

# LICENCE DE CHIMIE PHYSIQUE

## Responsable

M<sup>me</sup> C. BONNELLE, professeur

## Secrétariat pédagogique

Secrétariat du Laboratoire de Chimie-Physique, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 43.36.25.25, poste 39.01

## ORGANISATION DE L'ENSEIGNEMENT

Cours : 204 h - T.D. : 204 h - T.P. : 140 h

## PROGRAMME

### MÉCANIQUE QUANTIQUE ET LIAISON CHIMIQUE

Les bases expérimentales de la Mécanique quantique. Dualité onde-particule. Les postulats de la mécanique quantique. Equation de Schrödinger. L'atome d'hydrogène. Le spin de l'électron. Systèmes de plusieurs particules identiques. L'atome d'hélium. Les méthodes d'approximation : méthodes perturbatives et variationnelles. L'approximation de Born-Oppenheimer. Résolution de l'équation de Schrödinger pour l'ion moléculaire  $H_2^+$ . Méthode de variations pour la résolution de l'équation de Schrödinger de la molécule d'hydrogène : méthode des liaisons de valence (mésomérie) et méthode des orbitales moléculaires. Comparaison et introduction de l'interaction des configurations. Structure électronique des molécules diatomiques homonucléaires et hétéronucléaires ; liaisons  $\sigma$  et liaisons  $\pi$ . Influence de l'électronégativité des atomes. Configurations électroniques et notation. Structure électronique des molécules polyatomiques : (La méthode des orbitales moléculaires ; orbitales localisées et délocalisées. Notion d'hybridation des orbitales de l'atome selon son environnement. Structure des molécules. Relation avec la méthode VSEPR. Symétrie moléculaire ; notation des états électroniques d'une molécule ; distinction entre électron  $\sigma$  et électron  $\pi$ . Méthode de Hückel pour les molécules conjuguées. Notion d'aromaticité. Méthode de Hückel généralisée pour les molécules simples. Utilisation de la notion d'orbitales frontières dans l'étude de réactions chimiques simples). Etude des complexes des métaux de transition : théorie du champ des ligands et théorie des orbitales moléculaires. Etude comparée des divers modèles de la liaison chimique : la liaison covalente, la liaison ionique, la liaison métallique, la liaison intermoléculaire et la liaison hydrogène.

### SPECTROSCOPIES ATOMIQUES

*Spectroscopie optique* : Spectres de l'hydrogène et des hydrogénoïdes en mécanique quantique non relativiste : termes spectraux, corrections dues au mouvement du noyau, introduction du spin, couplage spin-orbite. Spectres des atomes à un électron optique : notations spectroscopiques, multiplicité. Défaut quantique. Réciprocité de Pauli. Règles de sélection. Spectres des atomes à 2 électrons optiques. Couplages LS et jj. Atomes à plus de 2 électrons optiques. Moments magnétiques ; facteur de Landé. Effet Zeeman. Intensités et largeurs des raies spectrales. Probabilités d'émission et d'absorption du rayonnement. Coefficients d'Einstein.

*Spectroscopies d'atomes ionisés en couche interne* : Création de lacune en couche profonde par électrons, ions ou photons, sections efficaces. Spectres X d'absorption : dis-

continuités. Spectroscopie de photoélectrons. Réorganisation du cortège électronique ionisé : processus radiatifs et non radiatifs, fluorescence X, spectroscopie des électrons Auger. Intensités des différentes transitions. Analyse chimique élémentaire. Détermination des énergies et des largeurs des niveaux atomiques par spectroscopie X et électroniques. Expressions théoriques relativistes des énergies des niveaux et des fréquences spectrales, doublets de spin et d'écran. Notions élémentaires sur les ionisations multiples, satellites. Niveaux nucléaires de basse énergie. Emissions  $\gamma$ , multipôles électriques et magnétiques. Règles de sélection. Facteurs de mélange. Résonance nucléaire, introduction à l'effet Mössbauer. Informations sur les manifestations de la liaison chimique en spectroscopie X,  $\gamma$  et électroniques.

## SPECTROSCOPIES MOLÉCULAIRES

Propriétés électriques et magnétiques des molécules. Généralités sur les interactions matière-rayonnement : description d'une expérience d'absorption. Loi de Beer Lambert. Description d'une expérience de diffusion Raman. Calcul du rapport de dépolarisation d'une bande pour un ensemble désordonné de molécules. Spectroscopie de la molécule diatomique : expression de l'Hamiltonien et séparation des variables électroniques et nucléaires. Equation de Schrödinger pour les noyaux et détermination de l'énergie de vibration-rotation. Spectres de rotation, vibration-rotation en absorption et en diffusion. Cas des molécules homonucléaires. Spectroscopie de vibration des molécules polyatomiques : équation de Schrödinger de vibration et expression de l'énergie de vibration. Application de la théorie des groupes à l'étude des propriétés de symétrie des vibrations. Principe du calcul des fréquences de vibration à partir du champ de force moléculaire. Notions de fréquence caractéristique en chimie organique. Résonances magnétiques : description des phénomènes de RMN et RPE. Etude quantique d'un système AB : calcul des niveaux d'énergie et des fréquences de transition. Application à l'analyse des spectres de molécules organiques. Spectrométrie de masse : description de l'ionisation. Fragmentation des ions. Application à la détermination des structures moléculaires.

## THERMODYNAMIQUE ET MÉCANIQUE STATISTIQUE D'ÉQUILIBRE

*Thermodynamique macroscopique* : Reformulation de la thermodynamique d'équilibre à partir d'un principe d'extremum. Conditions d'équilibre : température, pression et potentiel chimique. Représentations, potentiels thermodynamiques et transformations de Legendre. Processus et machines thermodynamiques. Applications des relations de Maxwell et des Jacobiens à l'étude des processus thermodynamiques. Stabilité thermodynamique et changements de phase. Applications aux réactions chimiques. Applications aux solutions.

*Thermodynamique statistique des systèmes séparables* : Formulation générale de la mécanique statistique dans l'espace  $\mu$ . Distributions de Maxwell-Boltzmann, de Fermi-Dirac et Bose-Einstein. Identification des fonctions thermodynamiques du point de vue de la mécanique statistique. Les fonctions de partition des molécules monoatomiques et diatomiques. L'équilibre chimique. Le cristal parfait. Théorie de Debye. Le gaz d'électrons, le gaz de photons, le gaz de bosons et la condensation de Bose-Einstein.

*Introduction à la théorie des systèmes avec interactions* : l'ensemble statistique.

## ÉLECTROCHIMIE

Structure et interactions des ions en solution. Phénomènes de transport : conductibilité, nombre de transport, migration ionique. Rappels de thermodynamique des solutions. Notion d'activité ionique. Théorie de Debye et Hückel. Forces électromotrices de piles ; le potentiel électrochimique ; les différents types d'électrodes et leur application en potentiométrie. Les couples acido-basique et oxydo-réducteur. Diagrammes potentiel-pH. Éléments de cinétique électrochimique : surtension de concentration, application à la polarographie. Conversion électrochimique de l'énergie : principales applications industrielles.

## CINÉTIQUE CHIMIQUE

Cinétique formelle (Réactions élémentaires, réactions simples, réactions complexes, réactions en chaînes. Approximation de l'état quasi-stationnaire. Détermination expérimentale des ordres de réaction). Etude de quelques mécanismes réactionnels en cinétique homogène. Théorie du complexe activé (Surface d'énergie potentielle, détermination du chemin réactionnel. Energie et entropie d'activation. Calcul des constantes de vitesse. Calcul des constantes de vitesse par la méthode de cinétique thermo-chimique). Cinétique hétérogène (Adsorption physique. Loi de Langmuir : Adsorption chimique. Nucléation. Quelques lois d'évolution en cinétique hétérogène).

## CRISTALLOCHIMIE

Le milieu cristallin. Définitions macroscopique et microscopique. Structure périodique. Propriétés des réseaux. Réseau réciproque. Groupes de symétrie. Groupes ponctuels, groupes spatiaux, systèmes cristallins (notion d'holoédrie et de méridrie), modes de réseau de Bravais. Types structuraux. Structures compactes et dérivées, structure des cristaux ioniques. Structures à une, deux ou trois dimensions. Relations entre structure et propriétés chimiques et physiques. Diffraction des rayons X et des neutrons. Conditions de diffraction dans l'espace réciproque, relations de Laue. Construction d'Ewald. Loi de Bragg. Méthodes des poudres, de Laue, du cristal tournant, diffractométrie. Appareil à réseau polaire (Weissenberg, rétigraphe, chambre à précession). Intensité diffractée. Facteurs de structures, règles d'extinction. Principes de la détermination des structures cristallines.

## COMPLÉMENTS DE MATHÉMATIQUES ET DE PHYSIQUE

*Mécanique quantique* : Rappels de mécanique classique : coordonnées généralisées, équation de Lagrange, variables conjuguées, équations canoniques de Hamilton, forme hamiltonienne de l'énergie. Introduction à la mécanique quantique : rappels d'algèbre des opérateurs, opérateurs linéaires, hermétiques ; rappels d'algèbre des matrices : valeurs propres et vecteurs propres. Postulats et formalisme général. Notation symbolique de Dirac. Moment cinétique et rotateur rigide linéaire : polynômes de Legendre et harmoniques sphériques. Oscillateur harmonique à une dimension - Polynômes d'Hermite. Méthode des perturbations : application à l'oscillateur anharmonique.

*Théorie des groupes* : Rappels mathématiques ; application à la description des groupes de symétrie moléculaire. Représentation matricielle des groupes. Représentations irréductibles et tableaux de caractères. Dénombrement des vibrations normales appartenant à chaque type de symétrie (exemple  $C_{2v}$  et  $C_{3v}$ ). Règles de sélection en infrarouge et Raman : produit direct, symétrie des coordonnées normales ; modes normaux de vibration : fondamentaux, harmoniques et de combinaison.