Lorsque l'on se fixe sur une colonne, on constate une diminution des énergies d'ionisation en descendant dans le tableau. En effet, les rayons augmentent, donc les atomes sont moins contractés, les électrons plus éloignés du noyau donc plus faciles à arracher.

En conclusion, on observe une augmentation (non régulière) des énergies d'ionisation dans une période (c'est-à-dire d'une colonne à l'autre vers la droite du tableau) et une diminution des énergies

d'ionisation dans une colonne (c'est-à-dire d'une période à l'autre en descendant dans le tableau). Il y a donc une évolution inversée entre rayons et énergies d'ionisation.

4. Électronégativité

L'échelle la plus pertinente pour mesurer l'électronégativité s'appelle l'échelle de Pauling. On observe une augmentation des électronégativités d'une colonne à l'autre au sein d'une période. Cela s'explique par le fait que, plus on progresse vers la droite du tableau, plus les cases quantiques se remplissent et on gagne en stabilité, donc « l'appétence » des atomes progresse vers la droite du tableau. « L'objectif » étant d'acquérir une configuration s^2p^6 de gaz rare. Attention, les gaz rares ont une électronégativité nulle (ou proche de 0) : en effet, ils sont en configuration idéale, très stable s^2p^6 donc ils ne veulent pas récupérer d'électrons (ni en perdre, d'où une forte énergie d'ionisation). Ce sont les éléments de l'avant dernière colonne (colonne 17), les halogènes qui possèdent les plus fortes électronégativités. En effet, ils sont s^2p^5 donc à un électron près de la configuration parfaite. Les atomes des premières colonnes présentent une faible électronégativité car il est plus facile pour eux de « lâcher » des électrons plutôt que d'en récupérer. Lorsque l'on se fixe sur une colonne, on constate une diminution des électronégativités en descendant dans le tableau. En effet, les atomes présentent de nombreux électrons et leur appétence pour récupérer les électrons est plus faible.

En conclusion, on observe une augmentation des électronégativités dans une période (c'est-à-dire d'une colonne à l'autre vers la droite du tableau) et une diminution des électronégativités dans une colonne (c'est-à-dire d'une période à l'autre en descendant dans le tableau). Il y a donc une évolution inversée entre rayons et énergies d'ionisation. L'atome de fluor F est le plus électronégatif du tableau.

C- Métaux et non métaux

Les valeurs d'électronégativité selon Pauling permettent une classification des éléments en 3 catégories : les métaux, les non métaux et les métalloïdes. Sachant que $\frac{3}{4}$ du tableau correspond à des métaux.

1. Les métaux : éléments avec une électronégativité inférieure à 2

Ces éléments, à faible électronégativité, ont donc une tendance faible à attirer les électrons dans la liaison chimique. Ainsi, ils donneront des cations (Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}). Ils sont situés à gauche du tableau et représentent une très grande partie du tableau. On distingue parmi les métaux, les éléments du bloc d que l'on appelle métaux de transition. Les métaux possèdent un faible potentiel d'ionisation. Ils présentent les caractéristiques suivantes : Éclat (brillants quand ils sont polis), conducteurs du courant et de la chaleur, malléables, ductiles, ont tendance à s'oxyder (par perte d'électron(s))

2. Les non métaux : éléments avec une électronégativité supérieure à 2

Ces éléments, à forte électronégativité, ont donc une tendance forte à attirer les électrons dans la liaison chimique. Ainsi, ils donneront des anions (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}). Ils sont situés à droite du tableau et possèdent un fort potentiel d'ionisation.

3. Les métalloïdes : éléments avec une électronégativité proche de 2

Ce sont les éléments qui ont une électronégativité intermédiaire, proche de 2, et qui pourront soit mener à des cations (perte d'électrons, ex As^{3+}), soit des anions (gains d'électrons, ex : AsO_4^{3-}). On les trouve autour de la diagonale du bloc p (B (2,0), Si (1,9), As (2,0), Te(2,1), Po(2,0))

Chapitre IV : Orbitales atomiques

Dans le chapitre IV : orbitales atomiques, nous verrons tout d'abord le modèle ondulatoire puis les représentations des orbitales atomiques.

A. Modèle ondulatoire :

En 1923 De Broglie émet une hypothèse : les propriétés des photons, qui présentent une dualité onde-corpuscule, seraient étendues aux particules, c'est-à-dire les électrons, qui auraient aussi un caractère ondulatoire ! Et photons aussi particules. Ainsi, les photons présentent un caractère ondulatoire. A toute particule de masse m et de vitesse v est associée une onde, dite onde associée, de longueur d'onde : $\lambda = h/(m.v) = h/p$ (avec h la constante de Planck et p l'impulsion). En 1926, Schrödinger formule une équation d'onde dont la solution est appelée : **Fonction d'onde $\Psi = \Psi(x,y,z)$** . Cette onde est stationnaire. La fonction d'onde Ψ est une fonction mathématique qui représente un **état d'énergie** de l'atome et décrit le **comportement ondulatoire** d'un électron ou d'une paire d'électrons dans un atome. Max Born définit par la suite le carré de la fonction d'onde Ψ^2 comme la **probabilité** qu'un électron se trouve dans une portion de l'espace occupée par l'atome. On considère l'électron comme un nuage de charges électriques négatives et on peut étudier la densité de charges de différentes « zones » de l'atome. Le principe d'incertitude de Heisenberg stipule qu'il est impossible de connaître simultanément la position et la vitesse exactes d'une particule.

Pour mieux comprendre ces notions, on peut faire un parallèle avec l'optique : soit I l'intensité lumineuse : $I = C.(\text{amplitude onde})^2$ donc $I = C.(\Psi)^2$ et l'intensité est proportionnelle au nombre de photons N : $I = k.(N)$ et donc le nombre de photons = $k.(\text{Amplitude onde})^2$. On définit une aire élémentaire d'écran dA éclairée par une source. Le nombre de photons dN arrivant sur dA s'écrit : $dN = k. N.dA = k.(\Psi)^2. dA$ soit encore : $dN/dA = k.(\Psi)^2$. Le nombre de photons dN arrivant sur le petit carré d'écran s'appelle la **probabilité d'impact ou de présence des photons** soit $dN = dP$ et dP est proportionnelle au carré de l'amplitude $\Rightarrow dP = k.(\Psi)^2.dA$

Pour un électron, on applique le même concept, mais : une seule et unique particule dans l'espace. Si en optique, on peut compter le nombre de photons (valeur discrète), pour un atome, on considère une seule particule.... cela n'a plus aucun sens : donc cela revient à : **il y a ou il n'y a pas d'électron.**

Ainsi, le carré de la fonction d'onde $(\Psi_{xyz})^2$ est relié non pas à « l'intensité » de la particule ce qui ne veut rien dire mais à la chance = la probabilité de trouver la particule à un endroit considéré de coordonnées (x,y,z) . Donc, $(\Psi_{xyz})^2$ représente la probabilité de présence de l'électron par unité de **volume**. Ce qui pour les photons arrivant sur une surface élémentaire dA s'écrit : $dP/dA = k.(\Psi)^2$ peut, dans notre cas, s'écrire : $dP/dV = k.(\Psi)^2$ avec dV volume élémentaire. Les valeurs de $k.(\Psi)^2$ sont finies et bornées par 0 (absence de l'électron) et 1 (certitude de présence de l'électron). Si on fait l'intégral dans tout l'espace de $\Psi^2.dV$, on obtient 1 : $\iiint_{\text{espace}} \Psi^2.dV = 1$

La résolution de l'équation de Schrödinger, équation gouvernant le comportement des particule est impossible en coordonnées cartésiennes x, y, z . On passe alors en coordonnées sphériques, donc à système centré. Avec r rayon : $r = 0$ à ∞ ; angles $\theta = [0, \pi]$ et $\varphi = [0, 2\pi]$. On sépare les variables radiale et angulaires pour résoudre l'équation en coordonnées sphériques : $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$. Ces fonctions font intervenir des nombres entiers.

Le schéma de la diapo 13 illustre la particule M , autour de laquelle on a le volume élémentaire dV (attention, la particule n'est pas dans un volume cubique, c'est juste pour mieux comprendre). Le rayon correspond à la distance par rapport au centre (noyau de l'atome), l'angle θ est un déphasage par rapport à l'axe z et l'angle φ par rapport à l'axe x . Ainsi, au point M , la fonction d'onde a la valeur $\Psi(r, \theta, \varphi)$ et la probabilité élémentaire dP de trouver la particule au point M , c'est-à-dire dans un volume élémentaire dV s'écrit : $dP = \Psi(r, \theta, \varphi)^2 \cdot dV$. La probabilité élémentaire dP varie dans l'espace selon r, θ et φ , et bien entendu : $0 < dP < 1$. Avec 0 = certitude sur l'absence de la particule et 1 = certitude sur la présence de la particule.

Les solutions de l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques $\Psi(r, \theta, \varphi)$ sont appelées **orbitales atomiques**, que nous avons représentées sous forme de **cases quantiques** dans le chapitre 2. En séparant partie angulaire et radiale on retient : $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$ = **fonction radiale x fonction angulaire**.

Nous avons évoqué le fait que les solutions sont les fonctions font intervenir des nombres entiers. En réalité, il s'agit des nombres quantiques précédemment définis dans le chapitre 1 : n, m et l . On écrit : $\Psi(r, \theta, \varphi) = R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$. **Les fonctions d'onde pour lesquelles les valeurs n, l et m sont permises sont appelées orbitales atomiques, soit une « région » d'un atome où la probabilité de trouver 1électron est grande donc avec une densité de charge électronique forte**

Pour résumer : Ψ est la fonction d'onde soit l'orbitale atomique (trajectoire de l'électron), mais elle n'a pas de signification physique. Ψ^2 est la probabilité de trouver l'e⁻ et a une signification physique.

La diapo 15 donne des expressions des parties radiales et angulaires de différentes orbitales atomiques. Notons que pour les orbitales de type s , la partie angulaire est constante. Ainsi, seul le rayon compte dans l'équation d'onde.

Chaque orbitale atomique (= fonction d'onde Ψ = case quantique) se définit par un triplet de trois nombres entiers : n = nombre quantique principal entier strictement positif (qui correspond à l'énergie de l'électron), l = nombre quantique azimutal ou orbital (soit le moment angulaire), entier tel que : $0 \leq l \leq n-1$, et m = nombre quantique magnétique entier tel que : $-l \leq m \leq l$. On peut écrire $\Psi(n, m, l)$

Il y a autant de fonctions (= d'orbitales, d'états possibles) que de combinaisons n, l, m . Les orbitales atomiques s, p, d, f, \dots (il y en a d'autres au fur et à mesure que la période n augmente) désignent les orbitales définies par le nombre quantique l ($l=0$ orbitale s , $l=1$ orbitales p , $l=2$ orbitales d , $l=3$ orbitales f, \dots). Chaque orbitale est occupée par 0, 1 ou 2 (max) électrons, qui seront définis par le dernier nombre quantique de spin, tel que $s = +\frac{1}{2}$ ou $s = -\frac{1}{2}$.

Nous avons vu que $\Psi(r, \theta, \varphi) = R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$. Il n'est pas possible de représenter sur un schéma ces 3 variables. En revanche, les **orbitales s** présentant une partie angulaire constante, on peut

facilement représenter l'orbitale. La probabilité de trouver l'électron ne dépend que de la distance r . Ce qui compte est la fonction : $dP/dr = r^2 \cdot R(r)^2$. La probabilité à une distance r est la **probabilité radiale**. La diapo 18 illustre ceci. On observe un cercle violet plus foncé qui montre que l'électron peut se trouver partout entre un rayon de 0 et l'infini, mais plus probablement à cette distance, qui est proche de a_0 (rayon de Bohr, cf chapitre 1). On calcule cette distance de plus forte probabilité de présence de la particule : $r = 1,5 a_0 = 79 \text{ pm}$.

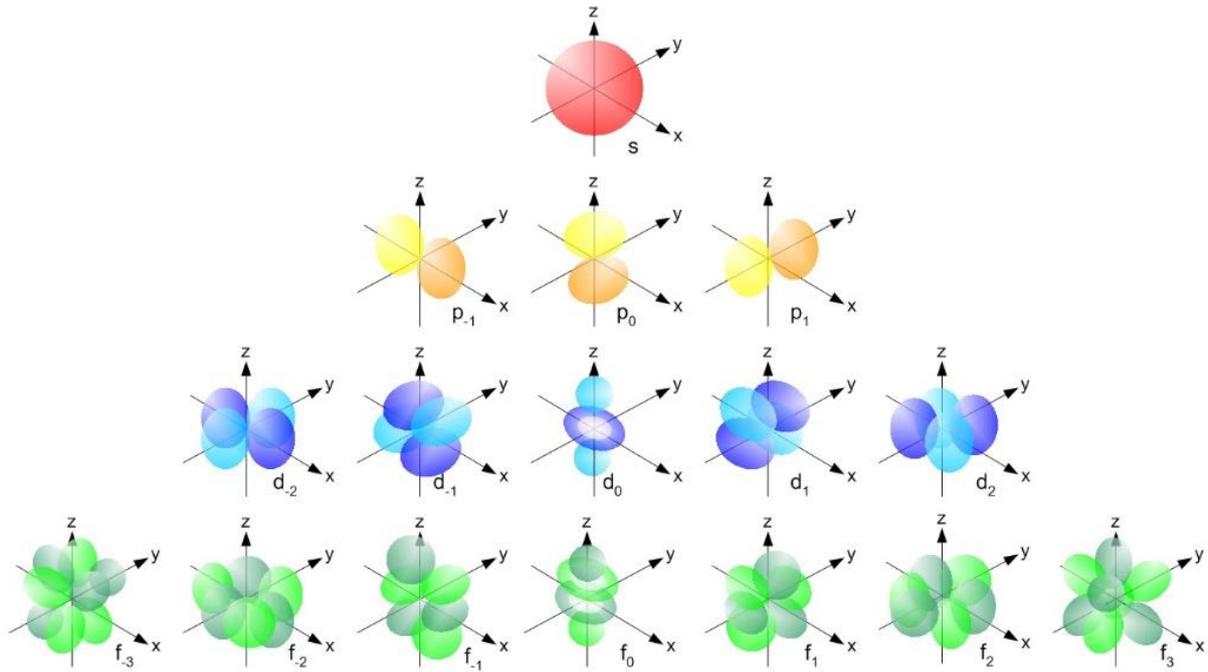
B. Représentations des orbitales atomiques :

Les orbitales atomiques de type s, de nombre quantique $n = 1$, sont des **sphères** (seul de rayon compte). Puisque $n=1$, $l=0$ (donc type s) et $m=0$ donc **1 seule orbitale s** par nombre quantique donné n . La diapo 21 illustre une orbitale s.

Les orbitales atomiques de type p, de nombre quantique $n \geq 2$, présentent **2 lobes opposés** (signe de la fonction d'onde opposés) resserrés au centre. Lorsque $n=2$ et $l=1$ (donc type p) on a $m=-1, 0, +1$ donc **3 orbitales p**. La diapo 22 illustre les trois orbitales de type p. Chaque lobe pointe vers une direction x, y et z d'où leurs noms $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. Les 3 orbitales p sont orthogonales entre elles et chacune présente sa densité maximale dans le plan nodal des autres. Un **plan nodal** correspond à un plan pour lequel la probabilité de présence de l'électron est nulle. Notons que pour une orbitale s, il n'y a pas de plan nodal puisque dans une sphère de rayon allant de 0 à l'infini, l'électron peut être partout. Chaque orbital p possède un plan nodal.

Les orbitales atomiques de type d, de nombre quantique $n \geq 3$, présentent soit : **4 lobes opposés** soit **2 lobes opposés** dont la partie centrale est entourée par une « **bouée** ». Lorsque $n=3$ et $l=2$ (donc type d) on a $m=-2, -1, 0, +1$ et $+2$ donc **5 orbitales d**. Les 4 orbitales ayant 4 lobes sont nommées (selon les axes) : $d(xy)$, $d(yz)$, $d(xz)$ et $d(x^2-y^2)$. L'orbitale $d(z^2)$ est vraiment différente avec ses 2 lobes opposés et la « bouée » au centre. Ainsi, pour les orbitales $d(xy)$, $d(yz)$, $d(xz)$ et $d(x^2-y^2)$, on trouvera 2 plans nodaux, tandis que la $d(z^2)$, à l'instar de l'orbitale s, n'a aucun plan nodal. La diapo 24 illustre les cinq orbitales de type d.

Ici, une représentation des orbitales atomiques pour les 4 premières périodes ($n=1$ à 4)



Chapitre V : Liaisons faibles et fortes

Dans le chapitre V : liaisons faibles et fortes, nous verrons tout d'abord les définitions et généralités, puis nous étudierons les différentes liaisons intramoléculaires, les différentes liaisons intermoléculaires ainsi que l'importance des liaisons faibles dans les milieux biologiques et enfin les forces internes et trois états de la matière.

A- Généralités et définitions :

Les liaisons chimiques sont des forces électriques qui maintiennent ensemble les atomes d'une molécule et les ions d'un composé ionique solide. Elles sont le reflet de l'équilibre entre les forces d'attraction (charges opposées : électrons/protons) et les forces de répulsions (mêmes charges : électrons/électrons ou protons/protons).

La formation de molécules, et donc de liaisons chimiques, s'explique par le gain de stabilité (énergie abaissée, ex : H_2) lorsque les atomes se lient en molécules (sauf exceptions : gaz rares). Le schéma qui montre l'énergie en fonction de la distance interatomique (H_2) se lit ainsi : à droite de la courbe, la distance entre les atomes d'hydrogène est trop importante pour que les forces de répulsions soient ressenties. En rapprochant les atomes, on constate un abaissement de l'énergie, jusqu'à un minimum (ici à -438 kJ/mol pour une distance H-H de 74 pm). Si l'on continue à rapprocher les atomes, il y a augmentation drastique de l'énergie car les forces de répulsion prennent largement le dessus (atomes au contact, très défavorable en terme d'énergie, de stabilité).

On distingue deux catégories de liaisons :

- Les liaisons intramoléculaires qu'on appelle aussi liaisons chimiques. Elles sont fortes et sont responsables des propriétés moléculaires (la géométrie des molécules)

- Les liaisons intermoléculaires qui sont les liaisons entre des molécules. Elles sont faibles et sont reliées aux propriétés physiques macroscopiques des liquides et solides (sans elles, tout serait sous forme gaz).

C. Les liaisons intramoléculaires

Ces liaisons fortes sont divisées en 2 catégories : les liaisons ioniques et les liaisons covalentes.

- Les liaisons ioniques sont des liaisons chimiques (intramoléculaires, donc fortes) résultant de forces électrostatiques maintenant anions et cations d'un composé ionique. Elles se produisent lorsque la différence d'électronégativité entre deux atomes est tellement grande que le partage d'électron n'est pas équitable. On les observe entre un métal (peu électronégatif) et un non métal (très électronégatif). Il y a alors transfert d' e^- d'un métal à un non métal. Ainsi, le métal devient cation et le non métal devient anion, créant ainsi la liaison ionique. Chaque anion attire plusieurs cations et, même si il y a répulsions cation/cation ou anions/anions, globalement il y aura formation d'un cristal ionique (ordonné, ex : cristal ionique NaCl).
- Les liaisons covalentes sont des liaisons chimiques (intramoléculaires, donc fortes) constituées d'un doublet d' e^- commun aux 2 atomes liés. Elles se produisent lorsque la différence d'électronégativité entre les 2 atomes n'est pas trop grande. La valeur de la différence d'électronégativité fera varier la polarité de la liaison. Ainsi, si il n'y a pas (ou très peu) de différence d'électronégativité, on aura une liaison covalente apolaire (ex : H_2), et si cette différence d'électronégativité est plus forte (pas trop, sinon on forme une liaison ionique), on aura une liaison covalente plus ou moins polaire (ex HCl). La polarité est liée au moment dipolaire et celui-ci sera d'autant plus grand que la différence d'électronégativité sera grande. Les liaisons covalente peuvent être simples, doubles ou triples (C-H ; C=C ; $C\equiv C$)

D. Les liaisons intermoléculaires

Ces liaisons faibles comportent 2 catégories : les liaisons de Van der Waals et les liaisons hydrogène. Ce sont les forces (d'attraction) exercées entre les molécules, à l'exception des liaisons covalentes liant les atomes. Elles sont 100 fois plus faibles que les liaisons chimiques (qui elles sont de l'ordre de $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les forces de Van der Waals ont une énergie autour de 2 à $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et les liaisons hydrogènes une énergie autour de 15 à $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Elles influencent les propriétés physiques (état/changement d'état de la matière)

- a. Les liaisons de Van der Waals (2 à $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont directement liées à la polarisabilité ou la polarité des liaisons. On distingue les forces de London, les forces de Debye et enfin les forces de Keesom. On observe une relation avec la distance : les forces diminuent avec la distance. Ces forces s'additionnent entre elles et influencent les propriétés physiques telles que la température d'ébullition (qui augmentera en leur présence car il sera alors plus difficile de faire le changement d'état).

Les forces de London encore appelées forces de dispersion sont des interactions faibles entre un dipôle instantané et un dipôle induit instantané. Elles s'observent donc entre deux molécules apolaires. Sur une molécule apolaire, il y a création d'un dipôle instantané, qui à son tour créera un dipôle induit instantané. La polarisabilité est proportionnelle à la taille donc de plus grosses

molécules auront de plus grandes forces. Ces forces sont inversement proportionnelles à la distance donc plus les atomes sont éloignés, moins les forces se ressentent. Les forces de London seront toujours présentes, et pourront de fait s'additionner aux autres (si elles le sont).

Les forces de Debye sont des interactions faibles entre dipôle permanent et dipôle induit donc entre une molécule polaire et une molécule apolaire. De même que pour les forces de London, la polarisabilité est proportionnelle à la taille et les forces sont inversement proportionnelles à la distance. Elles expliquent notamment pourquoi la solubilité dans l'eau de $\text{Br}_2 > \text{Cl}_2 > \text{F}_2$. En effet, Br est plus gros que Cl, plus gros lui-même que F. Donc la polarisabilité de Br_2 est plus grande donc la solubilité dans l'eau est plus grande pour Br_2 .

Les forces de Keesom sont des interactions faibles entre dipôle permanent et dipôle permanent (donc entre molécules polaires). Elles s'additionnent aux forces de Debye et London, ainsi les forces intermoléculaires seront toujours plus grandes pour les molécules polaires. Ces forces sont également inversement proportionnelles à la distance.

Les forces de Van der Waals expliquent les valeurs de constantes physiques et notamment les températures de changement d'état. Par exemple, on observe que la température d'ébullition (passage de l'état liquide à l'état gazeux) augmente entre CH_4 , C_2H_6 et C_3H_8 . La taille des molécules expliquent ce phénomène (molécules plus grosses, donc plus d'interactions de London (molécules apolaires) donc plus difficiles de briser ces forces lors du changement d'état)

2.2. Les liaisons hydrogènes (liaisons H) :

Ce sont des liaisons intermoléculaires (parfois intramoléculaires) faibles, de l'ordre de $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, impliquant le transfert d'un proton (H^+) entre deux atomes électronégatifs. On observe une liaison hydrogène lorsqu'un atome d'hydrogène, lié par covalence à un non métal A est attiré **simultanément** par un autre non métal B (N, O, F). Le proton impliqué est dit labile. On représente en pointillé de telles liaisons (en trait plein les liaisons covalentes).

Une analogie permet de mieux comprendre la formation des liaisons H : au rugby, pour faire une passe, il faut un ballon, un joueur qui tient le ballon, un autre joueur à proximité susceptible de récupérer le ballon. On peut comparer le ballon à l'hydrogène labile, lié à un atome non métallique A et le second atome non métallique B, à proximité, et possédant un doublet non liant, à l'origine de la liaison H.

Une liaison Hydrogène est d'autant plus forte que H est mobile donc que A est très électronégatif, et que B est proche en distance de H-A donc que A et B sont petits.

Les liaisons H influencent les propriétés physiques en augmentant les températures de changement d'état. Elles influencent également la solubilité en l'augmentant en cas de présence de I.H entre soluté et solvant.

Il existe des édifices moléculaires particuliers tels que les dimères d'acide carboxyliques (cf diapo 23). On rencontre également des liaisons hydrogène intramoléculaire comme dans la molécule d'acide salicylique (cf diapo 24) : on parle alors de chélation interne.

Les liaisons H (et des autres liaisons faibles) sont faibles en termes d'énergie mais elles sont nombreuses et jouent un rôle primordial dans les milieux biologiques. En effet, elles sont la base de la structuration des biopolymères (protéines, ARN, ADN) comme la montre (diapo 25) l'hélice alpha qui correspond à des liaisons covalentes entre acides aminés et des liaisons H qui structurent l'hélice. Leur rôle est également essentiel dans les ARN ADN puisque chaque paire de bases interagit via 2 (AT) ou 3 (GC) liaisons hydrogènes. La structuration de l'ADN est aussi liée à la formation de liaisons faibles de London, nommées π -stacking (entre 2 cycles aromatiques).

Ces liaisons hydrogène sont également à l'origine de la formation d'édifices macromoléculaires : les micelles et les liposomes. Les micelles sont des molécules ayant 2 parties : une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Ainsi, en solvant aqueux, on observe la formation de micelles d'aspect sphériques avec les têtes en contact avec le solvant et les queues au contact entre elles (cf schéma diapo 28). Les liposomes s'observent lorsque les molécules dont les têtes sont hydrophiles et les queues hydrophobes forment une bicouche concentrique (cf schéma diapo 28).

E. Forces internes et trois états de la matière

Le schéma (diapo 29) montre les 3 états de la matière ainsi que les changements s'opérant entre les états. Le passage de l'état solide à l'état gazeux est appelé sublimation, inversement on parle de déposition pour décrire le passage de l'état gaz à l'état solide. La fusion correspond au passage de l'état solide à l'état liquide tandis que le phénomène inverse est appelé solidification. La vaporisation permet de passer de l'état liquide à l'état gazeux (l'ébullition est une vaporisation rapide) et enfin la condensation fait passer de l'état gaz à l'état liquide.

Un gaz est un ensemble de molécules très éloignées les unes des autres. L'énergie cinétique est alors très supérieure à toutes les énergies attractives des molécules, et donc un gaz occupe tout le volume qui lui est offert. On parle des gaz parfaits lorsque les forces intermoléculaires sont nulles (on assimile ces molécules à un point). Les gaz rares se comportent comme des gaz parfaits (Ex: hélium (He), dihydrogène (H₂)).

Un liquide est un ensemble de molécules au contact et roulant les unes sur les autres. Ici, les forces d'attractions sont trop faibles pour les immobiliser mais globalement l'énergie cinétique est proche de la somme de toutes les énergies attractives des molécules. Ainsi, un liquide occupe un volume défini.

Un solide correspond à un ensemble de molécules au contact et fixées les unes par rapport aux autres. Ici, l'énergie cinétique est plus faible que la somme de toutes les énergies attractives des molécules. Ainsi, leur volume est défini. On distingue les solides amorphes (pas de structuration) et les solides cristallins covalents.

Chapitre VI : Equilibres et cinétique

Dans le chapitre V : Equilibres et cinétique, nous abordons dans une première partie des notions fondamentales de thermodynamique afin de pouvoir étudier dans une deuxième partie les équilibres chimiques et leurs évolutions et enfin, nous étudierons quelques notions de cinétique.

A. Généralités de thermodynamique

Un système chimique est un échantillon de matière soumis à l'observation, mais plus généralement «la partie de l'univers au sein de laquelle s'effectue la transformation étudiée ». Le reste, ce qui n'est pas le système lui-même, constitue le milieu extérieur ou l'environnement. Le système peut échanger avec le milieu extérieur : soit de la matière, soit de l'énergie, soit encore matière et énergie.

On distingue 4 types de systèmes en fonction de ce qui est ou non échangé avec le milieu extérieur :

Un système isolé ne peut échanger ni matière ni énergie avec l'extérieur (ex : réacteur clos, à volume constant et isolé thermiquement, tel qu'un vase Dewar).

Un système fermé peut échanger de l'énergie avec l'extérieur mais pas de matière (ex: cylindre + piston, circuit de fluide d'un réfrigérateur).

Un système ouvert peut échanger de l'énergie et de la matière avec l'extérieur (ex: feu de bois, réacteur ouvert à l'air et non isolé thermiquement)

Enfin, un système adiabatique n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.

La convention de signes pour décrire les échanges s'opérant entre le système et le milieu est dite « égoïste » : ce que reçoit le système est compté positivement, ce que le système donne est compté négativement.

Qui dit transformation dit état initial et état final. Ainsi, un système à l'équilibre peut passer d'un état initial à un état final au moyen d'une transformation. Celle-ci peut être de type isotherme (T température constante), isobare (P pression constante), isochore (V volume constant) ou encore quelconque. Toute transformation permettant de revenir de l'état final à l'état initial par les mêmes étapes intermédiaires est dite réversible. Ainsi, l'évolution du système est suffisamment lente pour que l'on puisse considérer le système comme étant en équilibre à chaque étape de la transformation, on parle alors de transformation quasi-statique, réversible. Dans un autre cas, si l'évolution du système est brutale, les états intermédiaires et les variables d'état associées ne sont pas définis, on parlera alors de transformation irréversible (ex : explosion).

- En thermodynamique le premier principe comporte 2 énoncés :

1° Enoncé : la conservation de l'énergie. Ainsi, l'énergie se conserve, c'est à dire qu'elle ne peut être ni créée ni détruite, et il existe une équivalence entre les différentes formes d'énergie. Cela a pour conséquence qu'un système isolé aura une énergie constante.

2° Enoncé : on définit l'énergie interne « U », qui est une fonction d'état, comme la somme de la quantité de chaleur « Q » et du travail « W » qu'un système peut échanger avec l'extérieur. On aura donc $\Delta U = U(\text{final}) - U(\text{initial}) = W + Q$.

Lorsque l'on applique de premier principe aux transformations à pression constante, le travail échangé s'écrit : $W = - P \cdot \Delta V$. Donc ΔU devient : $\Delta U = Q_p - P \cdot \Delta V$. Il est possible de mesurer la chaleur Q_p . On appelle alors Q_p l'**enthalpie** et on la note «H». $Q_p = H = U + P \cdot V$. Appliquée aux gaz parfaits, on obtient $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta U \cdot n \cdot RT$ (n étant le nombre de mole, la quantité de matière donc, R la constante des gaz parfaits, T la température).

Cette enthalpie est nommée généralement enthalpie de réaction ΔH_r (avec P constante (P° pression standard) et son unité courant est le $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Par convention, on écrit la réaction chimique (réactifs vers produits) et on note l'enthalpie à la fin d'une réaction. Par exemple : $A + B \rightarrow C$ $\Delta H_r = 200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il est très important de retenir que lorsque $\Delta H > 0$ alors la réaction est **endothermique** c'est-à-dire qu'elle absorbe de la chaleur du milieu extérieur. Si $\Delta H < 0$ alors la réaction est **exothermique** c'est à dire qu'elle produit de la chaleur dans le milieu extérieur.

On définit l'enthalpie standard de formation ΔH_f° comme l'enthalpie de la réaction par laquelle une mole d'un corps s'est formée, à partir de corps simples, chacun dans leur état standard (1 atm). L'enthalpie standard de formation des corps simples à 298 K est nulle par définition. Ces valeurs ΔH_f° sont regroupées dans des tables de données (handbook). Par exemple : $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H_f^\circ = 241.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Il est possible de calculer l'enthalpie d'une réaction à partir des enthalpies de formation des réactifs et produits. La **loi de Hess** définit que pour toute réaction on peut calculer l'enthalpie de réaction à partir des enthalpies de formation des réactifs et des produits de la manière suivante:

$$\Delta H_R^0 = \sum v_i \Delta H_f^0(\text{produits}) - \sum v_j \Delta H_f^0(\text{réactifs})$$

Il est également possible de calculer l'enthalpie de réaction en passant par des réactions de combustion. Il faut alors connaître les enthalpies standards de combustion des réactifs et produits lors de la réaction avec le dioxygène (valeurs que l'on trouve également dans les handbook). Lors d'une réaction de combustion, le carbone d'un composé se transforme en $\text{CO}_2(\text{g})$, l'hydrogène en $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Les réactifs et les produits formés sont dans leur état standard, donc il est important de bien notifier l'état de la matière. Par exemple : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H_{\text{comb}} = -890,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

La loi de Hess expose également que l'enthalpie H, qui est une fonction d'état, ne dépend que de l'état final : E(Final) et de l'état initial : E(Initial) et pas du tout du chemin suivi. Donc ΔH ne dépend pas du chemin suivi. Ainsi, on peut retrouver la valeur ΔH° d'une réaction inconnue en décomposant la réaction en d'autres réactions dont les ΔH° sont connus et utilisant des chemins différents.

- Le second principe de thermodynamique concerne l'entropie, notée S.

Il s'agit d'une grandeur d'état, reliée à la notion d'ordre microscopique dans un système. Un état est d'autant plus désordonné qu'il peut prendre un plus grand nombre d'états microscopiques différents. Il est important de noter que l'entropie S augmente avec le nombre d'états microscopiques d'un système. Ainsi, le second principe énonce que lors d'une transformation spontanée (irréversible), l'entropie macroscopique de l'univers (ensemble système + milieu extérieur) ne peut qu'augmenter. Cela se traduit ainsi : $\Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}} > 0$. On montre que cette relation peut également s'écrire : $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

Tout comme pour les enthalpies standards de formation et combustion, on trouve dans les tables de référence les valeurs d'entropies standards des produits et réactifs. On calcule alors l'entropie standard d'une réaction ainsi :

$$\Delta S_R^0 = \sum v_i S_i^0(\text{produits}) - \sum v_j S_j^0(\text{réactifs})$$

Une dernière notion essentielle notamment pour définir l'évolution d'un système est appelée enthalpie libre, notée G. C'est une fonction d'état défini qui dépend de l'enthalpie et de l'entropie. On note $G = H - T.S$ ou $\Delta G_{\text{sys}} = \Delta H_{\text{sys}} - T. \Delta S_{\text{sys}}$. Et on peut calculer l'enthalpie libre standard ainsi :

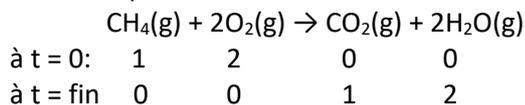
$$\Delta G^{\circ}_T = \sum \Delta G^{\circ}_T (\text{produits}) - \sum \Delta G^{\circ}_T (\text{réactifs})$$

Retenons que lorsque $\Delta G < 0$: la réaction peut se produire spontanément. Si $\Delta G > 0$: la réaction ne peut pas se produire spontanément. Enfin, si $\Delta G = 0$ alors le système est dans un état d'équilibre, il n'a pas tendance à évoluer (ni dans un sens ni dans l'autre).

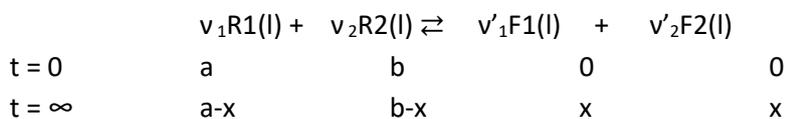
B. Equilibres chimiques

On distingue les réactions totales, irréversibles et les réactions équilibrées, réversibles.

Un exemple de réaction totale : la flèche qui va des réactifs vers les produits est unique. La réaction n'évolue que dans un sens.



Si par contre votre réaction est limitée par la réaction inverse : elle est réversible et on note pour l'indiquer une double flèche : \rightleftharpoons . Voici un exemple de système à l'équilibre :



Ici, on travaille obligatoirement sur une réaction chimique homogène (liquide).

Dans ce cas la réaction est réversible et peut aller de: Réactifs → Produits ou de Produits → Réactifs. Dans tous les cas elle tend vers l'équilibre, c'est-à-dire le moment où les concentrations n'évoluent plus.

On appelle la grandeur $Q = \prod a^{v_i}$ le « quotient réactionnel ». Avec a l'activité (ce peut être la pression partielle, la concentration). Le quotient Q est lié directement à l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G$ par la relation : $\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + R.T \ln(Q)$. En reprenant l'exemple de réaction ci-dessus, on obtient alors :

$$\Delta_r G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a_{F_1}^{v'_1} \cdot a_{F_2}^{v'_2}}{a_{R_1}^{v_1} \cdot a_{R_2}^{v_2}} \right)$$

Les schémas de la diapositive 25 montrent l'évolution des enthalpies libres en fonction de l'avancement de la réaction (noté ξ).

A toute réaction est associée une constante d'équilibre K, elle-même reliée à l'enthalpie libre

standard de réaction par la relation : $\Delta G^{\circ} = - RT \ln(K)$ et réciproquement : $K = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}}$

Lorsque les réactifs ou produits sont en phases gaz, l'activité correspond à la pression partielle. En phase liquide, on utilise la concentration. En phase solide, l'activité est égale à 1, tout comme lorsque l'on considère un solvant (activité = 1).

Tout équilibre peut être déplacé. Nous étudierons l'influence de la température, la pression et l'ajout de composés de la réaction pour étudier son évolution.

- L'application de la **loi de Van't Hoff** permet de prévoir le sens de variation d'un équilibre en fonction des changements de température. On note ainsi :

$$\frac{d \ln(K(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

La loi de Van't Hoff stipule alors : on peut dire qu'à pression constante, toute augmentation de température tend à déplacer la réaction dans un sens qui favorise la réaction endothermique ($\Delta H > 0$, réaction qui absorbe de la chaleur du milieu extérieur).

Cette loi reflète un point essentiel : Tout se passe comme si la nature essayait de s'opposer à ce que l'on souhaite lui imposer. Ainsi, lorsque la température augmente, la réaction est déplacée dans un sens qui va absorber de la chaleur, et donc lutter contre l'augmentation de température, c'est-à-dire le sens endothermique.

Il en découle que pour une réaction exothermique ($\Delta_r H < 0$), la dérivée de $\ln(K)$ par rapport à la température est négative, c'est à dire que si la température augmente, la valeur de K diminue provoquant ainsi un déplacement de la réaction dans le sens indirect, de droite à gauche (\leftarrow)

Pour une réaction endothermique ($\Delta_r H > 0$), la dérivée de $\ln(K)$ par rapport à la température est positive, c'est à dire que si la température augmente, la valeur de K augmente provoquant ainsi un déplacement de la réaction dans le sens direct, de gauche à droite (\rightarrow).

- Il est également possible de faire varier la pression du système. On aborde ici la loi de la Châtelier

On écrit la relation :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P} \right)_{T, \xi} = \Delta_r V = \sum_i \nu_i V_i$$

L'influence est négligeable sur les liquides et solides car ils ne subissent que peu ou pas de variation de volume avec la pression. En revanche, les gaz eux sont soumis fortement à ces variations de pression. La relation ci-dessus, appliquée aux gaz s'écrira :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \sum_i \nu_i V_i = \frac{RT}{P} \sum_i \nu_i (\text{gaz})$$

Et la variation de $\Delta_r G$ avec la pression sera importante car les variations de volumes pour les gaz le sont.

Lorsque la pression P augmente ($dP > 0$), deux cas :

- On a : $\sum_i \nu_i(\text{gaz}) < 0$ c'est à dire qu'il y a une diminution de la moléularité des composants en phase gaz de la réaction, alors la réaction va évoluer dans le sens direct : réactifs vers produits. Ceci s'explique par le fait que $d(\Delta_r G) < 0$ (diminution de l'enthalpie libre de réaction).
- On a : $\sum_i \nu_i(\text{gaz}) > 0$ c'est à dire qu'il y a une augmentation de la moléularité des composants de la réaction, la réaction va évoluer dans le sens indirect produits vers réactifs, car $d(\Delta_r G) > 0$ (augmentation de l'enthalpie libre de réaction)

Dans les deux cas, quand la pression augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une diminution de la quantité de matière à l'état gazeux , c'est la **loi de Le Châtelier**.

Nous généralisons la loi de le Châtelier ainsi : « Une modification de l'une des variables intensives définissant l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui, si elle se produisait seule, tendrait à s'opposer à cette modification». Plus simplement : **le système s'oppose toujours à votre action.**