

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
المدرسة العليا في العلوم التطبيقية
تلمسان



Ministry of Higher Education and Scientific Research
Higher School in Applied Sciences
Tlemcen

Polycopié de cours Structure de la matière

Préparé par :

Dr. BENHADRIA NACEUR (MCA)

Dr. KHEBICHAT NAOUEL (MCB)

HIGHER SCHOOL IN APPLIED SCIENCES

TLEMCCEN

(ESSA-Tlemcen) 2022-2023.

Avant propos

Ce cours est destiné aux étudiants de première année des classes préparatoires. Il est composé de quatre chapitres dédiés à la structure de la matière, conformément au contenu du programme pédagogique de ce niveau en sciences et technologies. Le cours comprend également quelques ajouts nécessaires pour l'étudiant. Il est préférable que l'étudiant possède des connaissances préalables sur la structure de la matière, quelques concepts fondamentaux de physique et des outils mathématiques.

L'objectif principal de ce cours est de permettre à l'étudiant d'acquérir des notions de base, à la fois qualitatives et quantitatives, sur la matière. Il lui permettra de comprendre les généralités essentielles concernant l'aspect de la matière, les différents types de mélanges et de corps, ainsi que les constituants fondamentaux de la matière. De plus, le cours abordera la structure électronique de l'atome et de la molécule, en mettant l'accent sur la liaison chimique.

Ce cours vise à fournir à l'étudiant une base solide de connaissances sur la matière, en lui permettant de comprendre les principes fondamentaux qui sous-tendent son fonctionnement. Il servira de fondation pour les études ultérieures dans les domaines scientifiques et technologiques, en offrant une compréhension approfondie de la structure et des propriétés de la matière.

Il est recommandé à l'étudiant de suivre attentivement le contenu du cours, de s'engager dans des études supplémentaires et de poser des questions en cas de besoin. La maîtrise des concepts abordés dans ce cours sera essentielle pour la poursuite des études et le développement de compétences dans les domaines liés à la structure de la matière.

Abréviations et symboles

°C:	Dégré Celsius
eV:	électronvolt
K:	Kelvin
M:	Molarité (mol/L) ou masse molaire (g/mol)
T:	Température
V:	Volt
N_A	Nombre avogadro
<i>uma</i>	Unité de masse atomique
a_0	Rayon de premier orbite de Bohr
ϵ_0	Permittivité du vide
e	Charge élémentaire
h	Constante de Planck
c	Célérité de la lumière
VSEPR	Valence shell electron pairs repulsion
L.C.A.O	Linear Combination of Atomic Orbitals
ψ	Fonction d'onde
OA	Orbitale atomique
OM	Orbitale moléculaire
Σ	Somme

Sommaire

Chapitre I: généralités

<i>I.1.Aspect de la matière</i>	6
<i>I.2.Mélange homogène et hétérogène</i>	6
<i>I.2.1.Solution</i>	7
<i>I.3.Corps purs simple et composé</i>	7
<i>I.4.Molécule et atome</i>	7
<i>I.5.La mole</i>	7
<i>I.6.La masse molaire atomique et moléculaire (M)</i>	8
<i>I.7.La concentration molaire (C)</i>	8
<i>I.8.La concentration massique (Cm)</i>	8
<i>I.9.La fraction molaire et massique</i>	8
<i>I.10.Masse volumique (ρ) et densité (d)</i>	9

Chapitre II: Constituants de la matière

<i>II.1.Constituants de l'atome</i>	11
<i>II.1.1.L'électron</i>	11
<i>II.1.1.1.Expérience de Faraday (1833)</i>	11
<i>II.1.1.2.Expériences de William Crookes (1879)</i>	12
<i>II.1.1.3.Expériences de Jean Perrin</i>	13
<i>II.1.1.4.Expériences de J.J. Thomson (1895)</i>	13
<i>II.1.1.5.Expériences de Millikan (1911)</i>	14
<i>II.1.2.Le noyau</i>	15
<i>II.1.2.1.Expérience de Rutherford (1911)</i>	15
<i>II.1.3.Le proton</i>	15
<i>II.1.3.1.Expérience de Rutherford (1919)</i>	15
<i>II.1.4.Le neutron</i>	16
<i>II.1.4.1.Expérience de Chadwick (1932)</i>	16
<i>II.2. Les caractéristiques de l'atome</i>	16
<i>II.2.1.Le numéro atomique (Z)</i>	16
<i>II.2.2.Le nombre de masse (A)</i>	16
<i>II.2.3.Les isotopes</i>	17
<i>II.2.3.1. Masse atomique moyenne</i>	17
<i>II.2.3.2.Abondance naturelle isotopique</i>	17
<i>II.2.4. Séparation des isotopes : Spectrométrie de Bainbridge et de Dempster</i>	17
<i>II.2.4.1.Spectrographe de Bainbridge</i>	18

Chapitre III: Structure électronique de l'atome

III.1.Rayonnement électromagnétique et spectre d'émission de l'atome d'hydrogène	23
III.1.1.Rayonnement électromagnétique	23
III.1.2.La théorie des quantas et dualité onde-corpuscule	24
III.1.3.L'effet photoélectrique : l'aspect corpusculaire de la lumière	24
III.1.4.Le spectre continu	26
III.1.5.Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (spectre discontinu ou spectre de raies)	27
III.2.Modèle atomique de Bohr (1913)	28
III.2.1.Description du modèle	28
III.2.2.Calculs dans le cas de l'atome d'hydrogène	29
III.2.3.Interprétation des raies du spectre d'émission de l'atome H	34
III.2.4.Les séries spectrales	34
III.2.5.Calculs dans le cas des hydrogénoïdes	36
III.2.6.Insuffisances du modèle de Bohr	38
III.3.Modèle atomique en mécanique ondulatoire	38
III.3.1.Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie	38
III.3.2.Principe d'incertitude d'Heisenberg	40
III.3.3.Equation de Schrödinger (1887-1961)	41
III.3.4.Application à une boîte de potentiel linéaire	43
III.4.L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes en mécanique ondulatoire	45
III.4.1.Equation de Schrödinger en fonction des coordonnées sphériques	45
III.4.2.Les nombres quantiques	50
III.4.3.Notion d'orbitales atomiques (O.A)	53
III.4.4.Représentation des orbitales atomiques de type s , p et d	53
III. 5. Généralisation aux atomes polyélectroniques	55
III. 5.1.Approximation hydrogénoïde de J.C Slater	55
III.6.Configuration électronique des atomes	56
III.6.1.Principe d'exclusion de Pauli	56
III.6.2.Principe de stabilité énergétique et règle de Klechkowski	57
III.6.3.Règle de HUND	58
III.6.4.Exceptions aux règles de remplissage	58
III.6.5.Structures électroniques des gaz rares	59
III.6.6.Electrons de cœurs et de valences	59
III.6.7.Propriétés magnétiques (dia et paramagnétique)	60
III.6.8.Structures électroniques des ions	60

<i>III.7. Classification périodique des éléments</i>	61
<i>III.7.1. Forme ancienne du tableau périodique</i>	61
<i>III.7.2. Forme moderne du tableau périodique</i>	62
<i>III.7.3. Périodes ou lignes du tableau périodique</i>	62
<i>III.7.4. Groupes (ou colonnes) du tableau périodique</i>	62
<i>III.7.4.1. Les familles du tableau périodique</i>	64
<i>III.7.5. Les blocs du tableau périodique</i>	65
<i>III.7.6. Les métaux</i>	66
<i>III.7.7. Les non Métaux</i>	66
<i>III.7.8. Les métalloïdes</i>	66
<i>III.8. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques</i>	67
<i>III.8.1. Les rayons atomiques et ioniques</i>	67
<i>III.8.2. Energie ou potentiel d'ionisation</i>	72
<i>III.8.3. Affinité électronique</i>	77
<i>III.8.4. Electronégativité</i>	77

Chapitre IV: Structure électronique de la molécule (Liaison chimique)

<i>IV.1. La théorie classique</i>	80
<i>IV.1.1. La théorie classique de Lewis-Kossel-Langmuir</i>	80
<i>IV.1.2. La liaison covalente</i>	80
<i>IV.1.3. Polarisation des liaisons covalentes-caractère ionique partiel</i>	84
<i>IV.1.4. La théorie VSEPR et règle de Gillespie</i>	91
<i>IV.1.5. Insuffisance du modèle de Lewis</i>	95
<i>IV.2. La théorie quantique</i>	95
<i>IV.2.1. Méthode L.C.A.O.</i>	95
<i>IV.2.2. Les types de recouvrements des orbitales atomiques</i>	99
<i>IV.2.3. Diagrammes des orbitales moléculaires</i>	102
<i>IV.2.3.1. Diagrammes des orbitales moléculaires homonucléaires</i>	103
<i>IV.2.3.2. Diagrammes des orbitales moléculaires hétéronucléaires</i>	106
<i>IV.2.4. Les molécules polyatomiques -Théorie de l'hybridation</i>	108
<i>Références</i>	116
<i>Annexe</i>	118

Chapitre I

Généralités

I.1.Aspect de la matière

La chimie est une science qui s'intéresse à la structure de la matière et aux transformations qu'elle peut subir. La matière est omniprésente autour de nous et regroupe tout ce qui possède une masse et un volume. Elle peut se présenter sous trois états physiques différents : solide, liquide ou gaz.

L'état solide est caractérisé par des atomes ou molécules fortement liés les uns aux autres, ce qui confère au solide un volume et une forme bien déterminés à l'échelle macroscopique. Un objet solide conserve sa forme et ses dimensions même en l'absence d'une action extérieure.

Dans un liquide, les atomes ou groupements d'atomes restent proches les uns des autres, mais ils sont moins liés que dans un solide. Par conséquent, un liquide ne possède pas de forme propre et prend la forme du récipient qui le contient.

Enfin, dans **un gaz**, les molécules sont très espacées les unes des autres, ce qui fait qu'un gaz ne possède ni forme propre, ni volume propre.

Les changements d'état: La figure 1 présente les changements d'état entre différentes phases.

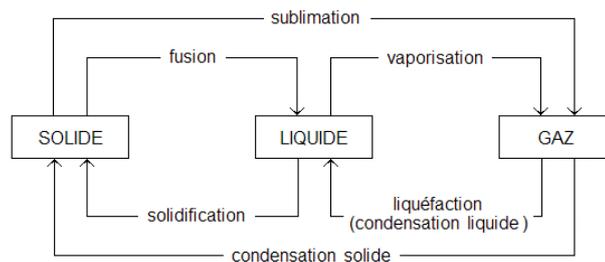


Figure 1: Principaux changements d'état de la matière

I.2.Mélange homogène et hétérogène

Un mélange est une substance composée de plusieurs constituants différents. Il existe deux types de mélanges :

Mélange homogène: est un type de mélange dans lequel les différentes substances qui le composent ne peuvent pas être distinguées à l'œil nu. Les mélanges homogènes se caractérisent par une seule phase visible, qui peut être gazeuse, liquide ou solide.

Exemple: eau salée

Mélange hétérogène: est un type de mélange qui contient des composants dans des phases différentes.

Exemple: eau et l'huile de table

Les différentes techniques utilisées pour séparer les constituants de ces mélanges sont la filtration, la décantation, la centrifugation, la chromatographie, la distillation, la précipitation,etc.

I.2.1.Solution

Une solution liquide est un mélange homogène constituée d'un solvant en excès et de solutés en infime quantité par rapport au solvant.

✓ **Dilution d'une solution:** Obtention d'une solution moins concentrée par rapport à la solution mère, on utilise pour cela la loi de dilution:

$$n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}} , (CV)_{\text{mère}} = (CV)_{\text{fille}}$$

$$C_{\text{mère}} = (CV)_{\text{fille}} / V_{\text{mère}}$$

I.3.Corps purs simple et composé

Corps pur simple : est constitué d'un seul type d'atomes, associés ou non en molécules (exemple : Fe , He, O_{2(g)}).

Corps pur composé : est formé a partir de plusieurs types d'atomes (exemple : CO₂, NaCl).

Les relations entre les éléments, les composés et les autres catégories de la matière sont illustrées à la Figure 2.

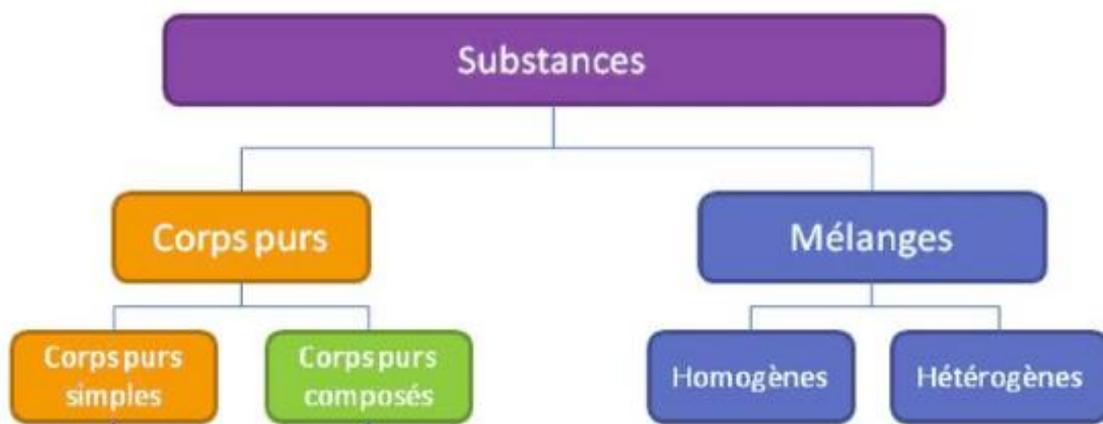


Figure 2: Les différents corps et mélanges

I.4.Molécule et atome

- **Une molécule** est un ensemble d'atomes (au moins deux) identiques ou non, unis les uns aux autres par le biais de liaisons chimiques.

- **Un atome** est le constituant fondamental de la matière. il est infiniment petit.

I.5. La mole : La mole est la quantité de matière d'un système contenant N_A entités identiques (nombre d'Avogadro égal approximativement à $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

1 mol d'atome correspond à N_A atomes.

Le nombre de moles d'une espèce i est calculé par $n_i = m_i / M_i$ [mol]

I.6. La masse molaire atomique et moléculaire (M): La masse molaire atomique est la masse d'une mole d'atomes, et la masse molaire moléculaire est égale à la somme des masses atomiques molaires des éléments qui composent la molécule.

Exemple: La masse atomique molaire de l'atome de carbone C est $M_C = 12 \text{ g/mol}$

La masse moléculaire molaire du H_2O est égale à $2M_H + M_O = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ g/mol}$

Si on veut calculer la masse d'un seul atome de carbone on utilise le nombre Avogadro N_A .

1 mol contient $M = 12 \text{ g}$ de carbone

N_A atome de C pèse 12 g et donc, un atome de carbone C, $m_C = 12 \text{ g} / N_A = 1,99 \cdot 10^{-23} \text{ g}$

Pour rendre les choses bien adaptés aux dimensions de l'infiniment petit, on utilise l'*unité de masse atomique* (uma). Par définition, cette unité est égale à un douzième de la masse de l'atome de carbone 12, utilisé comme atome de référence : $1 \text{ uma} = m_C / 12$.

Cette dernière équation nous donne: $m_C = 12 \text{ uma}$, or on sait que $M_C = 12 \text{ g/mol}$.

$M_C = N_A m_C \iff 12(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = N_A(\text{mol}^{-1}) 12 (\text{uma}) \iff 1 \text{ uma} = (1/N_A) \text{ g}$

La valeur numérique de la *masse molaire* atomique ou moléculaire est égale à la masse atomique, ou moléculaire, exprimée en *unité de masse atomique* (u.m.a). Par conséquent, les valeurs indiquées dans le tableau périodique représentent les masses atomiques en unité de masse atomique, mais aussi les masses molaires en g/mol.

Exemple:

La masse atomique de l'atome d'oxygène (O) est égale à 15,9994 uma, par conséquent, la masse molaire de l'oxygène est égale à 15,9994 g/mol.

I.7. La concentration molaire (C) ou molarité : c'est le nombre de mole n de soluté dissous par litre de solution . $C = n / V$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou M) avec $n = m / M$.

I.8. La concentration massique (Cm): représente la masse m de soluté dissous par litre de solution. L'unité de la concentration massique généralement utilisée est le « $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ».

$Cm = m / V$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

La relation entre C et Cm s'écrit comme suite: $Cm = C \cdot M$

I.9. La fraction molaire et massique

La fraction molaire est le rapport de la quantité de matière de contenue dans un certain volume de solution divisée par la somme des quantités de matière de tous les constituants présents dans ce volume de solution. Une fraction molaire est un nombre sans dimension. Si on note « n_i » la quantité de matière du composé i et « x_i » sa fraction molaire, cette dernière se calculera à partir de la relation ci dessous:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1} n_i}, \text{ avec } \sum_{i=1} n_i = n_T \text{ et } \sum_{i=1} x_i = 1$$

Avec, n_i est le nombre de mole et n_T est le nombre de mole total.

La fraction massique du composé i est le rapport entre sa masse et la masse totale du mélange m_T .

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1} m_i}, \text{ avec } \sum_{i=1} m_i = m_T \text{ et } \sum_{i=1} w_i = 1$$

I.10. Masse volumique (ρ) et densité (d)

La masse volumique est la masse d'une solution par unité de volume à une température donnée.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Avec m : masse de la solution et V : volume de la solution

$$[\rho] = [\text{g/cm}^3] \text{ ou bien } [\text{g/ml}]$$

La densité d'une substance est la masse volumique de la substance divisée par la masse volumique du corps de référence à la même température.

Pour les liquide et les solides: $d_{\text{substance}} = \rho_{\text{substance}} / \rho_{\text{eau}}$ (sans dimension).

Pour les gaz: $d_{\text{gaz}} = \rho_{\text{gaz}} / \rho_{\text{air}}$ (sans dimension).

Chapitre II

Les principaux constituants de la matière

II.1. Constituants de l'atome

Selon sa théorie atomique, Dalton a avancé l'hypothèse que la matière est constituée de particules très petites appelées atomes, capables de se combiner chimiquement. Cependant, des recherches ultérieures ont révélé que les atomes sont composés de particules encore plus petites, appelées « particules subatomiques ». Ces études ont permis la découverte de trois de ces particules : les électrons, ainsi que le noyau, composé de protons et de neutrons.

II.1.1. L'électron : La première particule élémentaire stable qui possède une charge électrique négative.

II.1.1.1. Expérience de Faraday (1833)

Faraday en travaillant sur l'électrolyse (Figure 1) à établi un lien entre la matière et l'électricité. Il a mis en évidence les deux lois suivantes:

1. La masse d'un élément formée à chaque électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit.
2. Les masses des substances produites sont proportionnelle (dans un rapport simple) aux masses atomiques des éléments.

L'électrolyse de l'eau est un procédé électrolytique qui décompose l'eau (H_2O) en dioxygène et dihydrogène gazeux grâce à un courant électrique imposé.

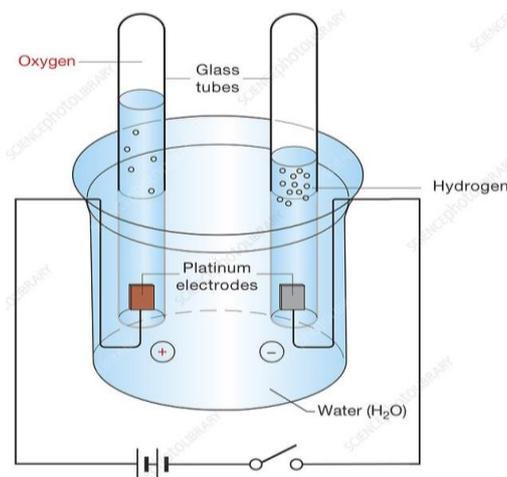
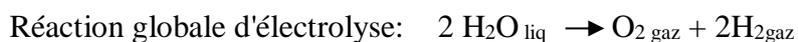
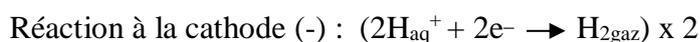
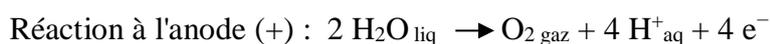


Figure 1: Cellule d'électrolyse de l'eau

Puisque l'eau pure est mauvais conducteur d'électricité, on ajoute un électrolyte tel que (sels, acides ou bases) et le processus abouti aux réactions suivantes:



Quand $2N_A$ électrons traversent le circuit, N_A molécules de H_2 se dégagent. N_A électrons constituent une mole d'électrons et la quantité d'électricité équivalente est 96 500 coulombs.

II.1.1.2. Expériences de William Crookes (1879): Les expériences menées par William Crookes en 1879 ont démontré que le rayonnement cathodique se propage selon une trajectoire rectiligne (Figure 2a). Il a également mis en évidence que ce rayonnement possède une énergie cinétique et donc une masse (Figure 2b), et est constitué de particules chargées (Figure 2c).

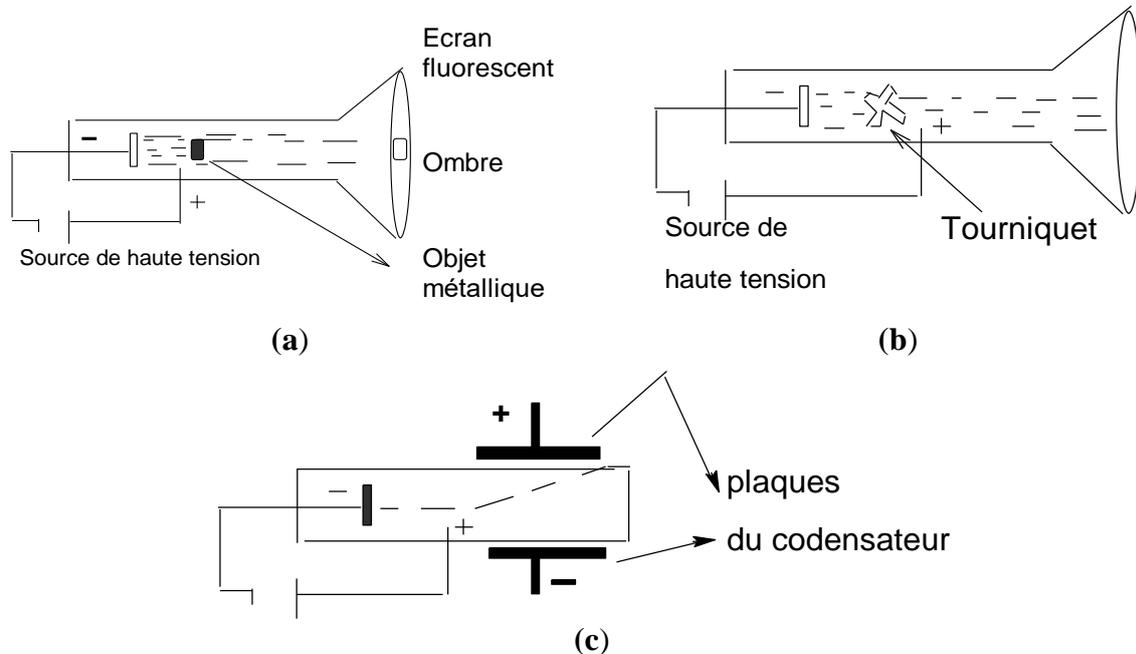


Figure 2: a) Trajectoire rectiligne des rayons cathodiques b) Rayons cathodiques formés de particules ayant une énergie cinétique (masse) c) Déviation du rayonnement cathodique vers la plaque positive

Lors d'une expérience initiale, William Crookes a placé une pièce métallique sur le chemin d'un rayonnement créé par une source de haute tension. Il a remarqué que l'ombre de la pièce se projetait sur un écran, et que le verre autour de cette ombre devenait fluorescent. Cette observation a confirmé que le rayonnement se propageait en ligne droite (Figure 2a).

Dans sa deuxième expérience, William Crookes a placé un moulin très léger sur le trajet du rayonnement cathodique. Il a alors observé que le moulin se met en mouvement, ce qui indique que le rayonnement est constitué de particules possédant une énergie cinétique et donc une masse (Figure 2b).

En réalisant une troisième expérience, William Crookes a observé que si un condensateur chargé est placé à l'extérieur du tube contenant le rayonnement cathodique, le faisceau est dévié vers la plaque positive, ce qui indique que le rayonnement est constitué de particules chargées négativement (Figure 2c).

Question: C'est quoi un rayon cathodique?

En 1869, Hittorf a découvert les rayons cathodiques, qui sont des faisceaux d'électrons émis par une cathode et accélérés par un champ électrique. Ces rayons sont sensibles aux champs électriques et magnétiques et ont été utilisés comme source de rayonnement dans les télévisions (Figure 3) et les écrans d'ordinateur. Les rayons cathodiques sont également utilisés dans les néons d'éclairage.



Figure 3: Ancien téléviseur

II.1.1.3. Expériences de Jean Perrin : Jean Perrin, un physicien français, démontra en 1895 que le rayonnement cathodique est constitué de charges électriques négatives.

II.1.1.4. Expériences de J.J. Thomson (1895): J.J. Thomson a mis en évidence l'existence de l'électron et a mesuré son rapport charge/masse ($-e/m_e = -1,76.10^{11} \text{ C.kg}^{-1}$). Toutefois, ses expériences ne lui ont pas permis de déterminer séparément la charge et la masse de l'électron. Pour mener à bien ces expériences, il a étudié le comportement des décharges électriques dans des tubes partiellement sous vide appelés tubes à rayons cathodiques (Figure 4).

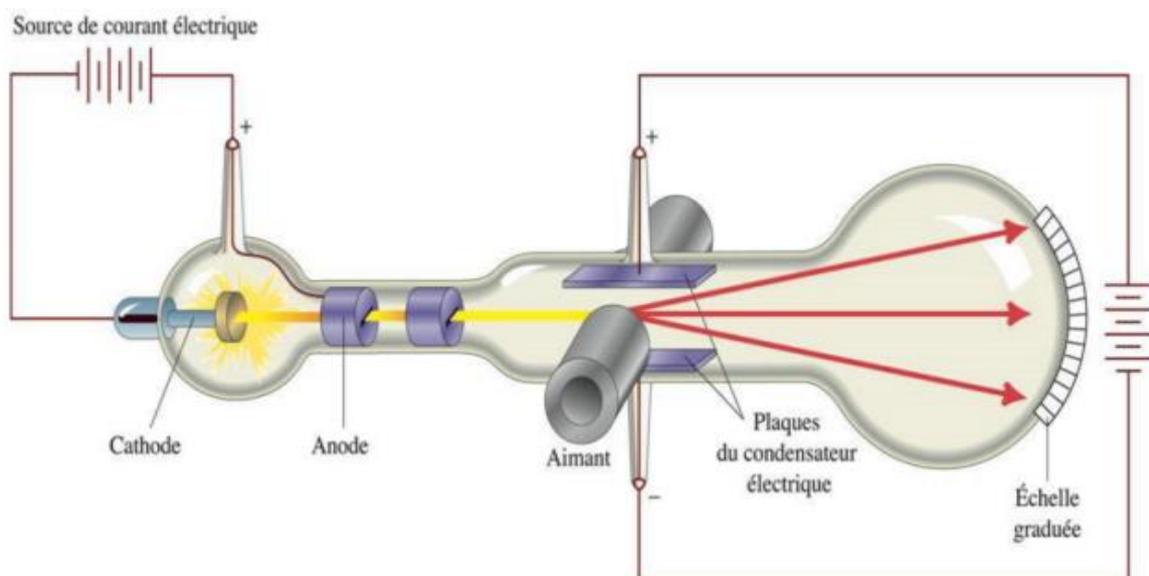


Figure 4: Expériences de J.J.Thomson. Effet du champ électrique et / ou du champ magnétique

Lorsqu'un potentiel élevé était appliqué à un tel tube, un rayon cathodique était produit et Thomson a supposé que ce rayon était composé de particules négatives (Figure 4). Ce rayon provenait de l'électrode négative et était repoussé par le pôle négatif d'un champ électrique extérieur appliqué seul (Figure 4).

Lors d'une deuxième expérience, J.J. Thomson a placé un aimant à côté du condensateur pour étudier l'effet du champ magnétique seul sur le faisceau cathodique. Il a alors observé que le faisceau était dévié vers le bas. En ajustant convenablement les champs électrique et magnétique, il a réussi à diriger le faisceau de rayons cathodiques vers l'écran fluorescent sans qu'il ne soit dévié (Figure 4).

Le modèle atomique proposé par Thomson est souvent appelé le modèle Plum Pudding, en référence au célèbre dessert britannique qui l'a inspiré. Dans certains contextes, il est également appelé le modèle du "pain aux raisins" (Figure 5).

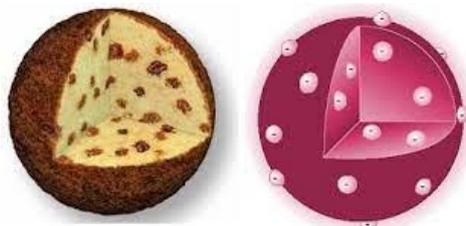


Figure 5: Modèle atomique de Thomson (Plum Pudding)

II.1.1.5. Expériences de Millikan (1911): Millikan a mené une expérience qui a permis de démontrer de manière définitive l'existence d'une charge élémentaire e dans la nature, et que seuls des multiples entiers de cette valeur sont possibles. Dans son expérience (Figure 6), Millikan a observé le comportement de gouttelettes d'huile préalablement chargées avec de l'électricité statique générée par l'ionisation de l'air. Ces gouttelettes ont été maintenues en suspension dans l'air en présence d'un champ électrique, et Millikan a pu suivre leur mouvement à l'aide d'un microscope.

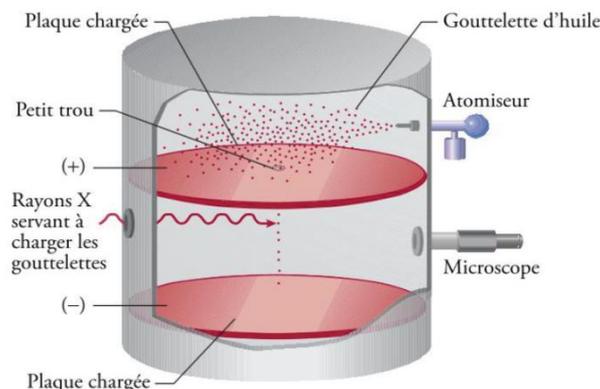


Figure 6: Expérience de MILLIKAN

À l'aide de la valeur de la charge e trouvée par Millikan et du rapport e/m_e déterminée par Thomson, on peut calculer la masse de l'électron, m_e .

La charge élémentaire, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb (C)

La masse de l'électron, $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ Kg

II.1.2. Le noyau

II.1.2.1. Expérience de Rutherford (1911)

En 1911, Ernest Rutherford conduisit une expérience qui allait lui permettre de proposer un nouveau modèle atomique (Figure 7). Lors de cette expérience, il bombarda une feuille très mince d'or avec des particules α (des noyaux d'atomes d'hélium qui ont perdu leurs électrons). Il constata que la plupart des particules traversaient la feuille d'or sans être déviées ni endommager la feuille. Cependant, il remarqua que certaines particules étaient légèrement déviées tandis que d'autres étaient réfléchies en arrière.

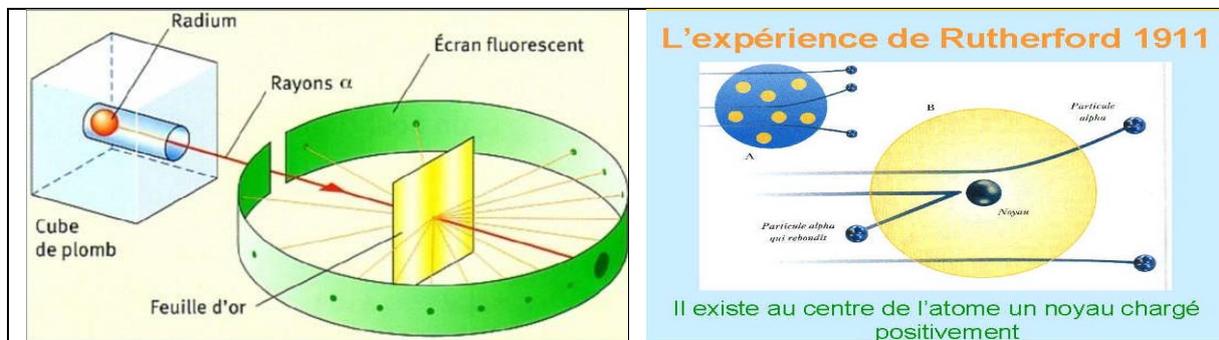


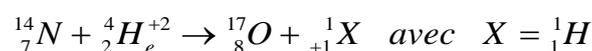
Figure 7: à gauche : Expérience de Rutherford, à droite: vue microscopique

- L'expérience de Rutherford a mis en évidence que la matière est essentiellement constituée de vide et a montré que les charges positives de l'atome sont localisées dans un petit volume, appelé noyau.

II.1.3. Le proton

II.1.3.1. Expérience de Rutherford (1919):

En 1919, Rutherford a mené une expérience qui lui a permis de découvrir le premier composant du noyau. Dans cette expérience, il a soumis de l'azote gazeux à un flux de particules α (noyaux d'hélium He^{+2}) très rapides, ce qui a entraîné l'apparition d'une particule plus légère chargée positivement : le proton, qui est un noyau d'hydrogène. Cette réaction nucléaire est appelée transmutation.



Charge du proton = $+e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb

Masse du proton, $m_p = 1836 m_e$

Le **modèle atomique de Rutherford** (Figure 8) décrit l'atome comme étant composé d'un noyau central chargé positivement, qui contient la majeure partie de la masse de l'atome et est entouré d'électrons qui tournent autour du noyau à grande vitesse. Ce modèle est souvent appelé le « modèle planétaire » car il est similaire à la façon dont les planètes gravitent autour du soleil dans le système solaire.

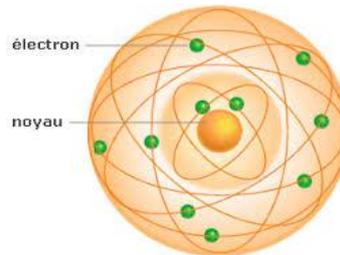
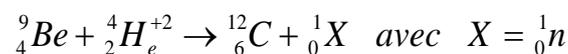


Figure 8: Modèle de Rutherford (**modèle planétaire**)

II.1.4. Le neutron

II.1.4.1. Expérience de Chadwick (1932)

Chadwick a réussi, lors d'une expérience impliquant le bombardement du béryllium (Be), à découvrir l'existence d'un rayonnement pénétrant constitué de particules neutres appelées les neutrons.



Charge du neutron = 0

Masse du neutron, $m_n = 1839 m_e$

II. 2. Les caractéristiques de l'atome

L'atome est caractérisée par sa charge neutre, son nombre de masse A, son numéro atomique et ses isotopes.

II. 2.1. Le numéro atomique (Z)

Le numéro atomique Z correspond au nombre de protons dans le noyau

Pour un atome neutre, Nombre de protons = Nombre d'électrons = Z. Chaque nouvelle valeur du numéro atomique Z désigne un nouveau élément chimique.

Pour un ion positif, Nombre de protons > Nombre d'électrons

Pour un ion négatif, Nombre de protons < Nombre d'électrons

II. 2.2. Le nombre de masse (A)

Représente le nombre global de protons (Z) et de neutrons (N) dans le noyau d'un atome particulier. Il est appelé également nombre de nucléons.

$A = \text{nombre de protons (Z)} + \text{nombre de neutrons (N)} = \text{nombre de nucléons (A = Z + N)}$.

Ce nombre est pratiquement égal à la masse de l'atome car un électron est presque 2000 fois plus léger qu'un nucléon. Chaque élément chimique (nucléide) X peut s'identifier par l'écriture suivante : A_ZX .

II. 2.3. Les isotopes

Les isotopes d'un élément sont les atomes qui possèdent le même numéro atomique Z mais un nombre de masse A différent.

Exemples : ${}_{10}^{20}\text{Ne}$ ${}_{10}^{21}\text{Ne}$ et ${}_{10}^{22}\text{Ne}$.

II. 2.3.1. Masse atomique moyenne

Dans la nature, la plupart des éléments existent sous forme de mélanges d'isotopes.

La masse atomique moyenne est définie comme suit : $m = \sum_i x_i \cdot m_i$,

avec $\sum_i x_i = 1$ et m et m_i en uma

x_i : désignant l'abondance naturelle de l'isotope i de la masse atomique m_i (uma).

De même la masse molaire sera donc : $M = \sum(x_i \cdot M_i)$ (g/mol)

Exemple:

La masse atomique de l'argent (${}^{107}\text{Ag}$) est 106,90509 uma avec une abondance isotopique de 51.86 %. La masse atomique de l'argent (${}^{109}\text{Ag}$) est 108.90470 uma avec une abondance isotopique de 48.14% est 108.90470 uma.

Calculer la masse atomique moyenne de l'élément Ag .

$$m_{\text{Ag}} = (51.86 \times 106,90509 + 48.14 \times 108.90470) / 100 = 107.8677 \text{ uma}$$

et donc la masse atomique molaire $M_{\text{Ag}} = 107.8677 \text{ g/mol}$.

Remarque

- Si la masse d'un atome n'a pas été donnée on utilise directement le nombre de masse A dans le calcul.

II. 2.3.2. Abondance naturelle isotopique

La répartition en pourcentage des différents isotopes présents dans la nature est appelée l'abondance isotopique naturelle. En multipliant la masse atomique de chaque isotope par son abondance naturelle, on peut obtenir la masse atomique moyenne de l'élément, telle qu'elle est présentée dans le tableau périodique.

II. 2.4. Séparation des isotopes (Spectrométrie de Bainbridge et de Dempster)

La séparation des isotopes peut être réalisée en utilisant différentes techniques physiques, notamment la spectroscopie de masse. Dans ce chapitre, nous examinerons deux spectrographes en particulier, celui de Bainbridge et celui de Dempster. Ces techniques permettent de séparer

les différents isotopes d'un même élément et de les identifier en déterminant avec précision leurs masses respectives ainsi que leurs abondances isotopiques.

II. 2.4.1. Spectrographe de Bainbridge

C'est le spectrographe le plus utilisé qui fait la séparation des ions de mêmes vitesses et il est constitué de 4 parties (voir figure ci-dessous, Figure 9).

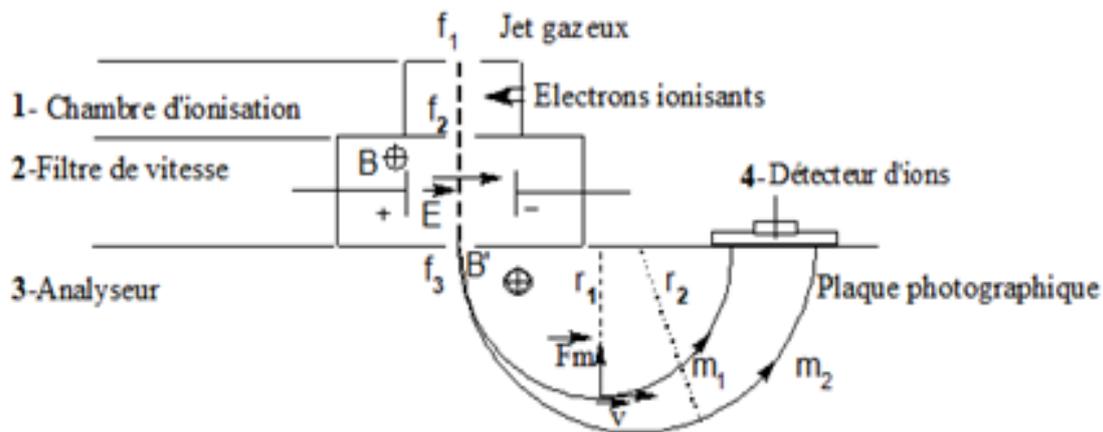


Figure 9: Spectrographe de Bainbridge

1. Chambre d'ionisation: Un paquet d'électrons produit par une résistance chauffée, ionise les atomes du gaz.

2. Filtre de vitesse: Suite à l'action simultanée d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B, les ions sont animés d'une vitesse constante.

3. L'analyseur: Le champ électrique est annulé et donc la séparation des ions se fait sous l'action d'un champ magnétique pur.

4. Détecteur d'ions: Les ions sont recueillis séparément suivant leur masses isotopiques.

Bilan de forces dans le filtre de vitesse:

Les ions sont soumis à l'action simultanée d'un champ électrique et d'un champ magnétique d'induction B orthogonaux (perpendiculaire \perp) entre eux et à la direction f_1, f_2, f_3 .

Si 'v' est la vitesse d'un ion et 'q' sa charge, les forces appliquées sur cette ion sont :

$$\vec{F}_e = q\vec{E} : \text{Force électrique, sa projection donne : } F_e = qE$$

q: la charge de l'ion et E :le champ électrique appliqué entre les deux plaques de signe opposé.

$$\vec{F}_m = q\vec{v} \wedge \vec{B} : \text{Force magnétique, sa projection donne : } F_m = qvB \sin 90^\circ$$

B: champ magnétique appliqué dans le filtre de vitesse

v: vitesse de l'ion

F_e et F_m ont des directions parallèles et des sens opposés (Figure 10).

Notons que ;

- L'orientation du vecteur champ électrique E se fait de la plaque (+) vers la plaque (-).
- Il est possible de séparer des ions positifs ou négatifs selon la nature des isotopes.

L'ion franchira la fente f_3 si la condition suivante est réalisée : $F_e = F_m$, soit : $F_e = qE = qvB$

Donc à la sortie du filtre les ions sortent avec une même vitesse : $v = \frac{E}{B}$.

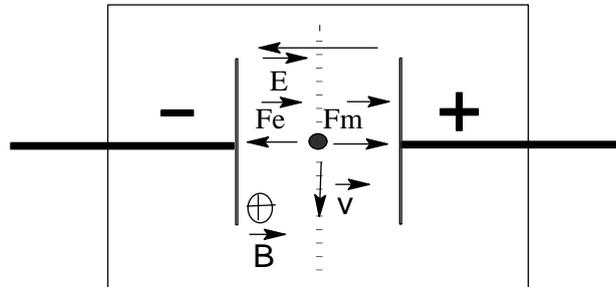


Figure 10: Orientation des vecteurs des forces F_e , F_m et de vitesse v .

Bilans de forces dans l'analyseur

Le champ électrique est annulé, les ions sont soumis à un champ magnétique pur d'induction B' qui leur donne un mouvement circulaire d'accélération $\gamma = \frac{v^2}{r}$

Les ions seront alors séparés selon leurs charges et leurs masses respectives.

On pourra écrire $qvB' = m \frac{v^2}{r} \Rightarrow qB' = m \frac{v}{r}$.

$m_1 \frac{v}{r_1} = qB'$ pour l'ion de masse m_1 qui sera le plus léger, avec le rayon r_1 le plus petit.

$m_2 \frac{v}{r_2} = qB'$ pour l'ion de masse m_2 qui sera le plus lourd, avec le rayon r_2 le plus grand.

En remplaçant la vitesse 'v' par son expression ($v = \frac{E}{B}$), on obtient alors la relation suivante :

$$\left. \begin{array}{l} \frac{m_1}{r_1} = \frac{qBB'}{E} \\ \frac{m_2}{r_2} = \frac{qBB'}{E} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{m_1}{r_1} = \frac{m_2}{r_2} = \dots = \frac{qBB'}{E} = \text{constante}$$

Distance entre les deux points d'impact: $d = 2(r_2 - r_1)$

II. 2.4.2. Spectrographe de Dempster

Ce type de spectrographe fait la séparation des ions de vitesses différentes et il est constitué de 4 parties (Figure 11).

1. Chambre d'ionisation: Les atomes du gaz sont ionisés.

2. Chambre d'accélération: Les ions sont soumis à l'action d'un champ électrique E, chaque ion est animé de vitesse différente de l'autre.

3.L'analyseur: La séparation des ions se fait sous l'action d'un champ magnétique pur.

4.Détecteur d'ions: Les ions sont recueillis séparément suivant leur masses isotopiques.

On se propose de séparer deux ions de même charge q et de masses respectives m_1 et m_2 . En S_2 (Figure 10), la vitesse des ions est pratiquement nulle (Figure 11) ; ils sont accélérés par la tension U appliquée entre les deux plaques P_1 et P_2 . Ils pénètrent ensuite en S_3 , dans un champ magnétique uniforme \mathbf{B} perpendiculaire au plan de la figure.

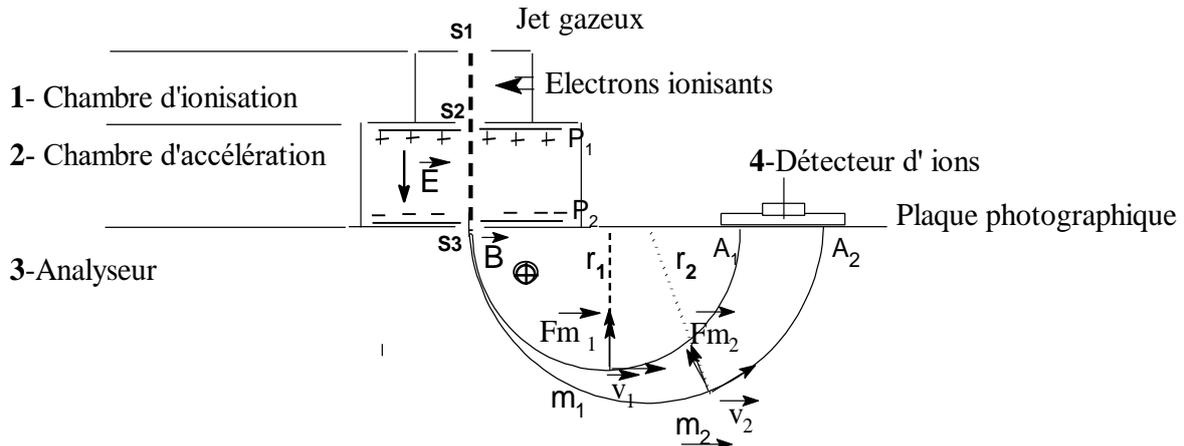


Figure 11: Spectrographe de Dempster

Bilan de forces dans la chambre d'accélération

On veut exprimer littéralement les vitesses v_1 et v_2 des deux ions en S_3 en fonction de U , q et de leurs masses respectives m_1 et m_2 (Figure 12).

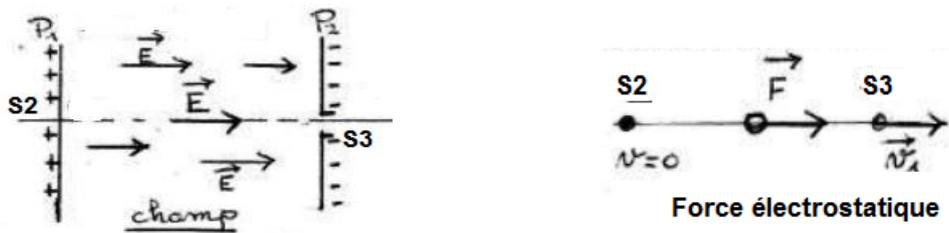


Figure 12: Orientation du champ électrique et de la force électrostatique

Ces ions sont accélérés par une d.d.p (U) constante, leur énergie cinétique s'exprime alors sous la forme : $E_C = mv^2 / 2 = q U = \text{constante}$.

(U : ddp ou potentiel appliqué entre la plaque P_1 et la plaque P_2), q est la charge de l'ion.

Les vitesses v_1 et v_2 des deux ions sont donc exprimées par les deux relations suivantes:

$$E_C = m_1 v_1^2 / 2 = q U ; v_1 = (2qU/m_1)^{0.5}$$

$$\text{et } v_2 = (2qU/m_2)^{0.5}$$

La distance (d) entre les deux points A1 et A2 (cas de deux ions)

Bilan des forces dans l'analyseur :

Force magnétique : $F_m = qvB$

mouvement circulaire : $F_m = m\gamma_N = mv^2/r$, avec $\gamma = v^2/r$: l'accélération est centripète

(q: la charge de l'ion $q = n e$, n : nombre entier et e : charge de l'électron : $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

Dans le cas de l'ion Li^+ , la charge $q = 1 \cdot e = e$

; B : champ magnétique et v la vitesse de l'ion et r c'est le rayon parcouru par la particule.

$$qvB = mv^2/r \Rightarrow qB = mv/r \text{ comme } mv^2/2 = qU$$

$$\Rightarrow v = (2qU/m)^{1/2}, \text{ on remplace la vitesse par son expression, on obtient: } qB = (m/r)(2qU/m)^{1/2}$$

$$\text{Au carré : } (qB)^2 = (m/r)^2(2qU/m)$$

$$\Rightarrow q/m = 2U/B^2 r^2 \Rightarrow r = (2mU/qB^2)^{1/2}$$

d'où , le rayon r_1 parcouru par l'ion 1 est donné par : $r_1 = (2m_1U/qB^2)^{1/2}$

et le rayon r_2 parcouru par l'ion 2 est calculé par : $r_2 = (2m_2U/qB^2)^{1/2}$

La distance d qui sépare les deux points d'impact est calculée par la formule: $d = 2(r_2 - r_1)$

Remarque:

- L'orientation du vecteur du champ magnétique B se fait en appliquant la règle de la main droite en formant un trièdre droit.
 1. Le pouce : indique le vecteur vitesse v
 2. L'index : désigne le vecteur induction B
 3. Le majeur : représente le vecteur de force magnétique F_m

Dans notre cas, la charge formée est positive, et lorsqu'un champ magnétique sortant est appliqué, on le désigne par le symbole \odot , tandis que s'il est rentrant, on utilise le symbole \otimes .

Chapitre III

Structure électronique de l'atome

III.1. Rayonnement électromagnétique et spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

III.1.1. Rayonnement électromagnétique

Un rayonnement électromagnétique comporte à la fois un champ électrique et un champ magnétique oscillant à la même fréquence. Ces deux champs, perpendiculaires l'un par rapport à l'autre se propagent dans un milieu selon une direction orthogonale (Figure 1). La propagation de ces ondes s'effectue à une vitesse qui dépend du milieu considéré. Dans le vide, la vitesse de propagation est égale à 3.10^8 m.s^{-1} .

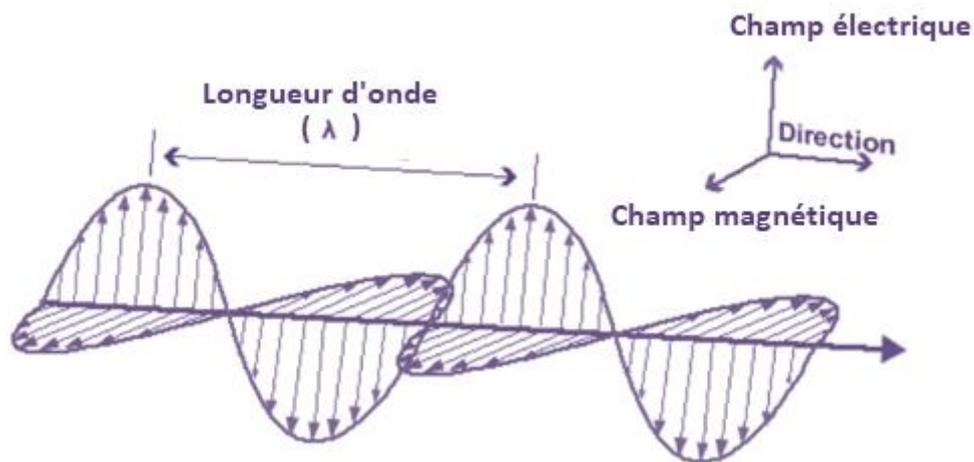


Figure 1: Composition d'une onde électromagnétique

Une onde électromagnétique est caractérisée par les grandeurs physiques suivantes:

La longueur d'onde (λ) : elle exprime le caractère oscillatoire périodique de l'onde dans l'espace. Elle est la distance qui sépare deux crêtes consécutives. Elle est exprimée soit en mètre, en nanomètre ou l'un de ses multiples du mètre.

La période (T) : elle représente le temps nécessaire pour que l'onde effectue un cycle. L'unité est la seconde. $T = \lambda / c$ [seconde, s], où c est la vitesse de la l'onde électromagnétique

La fréquence (ν) : inverse de la période ($\nu = 1/T$), elle traduit le nombre de cycles par unité de temps. Longueur d'onde et fréquence sont inversement proportionnelles et unies par la relation suivante : unité [s^{-1} ou Hertz (Hz)]

$$\lambda = c / \nu \quad (1)$$

Etant donné que toutes les radiations électromagnétiques se propagent à la vitesse de la lumière. La gamme des fréquences possibles pour une radiation électromagnétique est extrêmement vaste. Elles vont des ondes radio, qui ont des fréquences extrêmement basses, jusqu'aux rayons gamma (γ) (produits par la désintégration de substances radioactives). Le spectre

électromagnétique, qui est généralement divisé en régions (ou domaines), dont les frontières sont plus ou moins bien définies. La proportion du domaine du visible représente qu'une infime partie du spectre électromagnétique (Figure 2).

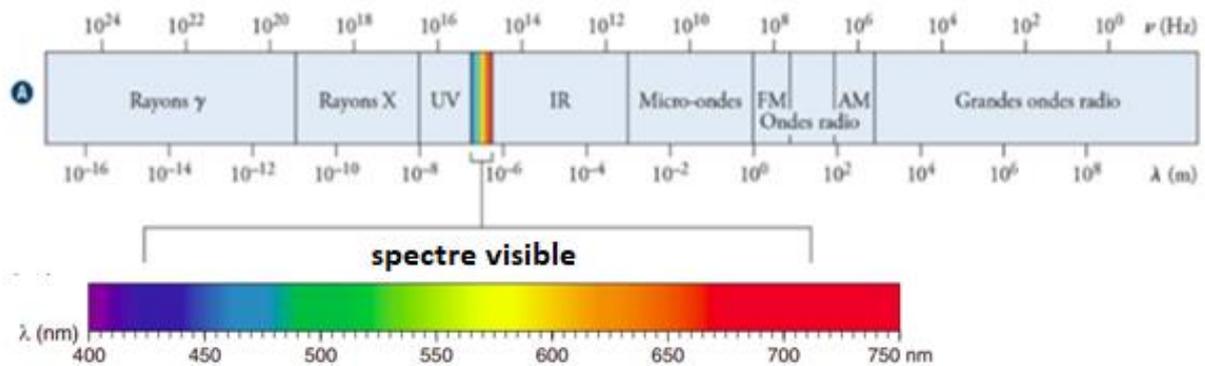


Figure 2: Les rayonnements électromagnétiques

III.1.2. La théorie des quantas et dualité onde-corpuscule

L'hypothèse quantique de Planck stipule que l'énergie d'un rayonnement est absorbée ou émise uniquement par quanta ou par multiples entiers d'un quantum. Autrement dit, toute variation de l'énergie est égale à l'une des valeurs $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$, etc.; elle ne peut pas être égale, par exemple, à $1,5h\nu$ ou à $3,06h\nu$. La plus petite quantité qu'un atome peut absorber ou émettre est appelée quantum, et elle est donnée par l'équation de Planck :

$$E = h\nu \quad (2)$$

La constante h , appelée aujourd'hui constante de Planck, est définie par $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Cette relation combinée à la relation Albert Einstein $E = mc^2$, donne $h\nu = hc/\lambda = mc^2$

ce qui donne :

$$\lambda = h / mc \quad (3)$$

Cette relation traduit en fait le double aspect de la lumière :

- Aspect corpusculaire
- Aspect ondulatoire

III.1.3. L'effet photoélectrique : l'aspect corpusculaire de la lumière

En 1905, Albert Einstein généralisa la théorie quantique de Planck, dont il se servit pour expliquer le phénomène appelé effet photoélectrique. Lorsqu'un faisceau de lumière (d'où le préfixe photo-) frappe certaines surfaces, et en particulier certains métaux, des électrons contenus dans le métal sont éjectés, et un faisceau d'électrons se produit (d'où la terminaison -électrique).

Einstein expliqua l'effet photoélectrique comme suit: en frappant les atomes de la surface d'un échantillon de métal, les photons d'un faisceau lumineux transmettent leur énergie à des

électrons de ces atomes. Les électrons excités échappent à l'attraction que les noyaux des atomes exercent sur eux, et ils quittent la surface métallique, c'est l'effet photoélectrique. Un tel phénomène se produit que lorsque la fréquence de la lumière incidente ν dépasse une valeur minimale, qui correspond au seuil de fréquence ν_0 . L'excès d'énergie se transforme en énergie cinétique des électrons éjectés. Ce phénomène photoélectrique est traduit par la relation suivante:

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (4)$$

Avec la condition que la vitesse des électrons éjectés (ou photoélectrons) $v \ll c$ (vitesse de la lumière).

$h\nu$: énergie de la radiation incidente (E)

$h\nu_0$: énergie ou travail d'extraction des électrons ou énergie du seuil photoélectrique (E_0 ou W_0).

$E_c = 1/2mv^2$: énergie cinétique des électrons éjectés

Cette loi montre que, pour un métal donné, la vitesse des électrons éjectés (ou photoélectrons) dépend seulement de la fréquence de l'énergie incidente. Il est important de noter que l'augmentation de l'intensité de la source lumineuse ne modifie pas l'énergie des photons, mais seulement leur nombre. Par conséquent, l'énergie des électrons émis par le matériau ne dépend pas de l'intensité de la source lumineuse.

- Si $h\nu < h\nu_0$; la radiation envoyée est insuffisante pour arracher des électrons au métal
- Si $h\nu = h\nu_0$; la radiation envoyée est juste suffisante pour extraire des électrons au métal (ce qui correspond à l'énergie d'ionisation du métal).

Dans les deux cas précédents, l'ampèremètre enregistre une intensité du courant nul (Figure 3. gauche)

- Lorsque l'énergie de la radiation incidente dépasse l'énergie du seuil photoélectrique ($h\nu > h\nu_0$), des électrons sont éjectés du métal ou de la photocathode et dirigés vers le collecteur, ce qui entraîne un courant mesurable à travers l'ampèremètre. En d'autres termes, lorsque cela se produit, l'intensité du courant n'est pas nulle.

La Figure 3 donne un aperçu bien détaillé sur le phénomène photoélectrique.

Afin d'empêcher l'électron de quitter la cathode lors de l'effet photoélectrique, il est nécessaire d'appliquer un potentiel retardateur ou d'arrêt U . Ce potentiel crée une barrière d'énergie

électrique (eU) qui s'oppose au départ de l'électron. Pour que l'électron ne puisse pas s'échapper, la somme de cette barrière d'énergie électrique (eU) et de l'énergie de travail minimale nécessaire pour éjecter l'électron (W_0) doit être supérieure ou égale à l'énergie du photon incident (E).

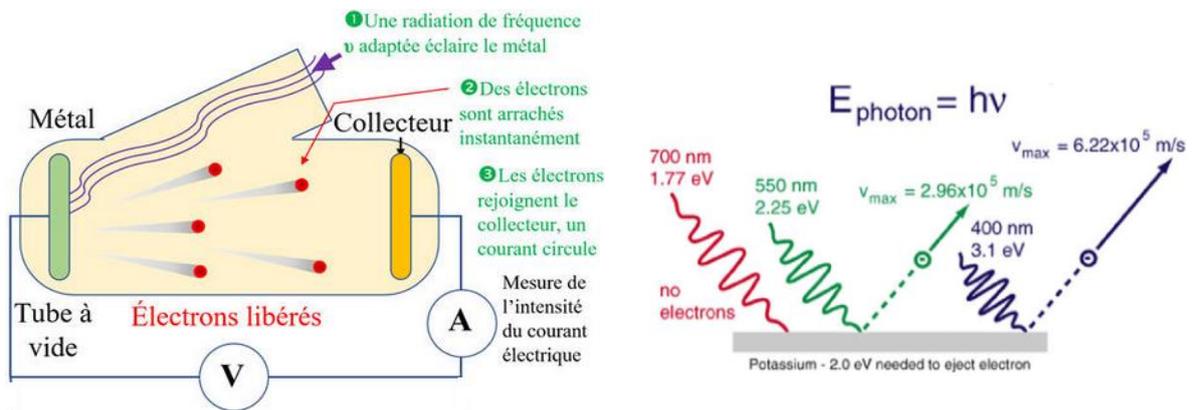


Figure 3: Effet photoélectrique

Cela est traduit par l'inégalité : $eU + W_0 \geq E$. Par la suite, pour que l'électron puisse s'échapper, le potentiel retardateur ou d'arrêt (eU) doit être supérieur ou égal à l'énergie cinétique de l'électron (E_c) ($eU \geq E_c$).

III.1.4. Le spectre continu

Lorsque toutes les longueurs d'onde (ou fréquences) du spectre visible sont combinées, cela forme ce que l'on appelle la lumière blanche. Lorsque la lumière blanche traverse un prisme (changement de milieu) elle se sépare en différentes longueurs d'onde, créant ainsi le spectre de la lumière blanche ou le spectre visible (également appelé spectre continu) (Figure 4).

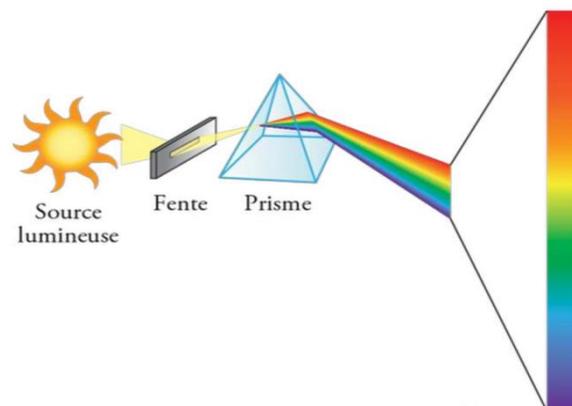


Figure 4: Expérience pour obtenir un spectre continu de la lumière blanche

III.1.5. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (spectre discontinu ou spectre de raies)

Pour obtenir le spectre d'émission de l'hydrogène, un courant électrique est passé à travers une lampe contenant de l'hydrogène gazeux à faible pression. Cette décharge électrique brise les liaisons chimiques dans les molécules d'hydrogène, ce qui entraîne la formation d'atomes d'hydrogène à l'état excités. Lorsque ces atomes d'hydrogène reviennent à leur état stable, ils émettent une lumière rose (rayonnement électromagnétique). En faisant passer cette lumière à travers une fente et un prisme, on obtient un spectre discontinu composé de raies spectrales qui apparaissent dans les domaines de l'ultraviolet, du visible et de l'infrarouge. Dans la région du visible, on observe la formation de quatre raies spectrales distinctes (Figure 5).

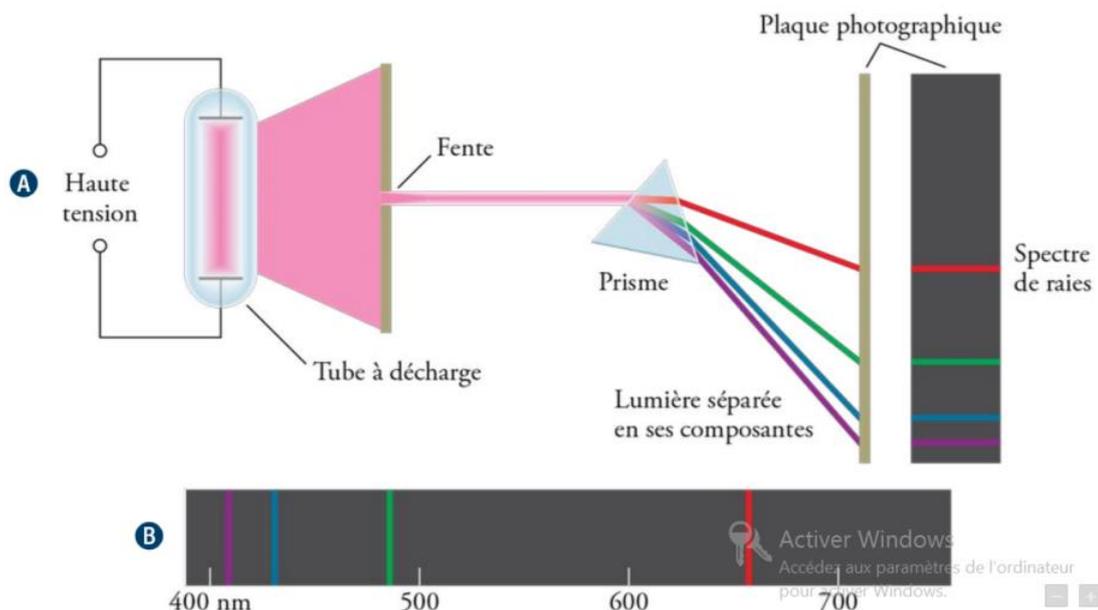


Figure 5: Expérience pour obtenir un spectre d'émission de l'hydrogène (spectre discontinu)

En effet, plusieurs groupes de raies apparaissent dans divers domaines du spectre électromagnétique (Figure 6). Chacun de ces groupes de raies est appelé une série et porte le nom du chercheur qui l'a découvert.

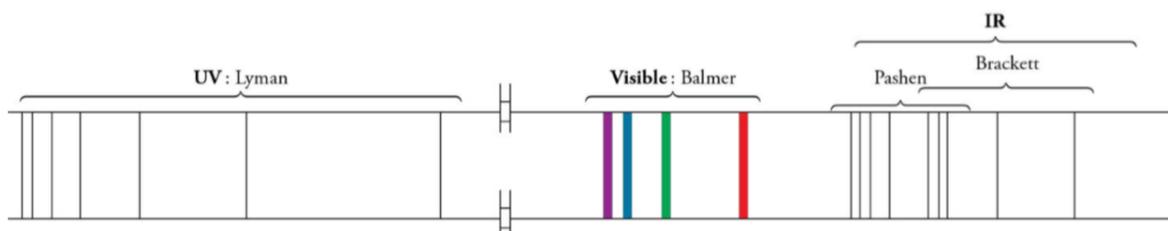


Figure 6: Spectre discontinu complet de l'hydrogène

D'après la Figure 6, la série de Lyman se situe entièrement dans la région de l'ultraviolet, tandis que la série de Balmer se trouve dans la région du visible. Ensuite, à mesure que les longueurs d'onde augmentent, on rencontre successivement les séries de Paschen, de Brackett et de Pfund, qui sont toutes situées dans la région de l'infrarouge. Il est intéressant de noter que la première série observée est la série de Balmer, qui présente quatre raies spécifiques dans le domaine du visible, chacune ayant une longueur d'onde précise et une couleur différente (voir Tableau 1). Le spectre visible représente seulement une petite fraction des radiations électromagnétiques possibles. En se basant sur cette plage de longueurs d'onde, on peut observer le spectre obtenu en décomposant la lumière blanche à l'aide d'un prisme ou lors d'un arc en ciel. On admet que le visible se situe entre 380 et 780 nm, soit environ 400-800 nm. A noter que chaque élément chimique dans le tableau périodique a son spectre de raies distinctif, qui peut servir à l'identifier.

Tableau 1. Les longueurs d'onde des 4 raies d'émission et leurs couleurs

Longueur d'onde (nm)	Couleur
656,3	Rouge
486	Vert
434	Bleu
410	Violette

Relation de Balmer

L'étude de ce spectre (Figures 4,5) montre que les valeurs de ces fréquences obéissent à une relation empirique dite, relation de Balmer, cette relation est exprimée par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (5)$$

avec $R_H = 1,09678 \times 10^7 m^{-1}$

R_H : étant la constante de **Rydberg** relative à l'hydrogène.

Cette formule empirique ne permet pas de fournir une interprétation des phénomènes d'émission et d'absorption au niveau atomique.

III.2. Modèle atomique de Bohr (1913)

III.2.1. Description du modèle

Le modèle atomique de Bohr est une avancée majeure qui combine les découvertes de Rutherford et la théorie des quanta. À l'origine, le modèle atomique de Rutherford a proposé

que l'atome soit principalement constitué d'un noyau dense et chargé positivement, entouré d'électrons en orbite. Cependant, il ne pouvait pas expliquer pourquoi les électrons ne tombaient pas continuellement vers le noyau en émettant de l'énergie. C'est là que le modèle de Bohr intervient. En utilisant la théorie des quanta, Bohr a postulé que les électrons ne pouvaient occuper que des niveaux d'énergie quantifiés spécifiques autour du noyau. Ces niveaux d'énergie sont des orbites stationnaires stables où les électrons ne perdent ni n'absorbent d'énergie. Le moment cinétique du système est quantifié, il ne peut prendre que des multiples entiers de la quantité $h/2\pi$ (appelée aussi unité quantique). Lorsque les électrons passent d'une orbite stationnaire à une autre, ils émettent ou absorbent des quanta d'énergie, ce qui explique les transitions énergétiques et les spectres de raies observés (Figure 7). Ainsi, le modèle atomique de Bohr a combiné les idées de Rutherford sur la structure de base de l'atome avec la théorie des quanta pour fournir une explication plus complète des propriétés atomiques.

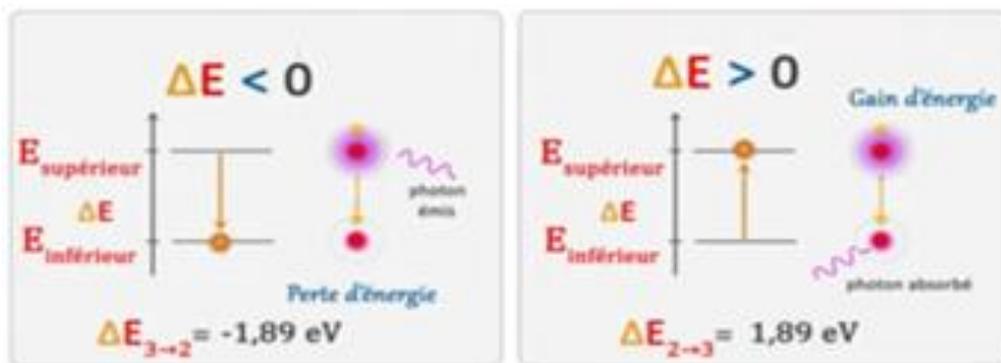


Figure 7: Emission et absorption d'énergie

D'après la Figure 7, à chaque changement d'orbite de l'électron :

- Si l'électron absorbe une quantité d'énergie adéquate ($\Delta E > 0$), il s'éloigne du noyau.
- Si l'électron émet une quantité d'énergie adéquate ($\Delta E < 0$), il se rapproche du noyau.

III.2.2. Calculs dans le cas de l'atome d'hydrogène

1^{ère} Postulat de Bohr

Afin que l'orbite de l'électron soit stationnaire et stable, il est nécessaire que la force centrifuge qui agit sur l'électron soit équilibrée précisément par la force d'attraction exercée entre l'électron et le noyau (Figure 8).

Les forces exercées sur l'électron :

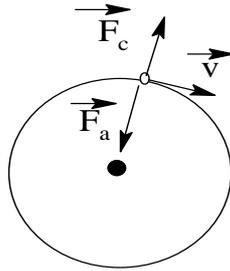


Figure 8: Bilan de forces sur l'électron

a. Force d'attraction électrostatique : Cette force agit pour attirer l'électron vers le noyau et est déterminée par la loi de Coulomb. Elle est proportionnelle au produit des charges de l'électron (q) et du noyau (q'), et inversement proportionnelle au carré de la distance entre eux (r). Elle est donnée par la formule :

$$F_a = \frac{Kqq'}{r^2} \quad \text{Or } q = -e \quad \text{et } q' = +e \quad \Rightarrow F_a = -\frac{Ke^2}{r^2} \quad (6)$$

Avec $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ et $\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9}$

$K = 9 \cdot 10^9$ dans le système MKSA

ϵ_0 : permittivité du vide

b. Force centrifuge: Cette force agit pour éloigner l'électron du noyau et est proportionnelle à la masse de l'électron (m), sa vitesse tangentielle (v), et inversement proportionnelle au rayon de l'orbite (r). Elle est donnée par la formule :

$$F_c = m\gamma_N = \frac{m v^2}{r} \quad (7)$$

Selon le premier postulat de Bohr, ces deux forces doivent s'équilibrer pour que l'orbite de l'électron soit stable sur la trajectoire de rayon r que si : $\|\vec{F}_c\| = \|\vec{F}_a\|$

$$\|\vec{F}_c\| = \|\vec{F}_a\| \Rightarrow \frac{mv^2}{r} = \frac{Ke^2}{r^2} \Rightarrow mv^2 = \frac{Ke^2}{r} \quad (8)$$

Avec;

m :masse de l'électron

v : vitesse de l'électron

r :distance électron-noyau (rayon de l'orbite)

e : charge de l'électron

Energie de l'électron: L'énergie de l'électron est obtenue en combinant son énergie potentielle

(Ep) et son énergie cinétique (Ec): $E_T = E_p + E_c$

Avec

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{K e^2}{r} \quad (9)$$

C'est l'énergie cinétique due au mouvement de l'électron autour du noyau.

$$E_p = -\int_{\infty}^r F_a dr = -\int_{\infty}^r \frac{K(-e)(+e)}{r^2} dr = \left[-\frac{K e^2}{r} \right]_{\infty}^r = -\frac{K e^2}{r}$$

L'energie totale est donc :

$$E_T = \frac{-K e^2}{r} + \frac{1}{2} \frac{K e^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{K e^2}{r}$$

$$\Rightarrow E_T = E = -\frac{1}{2} \frac{K e^2}{r} = f\left(\frac{1}{r}\right) \dots \dots \dots (10)$$

La Figure 9 ci-dessous illustre que l'énergie de l'électron varie d'une manière continue dans le l'intervalle de $r \in]0 ; +\infty[$.

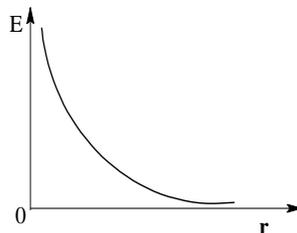


Figure 9: Energie de l'électron en fonction du rayon

Ce résultat mène à une contradiction du fait que l'expérience montre que l'électron rayonne de l'énergie d'une façon discontinue, ce qui a obligé Bohr à établir un deuxième postulat.

2^{ème} Postulat de Bohr

Le moment cinétique du système est quantifié, ce qui signifie qu'il ne peut avoir que des valeurs multiples entières de la quantité $h/2\pi$.

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

$$\Rightarrow v = \frac{nh}{2\pi mr} \quad (11)$$

n : nombre entier positif, appelé nombre quantique principal ($n \geq 1$).

h : constante de Planck ; $h = 6,626.10^{-34}$ J.s

En élevant au carré l'équation (11) et en la combinant dans l'équation (8), on obtient

$$m \cdot \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} = \frac{K e^2}{r} \Rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m K e^2} \quad (12)$$

Donc le rayon de l'orbite est lui aussi quantifié (Figure 10).

$$r_n = a_0 n^2$$

$$\text{avec } a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m K e^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

a_0 est appelé rayon de la première orbite de Bohr.

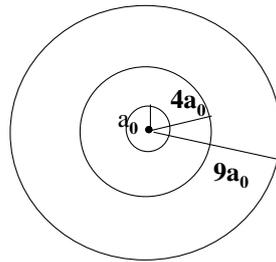


Figure 10: Les rayons d'orbites

En remplace l'expression de rayon r dans l'équation de l'énergie totale E_T (equation 2) On aboutit alors à :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{h^2} \frac{1}{n^2} \text{ pour } n=1 \quad E_1 = -\frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{h^2} \quad (13)$$

$$\text{Pour } n=1 \Rightarrow E_1 = -13,6 \text{ eV} \quad r_1 = a_0 = 0,529 \text{ \AA}$$

$$n=2 \Rightarrow E_2 = E_1 / 4 \quad r_2 = 4 a_0$$

$$n=3 \Rightarrow E_3 = E_1 / 9 \quad r_3 = 9 a_0$$

$$\text{En définitive, l'énergie quantifiée de l'électron est } E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (14)$$

Lorsque $n = 1$: corresponde à la trajectoire de l'électron la plus proche du noyau, l'atome est à l'état fondamental.

-Si $n > 1$, on dit que l'électron de l'atome est dans un état excité.

-Si $n = \infty$, on dit que l'atome est ionisé.

3^{eme} Postulat de Bohr

"L'atome émet ou absorbe de l'énergie uniquement lorsque l'électron effectue une transition d'une orbite stationnaire à une autre".

On admettra que l'énergie absorbée ou libérée par l'électron est exprimée par la relation suivante:

$$\Delta E = h\nu \quad (15)$$

h : Constante de Planck

ν : Fréquence de l'onde électromagnétique.

La différence entre la quantité d'énergie entre deux niveaux n_1 et n_2 est donnée par:

Dans le cas d'émission (Figure 11):

$$\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2}$$

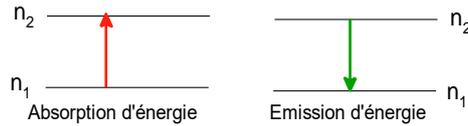


Figure 11: Absorption et émission d'énergie

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{n_1} - E_{n_2} = \left[\left(\frac{E_1}{n_1^2} \right) - \left(\frac{E_1}{n_2^2} \right) \right] \\ \Rightarrow \Delta E &= E_1 \left[\left(\frac{1}{n_1^2} \right) - \left(\frac{1}{n_2^2} \right) \right] = E_1 \left[\left(\frac{1}{n_1^2} \right) - \left(\frac{1}{n_2^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (16)$$

Sachant que $(E_1) < 0$, donc le signe de ΔE dépend du signe de la différence $\left[\left(\frac{1}{n_1^2} \right) - \left(\frac{1}{n_2^2} \right) \right]$

Avec ; $n_1 < n_2$, $\Delta E < 0$ Énergie émise sous forme de radiation électromagnétique

Dans le cas d'absorption (Figure 11):

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1}$$

$$\Delta E = E_1 \left[\left(\frac{1}{n_2^2} \right) - \left(\frac{1}{n_1^2} \right) \right], \text{ avec } n_1 < n_2, \Delta E > 0 \quad \text{Énergie absorbée}$$

Pour calculer la fréquence ν ou la longueur d'onde λ d'une radiation émise ou absorbée, on utilise la valeur absolue de ΔE

Sachant que $|\Delta E| = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$.

En passant au calcul du nombre d'onde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ on aura

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{-E_1}{hc} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (17)$$

avec $n_1 < n_2$

La théorie de Bohr, basée sur des postulats a permis de retrouver la formule empirique de Balmer :

$$\bar{\nu} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \text{ avec } n_1 < n_2 \quad (5)$$

En identifiant entre les relations 17 et 5, on a : $R_H = \frac{-E_1}{hc}$, avec $E_1 = -13,6 \text{ eV}$

$R_H = 1,09738 \times 10^{+7} \text{ m}^{-1}$: Constante de Rydberg.

Il est remarquable que le rapport $\frac{-E_1}{hc}$ présente une valeur très proche de R_H (valeur déterminée expérimentalement par Balmer). Cela démontre un bon accord entre l'expérience et la théorie de Bohr dans le contexte du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

III.2.3. Interprétation des raies du spectre d'émission de l'atome H

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est l'un des spectres les plus étudiés en physique atomique. Il est constitué d'une série de raies lumineuses qui correspondent aux différentes transitions électroniques possibles dans l'atome d'hydrogène. Ces transitions se produisent lorsque les électrons passent d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau d'énergie inférieur. Les raies du spectre d'émission de l'hydrogène sont généralement regroupées en plusieurs séries principales, connues sous les noms de série de Balmer, de Lyman, de Paschen, de Brackett, etc. Chaque série correspond à une région spécifique du spectre électromagnétique.

III.2.4. Les séries spectrales

Les séries spectrales de l'atome d'hydrogène sont des ensembles de raies lumineuses spécifiques qui sont observées dans le spectre d'émission de l'hydrogène. Ces séries sont étroitement liées aux transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie dans l'atome d'hydrogène.

Voici les principales séries spectrales de l'atome d'hydrogène :

1. Série de Lyman : Cette série correspond aux transitions électroniques vers le niveau d'énergie le plus bas de l'hydrogène, appelé niveau fondamental ($n=1$). Les transitions vers ce niveau produisent des raies dans la région des ultraviolets.
2. Série de Balmer : La série de Balmer est la plus étudiée et se situe dans la région visible du spectre. Elle correspond aux transitions électroniques vers le niveau $n=2$ de l'atome d'hydrogène.
3. Série de Paschen : Cette série se situe dans la région de l'infrarouge du spectre et correspond aux transitions électroniques vers le niveau $n=3$ de l'atome d'hydrogène.
4. Série de Brackett : La série de Brackett se trouve également dans la région de l'infrarouge et correspond aux transitions électroniques vers le niveau $n=4$ de l'atome d'hydrogène.

5. Série de Pfund : Cette série est observée dans l'infrarouge et correspond aux transitions vers le niveau $n=5$ de l'atome d'hydrogène.

Chaque série correspond à des transitions électroniques spécifiques vers des niveaux d'énergie particuliers de l'atome d'hydrogène. L'observation et l'analyse des séries spectrales de l'atome d'hydrogène ont joué un rôle fondamental dans le développement de la théorie quantique et de notre compréhension de la structure atomique.

Le diagramme ci-dessous illustre les différentes séries de raies d'émission spectrales de l'atome d'hydrogène (Figure 12).

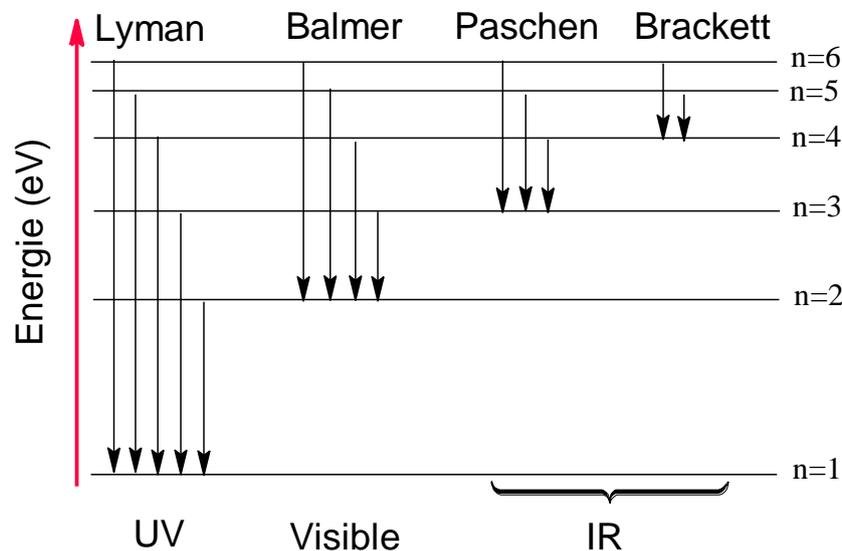


Figure 12: Les quatre séries spectrales de l'atome d'hydrogène

Chaque série spectrale de l'atome d'hydrogène est délimitée par deux raies spécifiques : la première raie et la raie limite. Par exemple, prenons la série de Lyman :

- La première raie de la série de Lyman correspond à la transition entre les niveaux d'énergie $n_2 = 2$ et $n_1 = 1$ de l'atome d'hydrogène.
- La raie limite de la série de Lyman est atteinte lorsque la transition se produit entre le niveau $n_2 = \infty$ et un niveau d'énergie le plus bas, représenté par $n_1 = 1$.
- Ainsi, la série de Lyman s'étend de la première raie (transition entre $n_2 = 2$ et $n_1 = 1$) jusqu'à la raie limite (transition entre $n_2 = \infty$ et $n_1 = 1$) et comprend toutes les transitions électroniques entre ces niveaux d'énergie spécifiques.

- De manière similaire, chaque série spectrale de l'atome d'hydrogène a une première raie correspondant à une transition spécifique entre deux niveaux d'énergie différentes ($n+1$ vers n), et une raie limite où la transition se produit entre un niveau d'énergie extrêmement élevé ($n_2 = \infty$) et le niveau de départ n et. Ces raies délimitent les séries et définissent les régions du spectre où les transitions électroniques de l'atome d'hydrogène se produisent.

Remarques:

- ✓ L'énergie totale de l'électron est constamment négative.
- ✓ Une transition électronique se produit lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre.
- ✓ Une série spectrale se produit lorsque les raies d'émission arrivent sur le même niveau d'énergie.
- ✓ La transition de l'électron vers un niveau d'énergie extrêmement élevé ($n_2 = \infty$) implique l'arrachement complet de l'électron de l'atome.
- ✓ Lorsque l'électron se déplace vers l'infini, il acquiert une quantité d'énergie appelée "énergie d'ionisation", qui peut être calculée en utilisant la relation suivante : $\Delta E = E_\infty - E_1 = 13,6 \text{ eV}$ (où E_1 représente l'énergie de l'électron à l'état fondamental).

III.2.5. Calculs dans le cas des hydrogénoïdes

Un ion hydrogénoïde est formé d'un seul électron et d'un noyau contenant Z protons, ce qui signifie que son noyau est Z fois plus chargé que celui de l'hydrogène. L'équilibre des forces entre la force d'attraction exercée par le noyau sur l'électron et la force centrifuge est régi par la loi :

$$\|\vec{F}_c\| = \|\vec{F}_a\| \Rightarrow \frac{mv^2}{r} = \frac{KZe^2}{r^2} \quad (18)$$

Il en résulte donc pour les ions hydrogénoïdes :

- $r_n ({}_Z\text{X}^{(z-1)+}) = n^2 h^2 / (4\pi^2 k Z e^2 m) = n^2 a_0 / Z = r_n(\text{H}) / Z$
- $v_n ({}_Z\text{X}^{(z-1)+}) = 2\pi k Z e^2 / (nh) = v_0 Z/n = Z \cdot v_n(\text{H})$ avec $v_0 = 2,18 \cdot 10^6 \text{ m/s}$
- $E_n ({}_Z\text{X}^{(z-1)+}) = -2 \pi^2 m k^2 Z^2 e^4 / (n^2 h^2) = -E_H Z^2 / n^2 = Z^2 \cdot E_n(\text{H})$
- $1/\lambda ({}_Z\text{X}^{(z-1)+}) = [2 \pi^2 m k^2 Z^2 e^4 / h^3 c] [(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]$ avec $n_1 < n_2$
- $\bar{\nu} ({}_Z\text{X}^{(z-1)+}) = 1/\lambda ({}_Z\text{X}^{(z-1)+}) = Z^2 R_H [(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]$

Exemple: atome de lithium Li ($Z=3$), et donc l'ion hydrogénoïde est ${}_3\text{Li}^{2+}$

$$r_1({}_3\text{Li}^{2+}) = r_1(\text{H})/3 = 0,53/3 = 0,167\text{Å}, v_1 = 2,18 \cdot 10^6 \cdot 3 = 6,54 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

$$E_1({}_3\text{Li}^{2+}) = Z^2 E_1(\text{H}) = 9 \cdot (-13,6) = -122,4 \text{ eV}$$

Exercice d'application

- 1) Calculer l'énergie du niveau fondamental et du premier état excité de l'atome d'hydrogène.
- 2) Calculer la variation d'énergie correspondant à la transition du niveau fondamental au premier état excité.
- 3) Calculer la longueur d'onde de cette transition.
- 4) Calculer les rayons de l'état fondamental et celui du premier état excité de l'atome d'hydrogène.
- 5) Calculer la vitesse de l'électron sur les deux orbites précédentes.
- 6) Reprenez les mêmes questions pour l'hydrogénoïde ${}_2\text{He}^+$

Réponse:

$$1) E_n = -\frac{E_H}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} (\text{eV}) \Rightarrow E_1 = -\frac{13,6}{1^2} = -13,6 \text{ eV}$$

$$E_2 = -\frac{13,6}{2^2} = -3,4 \text{ eV}$$

$$2) \Delta E_{1 \rightarrow 2} = E_{\text{finale}} - E_{\text{initiale}} = -\frac{13,6}{n_2^2} - \left(-\frac{13,6}{n_1^2}\right)$$

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = -\frac{13,6}{2^2} - \left(-\frac{13,6}{1^2}\right) = 10,2 \text{ eV} > 0: \text{ il s'agit d'une énergie absorbée}$$

$$3) \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \text{ avec } n_1 < n_2$$

$$\frac{1}{\lambda} = 1,09738 \cdot 10^7 \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right]$$

$$\lambda = 121,5 \text{ nm}$$

$$4) r_n = n^2 a_0 \Rightarrow r_1 = 1^2 \cdot 0,53 = 0,53 \text{Å} \text{ et } r_2 = 2^2 \cdot 0,53 = 2,12 \text{Å}$$

$$5) V_n = \frac{2 \pi k e^2}{nh} = \frac{V_0}{n} \text{ avec } V_0 = \frac{2 \pi k e^2}{h} = 2,18 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

$$V_1 = \frac{V_0}{1} = V_0 = 2,18 \cdot 10^6 \text{ m/s} \text{ et } V_2 = \frac{V_0}{2} = \frac{2,18 \cdot 10^6}{2} = 1,09 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

6)

$E_n = -\frac{13,6 \cdot Z^2}{n^2} (\text{eV})$	$\Delta E = Z^2 13,6 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$	$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$ avec $n_1 < n_2$	$r_n = \frac{n^2 a_0}{Z}$	$V_n = \frac{V_0}{n} Z$
---	--	--	---------------------------	-------------------------

E ₁ = - 54,4 eV E ₂ = -13,6 eV	ΔE= 40,8 eV > 0 Absorption d'énergie	λ=30,37 nm	r ₁ = 0,265 Å ° r ₂ =1,06 Å°	V ₁ =4,36.10 ⁶ m/ s V ₂ =2,18.10 ⁶ m/ s
---	---	------------	---	--

III.2.6. Insuffisances du modèle de Bohr

Le modèle de Bohr est efficace pour décrire les spectres de raies des espèces atomiques à un seul électron, mais il échoue lorsqu'il s'agit des atomes et ions polyélectroniques. De plus, ce modèle ne fournit pas d'explication sur l'origine de la quantification de l'énergie des atomes. En réalité, le modèle de Bohr présume cette quantification sans l'expliquer. En mécanique quantique, l'idée d'une orbite précise de l'électron est remplacée par une zone de probabilité de présence. Par conséquent, la notion d'orbite spécifique de l'électron dans le modèle de Bohr est incorrecte, ce qui conduit à l'introduction du principe d'incertitude.

III.3. Modèle atomique en mécanique ondulatoire

Le modèle atomique de Bohr représente une avancée significative en proposant une localisation précise de l'électron sur des orbites déterminées, autour d'un noyau composé de protons et de neutrons. Les modèles atomiques développés dans le cadre de la mécanique classique (comme ceux de Rutherford et Bohr) ainsi que dans le cadre de la mécanique ondulatoire (comme ceux de De Broglie, Heisenberg et Schrödinger) permettent de décrire le comportement de l'atome le plus simple, l'atome d'hydrogène. Cependant, à partir des années 1930, il est devenu évident que la théorie de Bohr devait céder sa place à une nouvelle théorie basée sur les propriétés ondulatoires de la matière. Il est apparu que le mouvement des électrons n'était pas limité à des orbites bien définies, mais plutôt un mouvement complexe qui pouvait être mieux décrit en associant les propriétés ondulatoires au calcul des probabilités. Ainsi, la notion de localisation précise de l'électron a été remplacée par une notion statistique de probabilité de présence de l'électron.

III.3.1. Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie

Nous avons observé que la lumière peut se comporter à la fois comme une onde et comme une particule, ce qui est connu sous le nom de dualité onde-particule de la lumière. Lorsque la lumière se propage à travers un prisme, elle se disperse en un spectre, mettant en évidence sa nature ondulatoire. D'autre part, l'effet photoélectrique démontre la nature corpusculaire de la lumière. Sur la base de cette observation, Louis de Broglie a émis un postulat généralisant la

relation :

$$\lambda = \frac{h}{mc} \quad (3)$$

"A toute particule de masse m qui se déplace à une vitesse v on peut associer un phénomène ondulatoire (une onde) de longueur d'onde λ telle que:

$$\lambda = h / mv \quad (\text{Équation de Broglie : (19)})$$

où le symbole h représente la constante de Planck, v ; vitesse de la particule et m sa masse.

Cette relation traduit en fait le double aspect des particules en mouvement:

- ✓ Aspect corpusculaire
- ✓ Aspect ondulatoire

Exercice d'application:

On veut calculer la longueur d'onde d'un électron qui circule avec une vitesse de 5.10^5 m/s.

Réponse:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,62.10^{-34}}{9.1.10^{-31} .5.10^5} = 1,45.10^{-9} m$$

$$\lambda = 1,45nm.....$$

En utilisant la formule de de Broglie, on peut déduire une des hypothèses de Bohr, qui concerne la quantification du moment cinétique orbital d'un électron. Lorsqu'un électron se déplace à une vitesse v sur une orbite circulaire de rayon r et que cette orbite est stationnaire selon les principes de Bohr, l'onde associée doit être une onde stationnaire. Pour qu'une onde reste confinée sur elle-même sans se propager, il est nécessaire que la circonférence totale de l'orbite corresponde à un nombre entier n exact de longueurs d'onde de l'onde (Figure 13).

$$n \lambda = 2 \pi r \quad (20)$$

Or, d'après de Broglie : $\lambda = h / mv$

$$\text{Donc : } 2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv} \Rightarrow mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

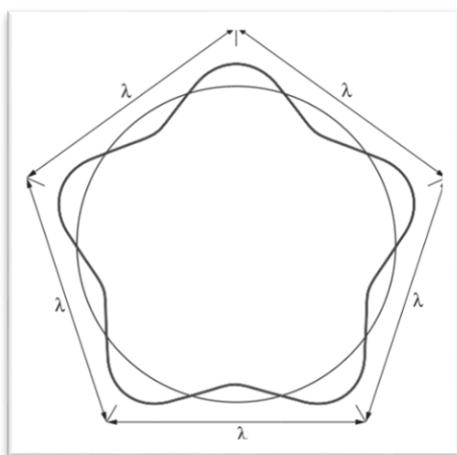


Figure 13 : Onde de De Broglie stationnaire sur une orbite (n = 5).

Le nombre quantique principal n est directement lié au nombre de longueurs d'onde nécessaires pour parcourir la circonférence complète de cette orbite. Cela signifie que n indique combien

de fois l'onde oscille autour de l'orbite. En d'autres termes, lorsque n augmente, le nombre de "vagues" de l'onde de De Broglie autour de l'orbite augmente également. De plus, le nombre de nœuds dans cette onde de De Broglie est essentiel. Les nœuds sont les points où l'onde de De Broglie s'annule, c'est-à-dire que la probabilité de trouver l'électron à ces endroits est nulle Figure 13 . Ce nombre de nœuds est égal à $2n$.

III.3.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Les avancées de la théorie de De Broglie ont conduit Heisenberg à énoncer le principe suivant:

‘Il est impossible de déterminer avec exactitude et au même moment la quantité de mouvement ‘ $p = mv$ ’ (la vitesse) ainsi que la position d’un corpuscule en mouvement’

Une grande précision sur la position d'une particule entraîne une grande incertitude sur sa quantité de mouvement, et vice versa. Cette affirmation s'applique à toutes les directions de l'espace et peut être exprimée comme suit :

$$\Delta p \times \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \quad ; \Delta p \times \Delta y \geq \frac{h}{2\pi} \quad ; \Delta p \times \Delta z \geq \frac{h}{2\pi} \quad (21)$$

Sachant que $\Delta p = \Delta(mv) = m\Delta v$

Si x est fixée, l'incertitude $\Delta x = 0$ cela implique que $\Delta v \geq \infty$ l'erreur sur la vitesse est énorme

Donc on ne peut pas déterminer au même temps la vitesse et la position d'un corps en mouvement.

Le postulat de De Broglie, tout comme le principe d'incertitude de Heisenberg, n'ont de signification que dans le domaine microscopique, c'est-à-dire à l'échelle des atomes et des électrons.

Exercice d'application:

La vitesse de l'électron sur la deuxième orbite de l'atome d'hydrogène à l'état excité est égale à $1,09 \cdot 10^6$ m/s. En supposant que l'erreur relative sur sa vitesse est connue à 1% près. Calculer l'erreur absolue sur la position de l'électron.

Donnée :

(rayon de la deuxième orbite $n=2$, $r_n = a_0 n^2 = 0,53 \cdot 2^2 = 2,12 \text{ \AA} = 0,212 \text{ nm}$)

Réponse:

$$\Delta p = \Delta(mv) = m\Delta v \Rightarrow m\Delta v \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \Delta x \geq \frac{h}{2\pi m \Delta v}$$

$$\text{or } \frac{\Delta v}{v} = 1 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \Delta v = v \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1,09 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1,09 \cdot 10^4 \text{ m/s}$$

$$\Rightarrow \Delta x \geq \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{2\pi \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 1,09 \cdot 10^4}$$

$$\Rightarrow \Delta x \geq 10,06 \cdot 10^{-9} \text{ m} \Rightarrow \Delta x \geq 10,06 \text{ nm}$$

$$\Delta x \gg x \quad , \text{ avec } x = 0,212 \text{ nm}$$

III.3.3. Equation de Schrödinger (1887-1961) (Prix Nobel de physique en 1933)

L'équation de Schrödinger, développée par le physicien autrichien Erwin Schrödinger, intègre à la fois le comportement corpusculaire de l'électron (en prenant en compte sa masse) et son comportement ondulatoire. Cette équation permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques de ces ondes. Bien qu'elle soit complexe, elle peut être représentée sous la forme suivante :

$$H\Psi = E\Psi \quad (22)$$

Avec

E : énergie totale.

Ψ (en parlant psi) est appelée une fonction d'onde, ou orbitale atomique, caractérise l'état de l'électron.

H : est l'opérateur Hamiltonian, représente un ensemble des opérations mathématiques.

La forme complète de l'équation de Schrödinger en fonction des coordonnées cartésiennes (x,y,z) s'écrit:

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) + \frac{8\pi^2 m(E-V)}{h^2} \Psi(x, y, z) = 0 \quad (23)$$

La forme initiale de l'équation de Schrödinger peut être retrouvée en introduisant un opérateur appelé le Laplacien. Cet opérateur permet de calculer la dérivée seconde par rapport aux trois dimensions de l'espace Δ .

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\Rightarrow \Delta \Psi(x, y, z) + \frac{8\pi^2 m(E-V)}{h^2} \Psi(x, y, z) = 0 \quad (24)$$

La relation (23) est la représentation différentielle de l'équation de Schrodinger. Une autre forme de cette équation peut être obtenue en utilisant un second opérateur, l'hamiltonnien "H".

En développant l'équation (24), on obtient :

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

$$\Delta \Psi(x, y, z) + \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \Psi(x, y, z) - \frac{8\pi^2 mV}{h^2} \Psi(x, y, z) = 0$$

On multiplie les deux membres par $\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \right)$, on obtiendra :

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

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

$$\Rightarrow \left(-\frac{h^2}{8\pi^2m}\Delta + V\right)\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

En posant $H = -\frac{h^2}{8\pi^2m}\Delta + V$, on obtient la forme finale de l'équation de Schrödinger :

$$\Rightarrow H\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z).....(22)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger est une étape cruciale dans la mécanique quantique. Elle nous permet d'obtenir la fonction d'onde, souvent appelée orbitale, qui est une représentation mathématique de la distribution de probabilité de présence d'une particule (comme un électron) dans un système quantique donné. Cette fonction d'onde est généralement dépendante des nombres quantiques n , l et m , notée comme $\psi(n, l, m)$. Chaque combinaison unique de ces nombres quantiques correspond à une fonction d'onde particulière (une solution de l'équation de Schrödinger) pour un électron dans un atome. Chaque fonction d'onde est associée à une valeur propre d'énergie (E), qui représente l'énergie totale de l'électron dans cette orbite spécifique.

- La valeur du carré de la fonction d'onde ψ^2 nous renseignera sur la densité de probabilité de trouver l'électron dans un volume entourant le noyau . Il est possible de définir alors :

- La probabilité de présence dP de l'électron dans une portion de volume dV :
 $dP = \Psi^2 \cdot dV$
- La probabilité de présence P de l'électron dans tout le volume V :

$$P = \int_V \Psi^2 dV$$

- La probabilité de présence de l'électron dans tout l'espace : $\int_{\text{espace}} \Psi^2 dV = 1$.

Dans ce cas on a 100 % de chance de trouver l'électron dans tout l'espace, on dira alors que Ψ est normée. Cette condition est appelée condition de normalisation.

Remarque:

La position de l'électron dans l'espace n'est prédite que de manière statistique, et nous ne pouvons obtenir qu'une probabilité de sa présence dans une région donnée. Les régions où l'électron peut être présent sont déterminées par les orbitales atomiques qu'il occupe.

Le rapport $\frac{dP}{dV} = \psi^2$: représente la densité de probabilité de présence de l'électron en un point considéré ou densité électronique.

III.3.4. Application à une boîte de potentiel linéaire

L'équation de Schrödinger ne permet d'obtenir des solutions physiquement acceptables ψ que pour certaines valeurs d'énergie, appelées valeurs propres d'énergie, et pour lesquelles les fonctions ψ correspondantes sont dites fonctions propres. Cette propriété générale peut être illustrée par un exemple de particule de masse m se déplaçant sur l'axe x , dans un potentiel $E_p(x) = 0$, également appelé puits de potentiel (Figure 14). Dans un puits de potentiel, la particule possède uniquement de l'énergie cinétique E_c .

Ce système est défini comme suit:

$$\begin{array}{lll} E_p(x) = V(x) = 0 & \text{pour} & 0 < x < a \\ E_p(x) = V(x) = \infty & \text{pour} & x \leq 0 \quad \text{et} \quad x \geq a \end{array}$$

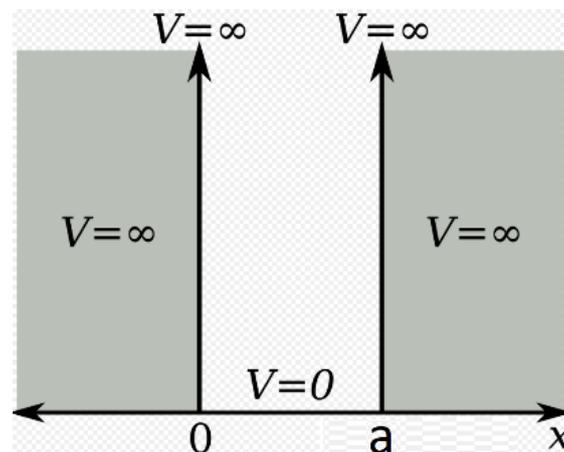


Figure 14: Potentiel d'une particule dans un puits de potentiel

Comme illustré dans la figure ci-dessus, le potentiel présente un mur impénétrable aux positions $x = 0$ et $x = a$. En raison de cette barrière de potentiel infiniment élevée, la particule ne peut pas se trouver en dehors de l'intervalle qui s'étale de $x = 0$ à $x = a$. Sa fonction d'onde doit nécessairement s'annuler lorsque x atteint les limites de l'intervalle. Par conséquent, l'équation de Schrödinger doit être résolue uniquement pour les valeurs de x appartenant à l'intervalle considéré.

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

Sachant que $y=z=0$ et $V=0$

L'équation de Schrödinger devient:
$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0$$

Posons $\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E$, l'équation de Schrödinger sera de la forme différentielle suivante

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \alpha^2 \psi = 0, \text{ la solution générale peut s'écrire :}$$

L'équation différentielle admet comme solution générale $\psi(x) = C_1 \sin(\alpha x) + C_2 \cos(\alpha x)$

avec $\alpha = \frac{\sqrt{8\pi^2 m E}}{h}$

L'imposition de la première condition aux bornes ,

$$\psi(0) = C_1 \sin(0) + C_2 \cos(0) = 0 \text{ implique } C_2 = 0$$

la fonction d'onde se réduit alors à $\psi(x) = C_1 \sin(\alpha x)$

La seconde condition aux bornes, se lit alors $\psi(a) = C_1 \sin(\alpha a) = 0 \Rightarrow \alpha a = n\pi \Rightarrow \alpha = \frac{n\pi}{a}$

avec $n \in \mathbb{N}^*$ Soit $E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad n \in \mathbb{N}^*$

On a trouvé dans les calculs précédents que les fonctions propres de \hat{H} associées aux valeurs propres E_n , sont de la forme $\psi(x) = C_1 \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$

où n est un entier non nul. La constante C_1 dans cette expression est déterminée par

normalisation, c.à.d. en calculant ; $\int_0^a \psi(x)^2 dx = 1 \Rightarrow C_1^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 1$

Sachant que: $\sin^2(k) = \frac{1}{2}(1 - \cos 2(k))$

$$C_1^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = \frac{C_1^2}{2} \int_0^a \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{a}\right) dx = 1$$

$$\frac{C_1^2}{2} \left[[x]_0^a - \frac{a}{2n\pi} \left[\sin \frac{2n\pi x}{a} \right]_0^a \right] = a \frac{C_1^2}{2} = 1$$

$$\Rightarrow |C_1| = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad \text{ces différentes valeurs de } A \text{ correspondent au même état physique. On choisit}$$

donc pour simplifier. $\Rightarrow C_1 = \sqrt{\frac{2}{a}}$

et l'expression finale de la fonction d'onde associée à la valeur propre E_n se lit donc ;

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \text{ cette exemple montre que la résolution de l'équation de Schrödinger}$$

n'admet de solutions physiquement acceptables que pour certaines valeurs discrètes de l'énergie E_n auxquelles correspondent les fonctions propres ψ_n .

Lorsque n varie on obtient un nouvel état stationnaire du système étudié (voir figure 15).

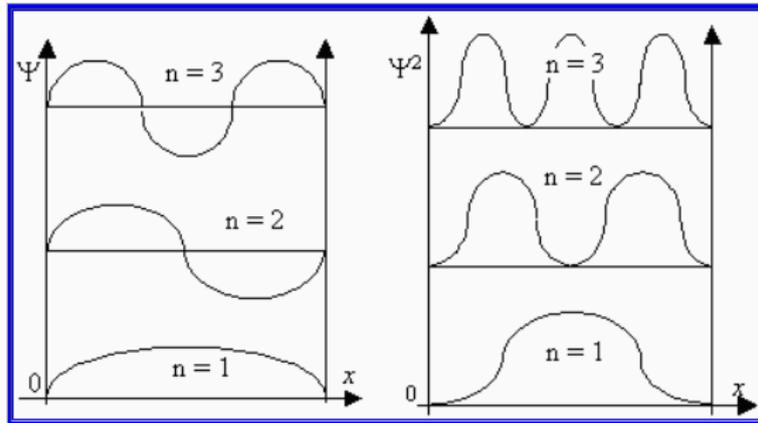


Figure 15: Représentation de ψ et de son carré pour une particule dans une boîte de potentiel linéaire

III.4. L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes en mécanique ondulatoire

III.4.1. Equation de Schrödinger en fonction des coordonnées sphériques

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, il est souvent pratique d'effectuer un changement de système de coordonnées, passant des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques. Ce changement d'axe permet une description plus appropriée des systèmes atomiques et moléculaires, en particulier lorsque la symétrie sphérique est présente.

Les coordonnées cartésiennes, qui comprennent les axes x , y et z , sont remplacées par les coordonnées sphériques, qui sont définies par un rayon r , un angle azimutal θ et un angle polaire φ . Le rayon r représente la distance radiale depuis l'origine jusqu'au point d'intérêt, l'angle θ mesure la direction par rapport à un axe de référence, généralement l'axe z , et l'angle φ donne l'orientation par rapport à l'axe x . En utilisant les coordonnées sphériques, l'équation de Schrödinger peut être réécrite en termes de ces nouvelles variables. Cette formulation sphérique permet de séparer les variables radiales et angulaires, ce qui simplifie considérablement la résolution de l'équation. La partie radiale de l'équation dépendra uniquement du rayon r , tandis que la partie angulaire dépendra des angles θ et φ . En résumé, le passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques est un outil mathématique utilisé pour résoudre

l'équation de Schrödinger. Ce changement de système de coordonnées permet une description plus adaptée des systèmes atomiques et moléculaires en exploitant la symétrie sphérique.

Il convient de noter que les relations de transformation entre les coordonnées cartésiennes et sphériques sont les suivantes :

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi \quad \text{avec} \quad \varphi \in [0, 2\pi] \quad \text{et} \quad \theta \in [0, \pi]$$

$$z = r \cos \theta$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$$

Ces relations permettent de passer facilement d'un système de coordonnées à l'autre et d'effectuer des calculs dans les coordonnées sphériques, ce qui peut simplifier l'analyse de problèmes physiques présentant une symétrie sphérique (Figure 16).

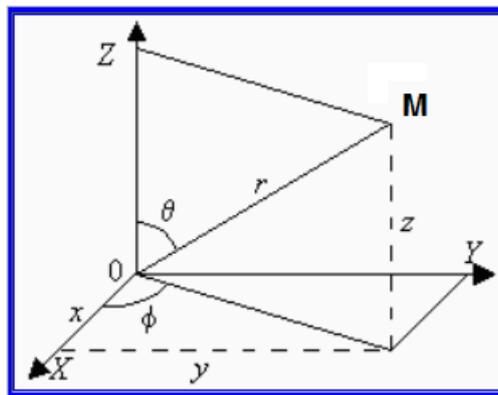


Figure 16: Relation entre coordonnées cartésiennes et sphériques

Au point **O** se situe le noyau et au point **M** se localise l'électron.

En coordonnées sphériques les solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène s'écrit sous la forme :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$$

- L'équation de Schrödinger sépare les variables spatiales et angulaires pour décrire les orbitales atomiques de manière plus précise. La partie radiale de l'équation, notée $R(r)$, est une fonction dépendante uniquement de la distance radiale r à partir du noyau atomique. Elle décrit la distribution de probabilité de trouver l'électron à différentes

distances du noyau et donne donc des informations sur la taille de l'orbitale et la densité électronique.

- La partie angulaire de l'équation, notée $Y(\theta, \varphi)$, est une fonction dépendante des angles θ et φ . Elle décrit la distribution de probabilité de trouver l'électron dans différentes directions autour du noyau. Elle donne donc des informations sur la forme de l'espace où l'électron peut évoluer, ce qui correspond à la forme de l'orbitale atomique.
- Ainsi, $R(r)$ et $Y(\theta, \varphi)$ sont les parties radiale et angulaire de l'équation de Schrödinger, respectivement, et elles nous fournissent des informations essentielles sur l'espace et la forme où les électrons peuvent se trouver dans un atome.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)_{n,l} Y(\theta, \varphi)_{l,m}$$

taille de l'orbitale ↗
↖ forme de l'orbitale

Une orbitale atomique est une fonction mathématique qui décrit le comportement ondulatoire d'un électron dans un atome. Chaque orbitale atomique est caractérisée par un ensemble de nombres quantiques qui déterminent ses propriétés énergétiques et sa forme.

Par exemple, une orbitale atomique 1s est définie par les nombres quantiques $n = 1$, $l = 0$ et $m = 0$. L'orbitale 1s (ou $\psi_{1,0,0}$) est la plus proche du noyau atomique et a une forme sphérique. Elle décrit la probabilité de trouver un électron dans une région spécifique autour du noyau atomique. Les orbitales atomiques sont essentielles pour comprendre la structure électronique des atomes et les propriétés chimiques des éléments. Elles décrivent la répartition des électrons dans différents niveaux d'énergie et influencent la façon dont les atomes se lient les uns aux autres pour former des molécules.

La forme particulière de l'équation de Schrödinger en fonction des coordonnées sphériques est la suivante:

$$\Delta\psi(r, \theta, \varphi) + \frac{8\pi^2m(E - V)}{h^2}\psi(r, \theta, \varphi) = 0$$

Or pour l'électron de l'hydrogène $E_p = V = -\frac{Ke^2}{r}$

$$\Rightarrow \Delta\Psi(r, \theta, \varphi) + \frac{8\pi^2m\left(E + \frac{Ke^2}{r}\right)}{h^2}\Psi(r, \theta, \varphi) = 0$$

et pour les hydrogénoïdes s'écrit:

$$\Rightarrow \Delta\Psi(r, \theta, \varphi) + \frac{8\pi^2 m \left(E + \frac{KZe^2}{r} \right)}{h^2} \Psi(r, \theta, \varphi) = 0$$

Voici le tableau 2 présentant les expressions mathématiques des fonctions d'ondes pour les premières orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène, en utilisant la notation conventionnelle. La résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons doit recourir à des approximations à cause des interactions qui interviennent entre électron-électron et qui s'ajoutent également aux interactions électrons-noyaux.

Tableau 2: les expressions mathématiques des fonctions d'ondes relatives à l'hydrogène

Orbitale	Notation	Fonction d'onde
1s	$\Psi_{(1,0,0)}$	$\Psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$
2s	$\Psi_{(2,0,0)}$	$\Psi_{2s}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$
2p _x	$\Psi_{(2,1,0)}$	$\Psi_{2p_x}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta \cos \varphi$
2p _y	$\Psi_{(2,1,1)}$	$\Psi_{2p_y}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta \sin \varphi$
2p _z	$\Psi_{(1,1,-1)}$	$\Psi_{2p_z}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta$

*avec, r: distance électron-noyau et a₀: rayon de Bohr (0,53Å)

Prenant l'exemple de l'orbitale 1s désignée par la fonction d'onde ψ_{1s} est à symétrie sphérique puisqu'elle ne dépend que de r, et non de θ et φ . Il n'y a qu'une seule orbitale sur le niveau fondamental. D'une façon générale, les orbitales ns (c'est-à-dire l = 0) sont toutes à symétrie sphérique.

Dans le cas d'une orbitale 1s, dont sa fonction mathématique est citée dans le tableau 4, peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = R(r).Y(\theta, \varphi) = 2 \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

avec $R(r) = 2 \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$

On peut représenter la partie radiale seule, qui ne dépend que de la distance r (Figure 17).

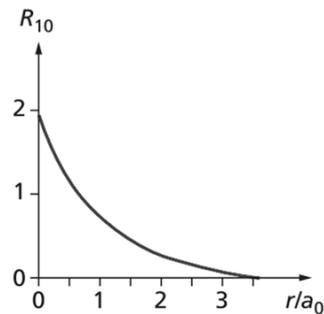


Figure 17: Partie radiale $R(r)$ de l'électron dans l'atome d'hydrogène pour $n = 1$.

De même pour les orbitales 2s et 3s, ces deux orbitales sont aussi à symétrie sphérique (Figure 18).

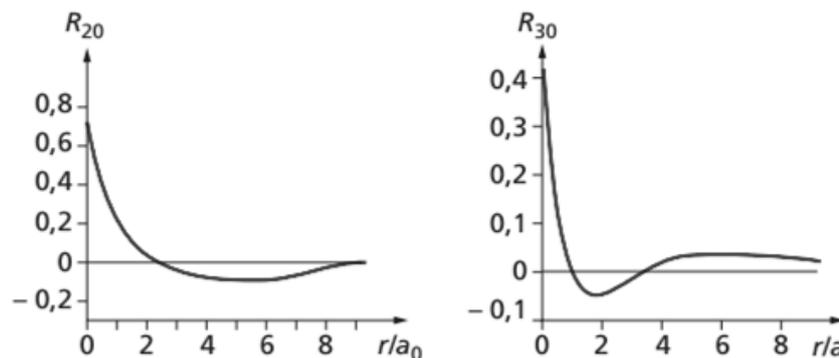


Figure 18: Partie radiale $R(r)$ de l'électron dans l'atome d'hydrogène pour les orbitales 2s et 3s.

Les points où $R(r)$ s'annule (et change de signe) sont les nœuds radiaux. Par exemple, pour l'orbitale 2s (R_{20}), ce nœud est à $r = 2a_0$.

D'une façon générale, la probabilité de présence de l'électron dans un volume quelconque V est écrite sous la forme :

$$\int_V (\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi))^2 dV = \int_V (\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi))^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

Dans le cas des orbitales s, qui sont à symétrie sphérique, la densité électronique radiale n'est fonction que de r :

$$\int_V (\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi))^2 dV = [\Psi_{ns}(r)]^2 r^2 dr \int_{\theta,\varphi} \sin\theta d\theta d\varphi = [\Psi_{ns}(r)]^2 r^2 dr 4\pi$$

$4\pi r^2 dr$ n'est autre que le volume de la couche sphérique.

Pour $n = 1$, la densité radiale $[\Psi_{1s}(r)]^2 4\pi r^2 dr$ a un seul maximum en $r = a_0$. Par contre pour $[\Psi_{2s}(r)]^2 4\pi r^2 dr$ et $[\Psi_{3s}(r)]^2 4\pi r^2 dr$ a deux et trois maxima, respectivement (Figure 19).

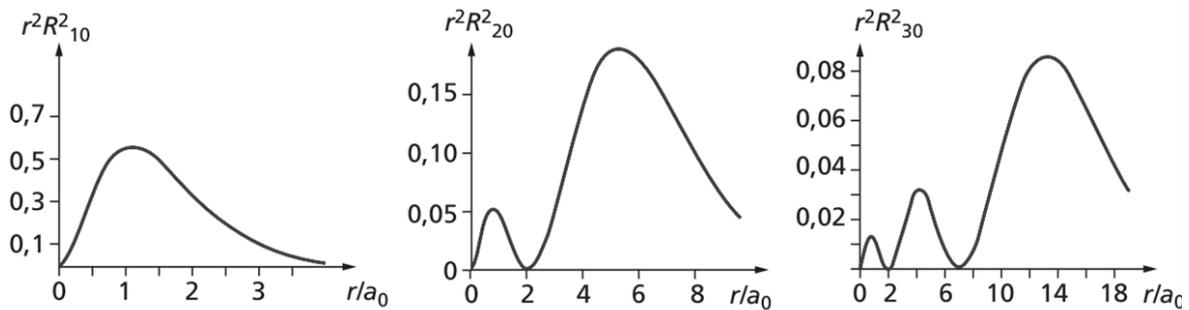


Figure 19: Densité électronique radiale des orbitales 1s,2s et 3s de l'électron dans l'atome d'hydrogène

Dans le cas des orbitales de type p et d, la densité radiale en fonction du r est donnée sur la figure 20.

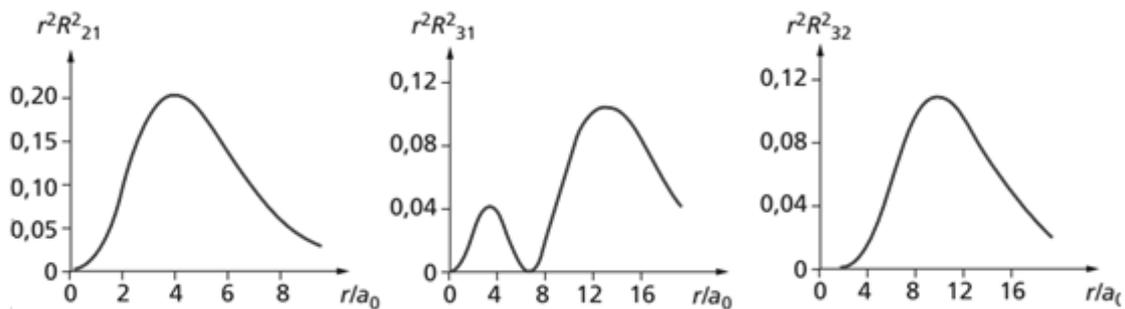


Figure 20: Densité électronique radiale des orbitales 2p ,3p et 3d de l'électron dans l'atome d'hydrogène

III.4.2. Les nombres quantiques

L'équation de Schrödinger nécessite l'utilisation des nombres quantiques (n, l, m) pour spécifier complètement une fonction d'onde électronique dans un atome. Ces nombres quantiques décrivent les propriétés quantiques de l'électron et déterminent la configuration électronique et le comportement spatial de l'électron.

Le nombre quantique principal (n) indique la couche électronique dans laquelle l'électron se trouve. Les valeurs de n sont des entiers positifs (1, 2, 3, ...) qui correspondent aux différentes couches électroniques autour du noyau de l'atome. La valeur de n est également liée à l'énergie de l'électron. Plus la valeur de n est élevée, plus l'énergie de l'électron est élevée dans cette couche. De plus, le nombre quantique principal affecte la distance moyenne entre l'électron et le noyau. À mesure que la valeur de n augmente, la distance moyenne entre l'électron et le noyau augmente également, ce qui signifie que l'électron est en moyenne plus éloigné du noyau dans les couches électroniques supérieures. Ainsi, le nombre quantique principal (n) joue un rôle clé dans la détermination de la structure électronique et des propriétés des atomes, en définissant les différentes couches électroniques (Tableau 3) et leurs caractéristiques énergétiques et spatiales. Voici le tableau des couches électroniques et de leurs nombres quantiques principaux correspondants (Tableau 3):

Tableau 3: Les couches électroniques et leurs nombres quantiques principaux

Couche électronique	Nombre quantique principal (n)
Couche K	1
Couche L	2
Couche M	3
Couche N	4
Couche O	5
Couche P	6
Couche Q	7

Le nombre quantique secondaire (ℓ), également appelé nombre quantique orbital ou nombre quantique azimutal, spécifie la sous-couche électronique et la forme de l'orbital. Il peut prendre des valeurs allant de 0 à ($n-1$) ($n-1 \geq \ell \geq 0$) et correspond à différentes formes orbitales, telles que s, p, d, f, etc (Voir tableau 4).

Le troisième nombre quantique, m , est connu sous le nom de **nombre quantique magnétique**. Il fait partie des nombres quantiques utilisés pour décrire les orbitales électroniques dans un atome. Le nombre quantique magnétique, m , décrit l'orientation de l'orbital électronique dans l'espace par rapport à un champ magnétique appliqué. Sa valeur dépend du nombre quantique orbital, ℓ . La plage de valeurs autorisées pour m est donnée par : $-\ell \leq m \leq +\ell$.

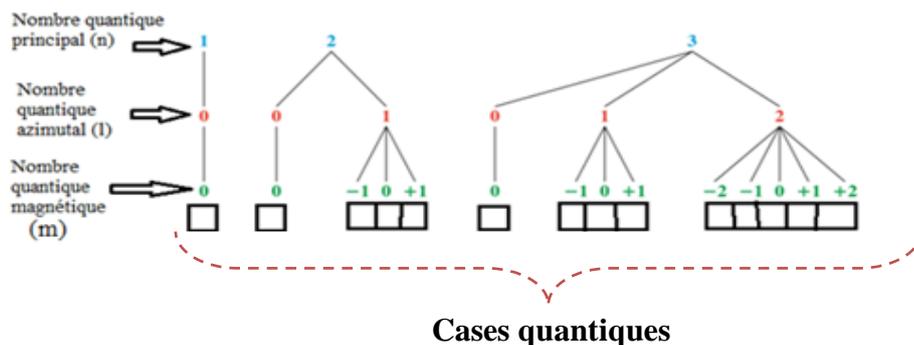
Tableau 4: Correspondance entre les trois nombres quantiques

n	ℓ	m	Sous couche	Nombre d'orbitales	Nombre d'électrons dans la sous couche	Nombre total d'électrons	Couche
1	0	0	1s	1	2	2	K
2	0	0	2s	1	2		
2	1	1,0,-1	2p	3	6	8	L
3	0	0	3s	1	2		
3	1	1,0,-1	3p	3	6		
3	2	2,1,0,-1,-2	3d	5	10	18	M
4	0	0	4s	1	2		
4	1	1,0,-1	4p	3	6		
4	2	2,1,0,-1,-2	4d	5	10	32	N
4	3	3,2,1,0,-1,-2,-3	4f	7	14		

Remarques:

- Les solutions de l'équation de Schrödinger, représentées par les fonctions d'ondes $\psi_{n,l,m}$, sont connues sous le nom d'orbitales atomiques;
- Les orbitales ayant le même nombre quantique principal (n) sont appelées couches électroniques;
- Les orbitales ayant le même nombre quantique azimutal (ℓ) sont appelées sous-couches;
- Une couche électronique est formée de n sous couches ;
- Une sous couche contient $(2\ell + 1)$ orbitales ou cases quantiques ;
- Une couche n contient n^2 orbitales atomiques.
- Une orbitale atomique ou case quantique est symbolisée graphiquement par un rectangle
- On représentera un nombre de rectangles égal au nombre de valeurs possibles de m.

Exemple :



III.4.3. Notion d'orbitales atomiques (O.A)

Une orbitale atomique définie à la fois un niveau d'énergie et son carré représente la densité électronique, c'est-à-dire la probabilité de trouver un électron à un certain endroit de l'espace autour du noyau atomique. Le carré de l'orbitale atomique donne une indication de la répartition de la charge électronique dans l'atome. En d'autres termes, à l'aide de ces orbitales atomiques décrites par des fonctions mathématiques, il est possible de déterminer l'emplacement le plus probable d'un électron dans un atome. Les orbitales atomiques fournissent des informations sur la distribution de la densité électronique autour du noyau atomique. En utilisant des calculs et des modèles mathématiques, on peut déterminer les régions de l'espace où la probabilité de trouver un électron est plus élevée. Ainsi, les orbitales atomiques permettent de représenter graphiquement l'emplacement probable d'un électron dans un atome, en tenant compte des principes de la mécanique quantique. Une orbitale atomique n'est pas équivalente à l'orbite de Bohr. L'orbite de Bohr était un modèle simplifié de l'atome proposé par Niels Bohr dans lequel les électrons orbitent autour du noyau sur des trajectoires circulaires définies.

- Il existe plusieurs types d'orbitales atomiques, mais les quatre orbitales les plus importantes en chimie sont les orbitales s, p, d et f. Chacune de ces orbitales a une forme et une orientation spécifiques. Chaque orbitale est associée à un niveau d'énergie particulier, ce qui détermine son énergie relative par rapport aux autres orbitales. On peut identifier chaque orbitale par un numéro correspondant au niveau d'énergie auquel elle est associée.

III.4.4. Représentation des orbitales atomiques de type s , p et d

La représentation des orbitales atomiques de type s, p et d par des formes géométriques à trois dimensions est effectuée à l'aide de la partie angulaire de la fonction d'onde. Cette partie angulaire permet de visualiser les orbitales atomiques en indiquant les régions de l'espace où la probabilité de trouver un électron est la plus élevée. Voici plus d'informations sur ces représentations :

Orbitale s :

Les orbitales s ont un nombre quantique secondaire $\ell = 0$ et un nombre quantique magnétique $m = 0$. Elles sont de symétrie sphérique, ce qui signifie que la probabilité de trouver l'électron est la même dans toutes les directions autour du noyau (Figure 21). Le rayon de la sphère définissant l'orbital s dépend du nombre quantique principal n et augmente avec sa valeur.

Orbitale p :

Pour $l = 1$, les valeurs possibles pour le nombre quantique magnétique m sont -1, 0 ou 1, ce qui correspond à 3 orbitales p distinctes. On les désigne généralement comme orbitales p_x , p_y et p_z . Bien que ces orbitales aient la même forme, elles sont allongées le long des trois axes

perpendiculaires entre eux. Chaque orbitale p possède un plan nodal, à travers lequel la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce plan passe par le noyau de l'atome (Figure 21).

Orbitale d :

Les orbitales de type d sont associées à un nombre quantique orbital $l = 2$, ce qui correspond aux nombres quantiques magnétiques $m = -2, -1, 0, 1, 2$. Elles ont cinq orbitales distinctes, désignées par les symboles d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} . Ces orbitales d ont des formes plus complexes et des orientations spécifiques dans l'espace (Figure 21).

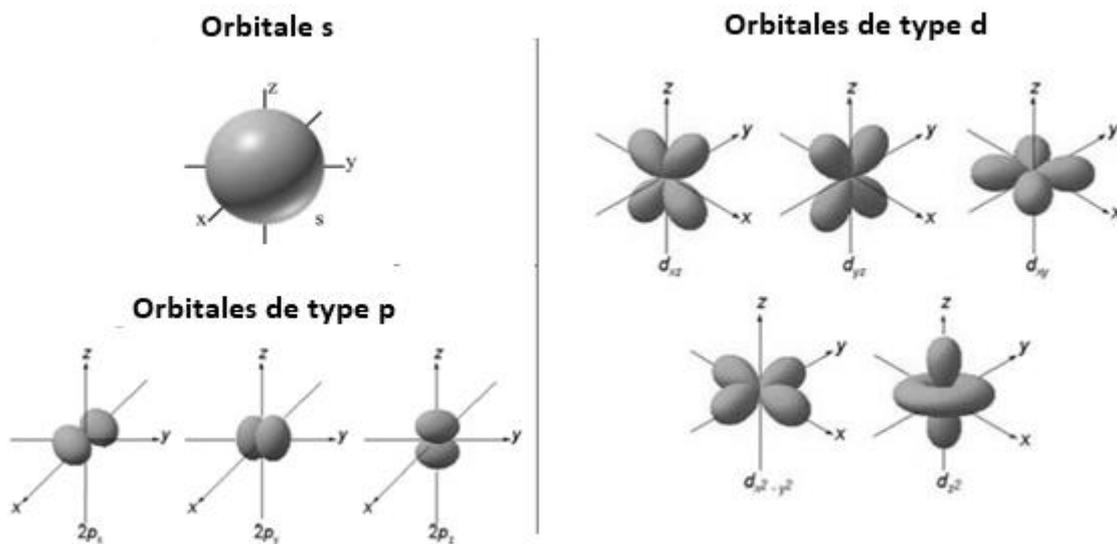


Figure 21: Schéma des orbitales : s, p et d

Une couche électronique dans un atome peut contenir plusieurs orbitales atomiques. Pour comprendre cela, prenons l'exemple de la couche électronique $n = 2$. Cette couche, souvent désignée comme la deuxième couche électronique, possède plusieurs sous-couches, chacune contenant des orbitales atomiques. Dans ce cas, la couche $n = 2$ est formée de deux sous-couches : la sous-couche 2s et la sous-couche 2p (Figure 22).

Sous-couche 2s : La sous-couche 2s est la première à être remplie. Elle contient une unique orbitale s (sphérique). Cette orbitale est souvent désignée sous la forme 2s. Les électrons dans cette orbitale ont des nombres quantiques $n = 2$, $l = 0$ (car il s'agit d'une orbitale de type s), et $m = 0$.

Sous-couche 2p : La sous-couche 2p contient trois orbitales atomiques distinctes, désignées généralement sous les noms $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. Ces orbitales p sont orientées dans les trois directions de l'espace (x, y et z) (Figure 22). Les électrons dans ces orbitales ont les mêmes nombres quantiques $n = 2$ (car ils appartiennent à la couche $n = 2$), $l = 1$ (car ce sont des orbitales

de type p), mais ils ont des valeurs différentes pour le nombre quantique magnétique m , qui détermine l'orientation.

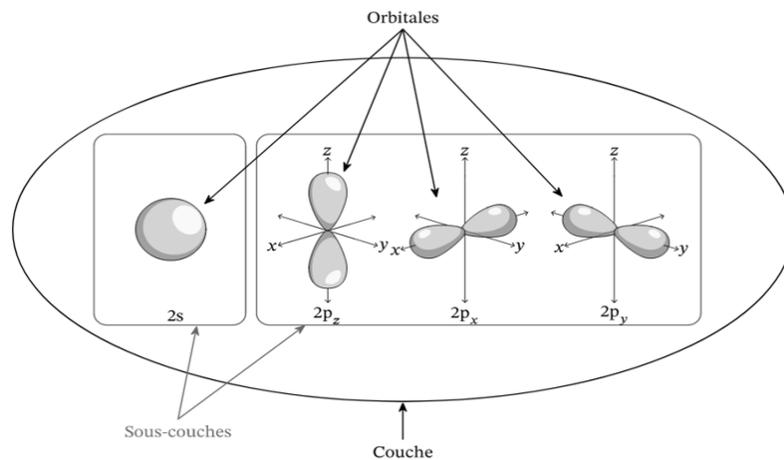


Figure 22: Schéma explicatif d'une couche formée des orbitales s et p

III. 5. Généralisation aux atomes polyélectroniques

III. 5.1. Approximation hydrogénoïde de J.C Slater

La mécanique quantique permet de décrire de manière assez précise l'atome d'hydrogène et d'expliquer son spectre. Cependant, à mesure que le nombre d'électrons augmente autour du noyau, la généralisation et la résolution de l'équation de Schrödinger deviennent rapidement complexes. Il est possible de tirer quelques informations de la théorie en utilisant des approximations qui simplifient les calculs, mais il y a des limites à ce que l'on peut obtenir.

L'équation de Schrödinger ne peut être résolue que pour les atomes comportant un seul électron. Pour les atomes contenant N électrons, il est nécessaire de prendre en compte à la fois la force d'attraction entre l'électron et le noyau, ainsi que la force de répulsion entre les électrons eux-mêmes. Une méthode d'approximation couramment utilisée, telle que la méthode de J.C. Slater, consiste à isoler l'électron étudié des autres électrons de l'atome. Ces électrons ont un effet d'écran qui réduit la charge effective ressentie par l'électron étudié. Cette nouvelle charge calculée est appelée charge nucléaire effective.

Ces approximations permettent de simplifier les calculs et de mieux comprendre le comportement des atomes multielectroniques, mais il est important de noter que ce sont des approximations et que la réalité peut être plus complexe.

Le quatrième nombre quantique est le nombre quantique de spin (m_s). Il décrit le comportement de rotation intrinsèque de l'électron sur lui-même, ce qui engendre un champ magnétique. Le nombre quantique de spin peut prendre deux valeurs distinctes : $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ (**Représentation** : \uparrow ou \downarrow), qui représentent respectivement les deux orientations de spin

possibles de l'électron (voir Figure ci-après). Le spin de l'électron a une importance fondamentale en physique quantique et en chimie, car il intervient dans les interactions magnétiques et dans le remplissage des orbitales électroniques.

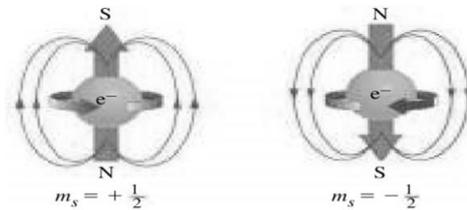


Figure 23: Représentation du spin des électrons

Les électrons d'une orbitale atomique ns^2 par exemple sont caractérisés par les nombres quantiques suivants:

Pour le 1^{ier} électron (à gauche) $n, l=0, m=0$ et $m_s = +1/2$ }
 Pour le 2^{ème} électron (à droite) $n, l=0, m=0$ et $m_s = -1/2$ } $\left[\begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \right]_{ns^2}$

L'électron d'une orbitale atomique ns^1 est représenté par : $n, l=0, m=0$ et $m_s = +1/2$ **ou** $-1/2$

III. 6. Configuration électronique des atomes

La configuration électronique d'un atome correspond à la façon dont les électrons sont répartis dans ses différentes couches, sous-couches et orbitales atomiques. Chaque atome possède un nombre spécifique d'électrons, noté Z , qui correspond à son numéro atomique. Dans un atome, la configuration électronique obéit à une loi selon laquelle le système adopte spontanément l'état de plus basse énergie possible. Cette règle est connue sous le nom de "principe d'énergie minimale" ou "principe de remplissage des orbitales". Selon ce principe, les électrons occupent les différentes orbitales atomiques de manière à minimiser l'énergie totale du système. Les électrons tendent à se répartir dans les orbitales de plus basse énergie disponible avant de remplir les orbitales de plus haute énergie. La répartition des électrons dans un atome est basée sur les principes suivants:

III. 6.1. Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome, selon le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas avoir les quatre nombres quantiques identiques. Si les nombres quantiques n, l et m sont les mêmes pour deux électrons, alors les valeurs du nombre quantique de spin, m_s , doivent être différentes. En d'autres termes, une orbitale atomique ne peut contenir que deux électrons au maximum, et ces deux électrons doivent avoir des spins opposés. Cela signifie que si un électron occupe une orbitale avec un spin $m_s = +1/2$, l'autre électron occupera la même orbitale avec un spin

$m_s = -1/2$. Cette restriction est due au principe fondamental de la mécanique quantique qui garantit la stabilité et l'ordre des arrangements électroniques dans les atomes.

Exemple:

L'atome d'hydrogène ${}^1\text{H}$: possède un seul électron dans une orbitale 1s: on écrit :



L'atome d'hélium ${}^2\text{He}$. possède deux électrons dans une orbitale 1s: on écrit:



III. 6.2. Principe de stabilité énergétique et règle de Klechkowski

Les niveaux d'énergie sont occupés selon une énergie croissante, qui dépend généralement de la somme des nombres quantiques n et l . Lorsque deux orbitales atomiques ont la même somme $(n + l)$, l'orbitale atomique avec la valeur de n la plus petite a une énergie plus basse. L'ordre de remplissage des orbitales atomiques est déterminé par le diagramme de Klechkowski, qui est représenté ci-dessous (Figure 24). Ce diagramme indique la séquence dans laquelle les orbitales sont remplies, en respectant les règles de remplissage des électrons et en tenant compte du nombre Z de chaque élément du tableau périodique.

L'ordre de remplissage des orbitales atomiques est comme suit:

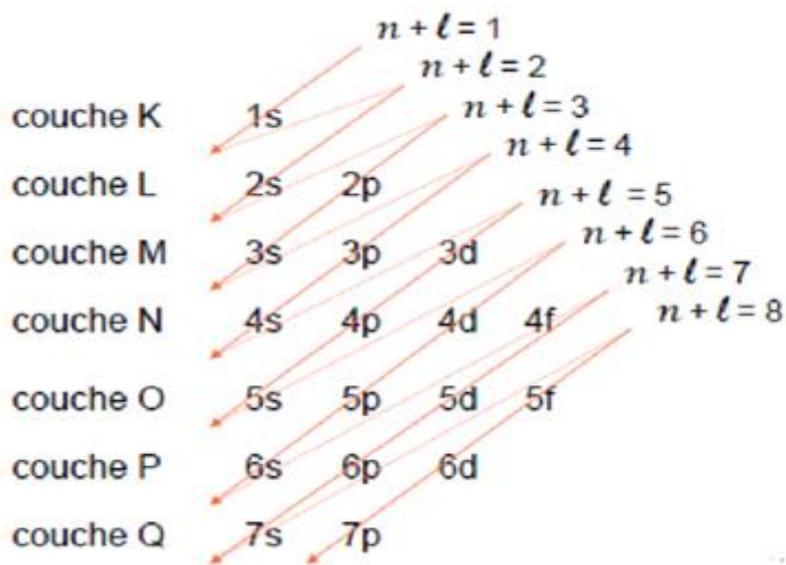


Figure 24: Diagramme de Klechkowski

III. 6.3. Règle de HUND

Dans une même sous-couche, les électrons ont tendance à remplir le maximum de cases quantiques avec des spins parallèles. En d'autres termes, pour atteindre un état d'énergie minimale, une sous-couche doit contenir le nombre maximal d'électrons célibataires.

Exemple:



et non



Lorsque nous examinons une orbitale p qui a la capacité de contenir 3 électrons, la configuration électronique la plus stable se conforme au principe d'exclusion de Pauli ainsi qu'à la règle de Hund. Plus précisément, cela signifie que chaque orbitale atomique composant la sous-couche p (à savoir p_x , p_y et p_z) doit être occupée par un unique électron. De plus, ces trois électrons doivent avoir des spins parallèles, c'est-à-dire qu'ils doivent tous être orientés dans la même direction (spin up). Cette répartition des électrons est essentielle pour garantir la stabilité de l'atome, minimisant ainsi les répulsions électroniques.

III. 6.4. Exceptions aux règles de remplissage

✓ Une sous-couche d à moitié remplie est caractérisée par un état de grande stabilité.

L'exemple du chrome (${}_{24}\text{Cr}$) illustre une configuration électronique particulière. Sa configuration électronique correcte est $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ et non $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$, ce qui permet d'avoir les sous couches 3d et 4s à demi-pleine.

✓ Une sous-couche d totalement remplie présente un état de grande stabilité. Un exemple illustrant cela est le cuivre (${}_{29}\text{Cu}$) avec une configuration électronique de $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$. Contrairement à ce que l'on pourrait s'attendre ($[\text{Ar}] 4s^2 3d^9$), le cuivre ne suit pas la configuration électronique typique où la sous-couche 4s est remplie avant la sous-couche 3d. Au lieu de cela, un électron est "promu" de la sous-couche 4s à la sous-couche 3d, donnant ainsi une sous-couche 3d pleine (10 électrons) et une sous-couche 4s à demi-pleine (un électron). Cette configuration particulière contribue à la stabilité du cuivre et à ses propriétés chimiques uniques.

Généralement, les exceptions aux configurations électroniques se produisent lorsque celles-ci sont de types particuliers :



La distribution spatiale des électrons dans une sous-couche, qu'elle soit remplie ou à moitié remplie, conduit à une configuration électronique plus stable.

III. 6.5. Structures électroniques des gaz rares

Les gaz nobles, également connus sous le nom de gaz rares, appartiennent à une famille d'éléments qui sont généralement peu réactifs en raison de leur couche de valence complète ($ns^2 np^6$). Ils se trouvent sous forme d'atomes. Le tableau ci-dessous présente les noms, les symboles chimiques et les configurations électroniques des gaz nobles:

Tableau 5: Configurations électroniques des gaz rares

Nom du gaz rare	Symbole chimique	Configuration électronique
Hélium	${}^2\text{He}$	$1s^2$
Néon	${}_{10}\text{Ne}$	$[\text{He}] 2s^2 2p^6$
Argon	${}_{18}\text{Ar}$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$
Krypton	${}_{36}\text{Kr}$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6$
Xénon	${}_{54}\text{Xe}$	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^6$
Radon	${}_{86}\text{Rn}$	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$

III.6.6. Electrons de cœurs et de valences

Les électrons de valence d'un atome sont les électrons situés dans la couche périphérique ayant le plus haut niveau d'énergie (nombre quantique n le plus élevé). Étant en moyenne plus éloignés du noyau et subissant un effet d'écran plus important, les électrons de valence sont moins fortement liés. Ce sont ces électrons qui participent aux liaisons chimiques et qui sont impliqués dans les réactions chimiques. En revanche, les électrons des couches internes sont appelés électrons de cœur. Ils ne participent pas aux réactions chimiques car ils sont fortement retenus par le noyau.

Exemple:

Pour un élément situé dans une des trois premières lignes de la classification périodique, on considère généralement que les électrons de cœur sont ceux qui forment la configuration électronique du gaz noble qui le précède. Ainsi pour l'atome de gallium (31 électrons), la configuration électronique est la suivante : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$

Les dix huit premiers électrons forment la configuration électronique de l'argon.

On considère donc que les dix huit premiers électrons sont les électrons de cœur. Les trois électrons $4s^2 4p^1$ sont alors les électrons de valence et sont représentés par les cases quantiques:



Le tableau suivant donne quelques exemples des électrons de cœurs et de valences de C, P et V.

Tableau 6: Les électrons de cœurs et de valences pour les éléments : C,P et V.

Éléments	Structure électronique	Electrons de cœur	Electrons de valence	Electrons célibataire
${}_6\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2$	$2s^2 2p^2$	2 e-
${}_{15}\text{P}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^3$	3 e-
${}_{23}\text{V}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$4s^2 3d^3$	3 e-

III.6.7. Propriétés magnétiques (dia et paramagnétique)

On appelle substance diamagnétique une substance dont les électrons sont tous appariés et qui, soumise au champ magnétique d'un aimant, est repoussée hors de ce champ. Par contre, une substance paramagnétique est une substance qui a un ou plusieurs électrons non appariés et qui, soumise au champ magnétique d'un aimant, est attirée dans ce champ. Le tableau suivant présente la configurations électroniques ainsi que le comportement magnétique pour les six premiers éléments du tableau périodique.

Tableau 7: Configuration électronique et comportement magnétique.

Élément	Notation <i>spdf</i>	Cases quantiques	Comportement magnétique
${}_1\text{H}$	$1s^1$	\uparrow 1s	Paramagnétique
${}_2\text{He}$	$1s^2$	$\uparrow\downarrow$ 1s	Diamagnétique
${}_3\text{Li}$	$1s^2 2s^1$	$\uparrow\downarrow$ 1s \uparrow 2s	Paramagnétique
${}_4\text{Be}$	$1s^2 2s^2$	$\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$ 2s	Diamagnétique
${}_5\text{B}$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$ 2s \uparrow 2p	Paramagnétique
${}_6\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$ 2s \uparrow \uparrow 2p	Paramagnétique

III.6.8. Structures électroniques des ions

Un ion peut se former lorsqu'un atome gagne ou perd un ou plusieurs électrons. Les ions formés à partir d'un seul atome sont appelés ions monoatomiques. Lorsqu'un atome devient un ion, le nombre d'électrons autour du noyau peut varier, mais la charge du noyau reste constante. Les ions les plus stables ont une structure électronique similaire à celle des gaz rares. En d'autres termes, un ion est considéré comme stable lorsque le défaut ou l'excès d'électrons lui permet

d'atteindre une couche de valence saturée. La stabilité des ions est liée à leur tendance à atteindre une configuration électronique plus stable. Les gaz rares, situés dans la colonne 18 du tableau périodique, ont des configurations électroniques complètes dans leur couche de valence, ce qui les rend très stables. Les ions qui imitent la configuration électronique des gaz rares sont également considérés comme stables.

- ✓ Lorsqu'un atome possède une couche de valence presque pleine, il tend à former un ion stable en gagnant les électrons nécessaires pour compléter cette couche. Dans ce processus, l'atome se transforme en un anion, c'est-à-dire un ion négatif.
- ✓ Lorsqu'un atome possède une couche de valence presque vide, il a tendance à former un ion stable en vidant cette couche. Dans ce processus, la couche électronique inférieure devient alors la nouvelle couche de valence. Dans ce cas, l'ion formé présente un déficit d'électrons et est appelé cation, c'est-à-dire un ion positif.
- ✓ Il est important de souligner que la propension à former des ions varie d'un élément à l'autre en raison de leur position dans le tableau périodique et de leur structure électronique. Certains éléments présentent une affinité électronique élevée, ce qui signifie qu'ils ont une forte tendance à gagner des électrons et à former des ions négatifs. D'autres éléments ont une faible énergie d'ionisation, ce qui facilite la perte d'électrons et la formation d'ions positifs (Tableau 8).

Tableau 8: Structure électronique des éléments Li, Al, S, ainsi que leurs ions les plus stables

Élément	Structure électronique	Electrons de cœur	Electrons de valence	Ions formés plus stables
${}_3\text{Li}$	$1s^2 2s^1$	$1s^2$	$2s^1$	Li^+
${}_{13}\text{Al}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^1$	Al^{3+}
${}_{16}\text{S}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^4$	S^{2-}

III.7. Classification périodique des éléments

III.7.1. Forme ancienne du tableau périodique

En 1869, le chimiste russe Dimitri Mendeleïev présenta la première version de son tableau périodique. Ce tableau représentait de manière cohérente l'ensemble des éléments connus à l'époque. Mendeleïev observa qu'en classant les éléments selon leurs masses atomiques, une périodicité se manifestait en ce qui concerne certaines propriétés des éléments. La première version du tableau périodique de Mendeleïev comprenait 63 éléments. Mendeleïev a laissé des

cases vides dans son tableau, prévoyant que de nouveaux éléments seraient découverts à l'avenir pour combler ces espaces.

III.7.2. Forme moderne du tableau périodique

La forme moderne du tableau périodique est organisée selon le numéro atomique des éléments plutôt que leur masse atomique. Voici quelques caractéristiques de la forme moderne du tableau périodique :

- **Organisation par numéro atomique** : Les éléments sont disposés par ordre croissant de leur numéro atomique, qui représente le nombre de protons dans le noyau de chaque atome. Cela permet d'obtenir une disposition systématique des éléments.
- **Groupes et périodes** : Le tableau périodique moderne est organisé en groupes (colonnes verticales) et en périodes (rangées ou lignes horizontales). Les groupes sont numérotés de 1 à 18, et les périodes sont numérotées de 1 à 7. Les éléments d'un même groupe partagent des propriétés chimiques similaires en raison de leur configuration électronique.
- **Blocs** : Le tableau périodique est divisé en blocs, qui sont des sections rectangulaires. Les blocs sont nommés s, p, d et f en fonction des sous-couches électroniques les plus externes occupées par les électrons.

III.7.3. Périodes ou lignes du tableau périodique

Chaque ligne horizontale du tableau périodique représente une "période" et il y en a 7 au total. Parmi ces périodes, il y a 3 périodes courtes et 4 périodes longues. Une période est déterminée par la valeur maximale du nombre quantique principal (n) dans la configuration électronique d'un élément.

Exemple:

${}_{18}\text{Ar} : [\text{Ne}] 3s^2 3p^6$, Ar appartient à la troisième (3^{ème}) période.

${}_{22}\text{Ti} : [\text{Ar}] 4s^2 3d^2$, Ti appartient à la quatrième (4^{ème}) période.

III.7.4. Groupes (ou colonnes) du tableau périodique

Chaque groupe (ou colonne) du tableau périodique regroupe des éléments qui possèdent la même configuration électronique externe, c'est-à-dire le même nombre d'électrons de valence situés dans leur couche la plus externe. Étant donné que les propriétés physiques et chimiques des éléments sont principalement déterminées par leur configuration électronique externe, les éléments d'un même groupe ont donc des propriétés très voisines. Les groupes ou colonnes du tableau périodique sont actuellement numérotés de 1 à 18. Cependant, dans la notation ancienne, on utilisait des chiffres romains pour identifier les groupes. Cette notation romaine allait de I à VIII et était basée sur la configuration électronique externe des éléments.

I(1),II(2) ,III(3) , IV(4),V(5) ,VI(6) ,VII(7),VIII(8)

Les chiffres romains correspondent aux nombres d'électrons de valence

- Les éléments des blocs **s** et **p** appartiennent au **sous groupe A**

- Les éléments des blocs **d** et **f** appartiennent au **sous groupe B**

Pour les groupes avec leurs sous groupes A (blocs s et p), la représentation est donnée dans le tableau 9 :

Tableau 9: Représentation des groupes avec leurs sous groupes A.

Groupe/sous groupe A	I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	VIII _A
Configuration électronique externe	ns ¹	ns ²	ns ² np ¹	ns ² np ²	ns ² np ³	ns ² np ⁴	ns ² np ⁵	ns ² np ⁶
Electron de valence	1	2	3	4	5	6	7	8

Exemples:

I_A: ¹H: 1s¹, ³Li: [He] 2s¹, ¹¹Na: [Ne] 3s¹, ¹⁹K: [Ar] 4s¹

II_A: He: 1s², ⁴Be: [He] 2s², Mg: [Ne] 3s²

III_A: ⁵B: [He] 2s² 2p¹, ¹³Al: [Ne] 3s² 3p¹, ³¹Ga: [Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p¹

IV_A: ⁶C: [He] 2s² 2p², ¹⁴Si: [Ne] 3s² 3p², ⁵⁰Sn: [Kr] 5s² 4d¹⁰ 5p²

V_A: ⁷N: [He] 2s² 2p³, ¹⁵P: [Ne] 3s² 3p³, [Xe] 6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6p³

VI_A: ⁸O: [He] 2s² 2p⁴, ¹⁶S: [Ne] 3s² 3p⁴, ⁵²Te: [Kr] 5s² 4d¹⁰ 5p⁴

VII_A: ⁹F: [He] 2s² 2p⁵, ¹⁷Cl: [Ne] 3s² 3p⁵, ⁵³I: [Kr] 5s² 4d¹⁰ 5p⁵

VIII_A: ¹⁰Ne: [He] 2s² 2p⁶, ³⁶Kr: [Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p⁶, ⁸⁶Rn: [Xe] 6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6p⁶

Pour les éléments appartenant au groupe et sous groupe B, la couche de valence sera de la forme : **ns^x (n-1) d^y** (x = 1,2 et y = 1-10) (Tableau 10).

Tableau 10: l'ensemble des cas de groupe et de sous groupe des éléments.

Groupe/sous groupe B	I _B	II _B	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII _B
Configuration électronique externe	ns ¹ (n-1)d ¹⁰	ns ² (n-1)d ¹⁰	ns ² (n-1)d ¹	ns ² (n-1)d ²	ns ² (n-1)d ³	ns ² (n-1)d ⁴	ns ² (n-1)d ⁵	ns ² (n-1)d ^y , y = 6, 7, 8
Electron de valence	1	2	3	4	5	6	7	8, 9, 10

Remarques:

- La sous couche d pleine est souvent considérée comme une sous-couche inerte et interne.

- Les structures externes ns² (n-1)d⁶, ns² (n-1)d⁷ et ns² (n-1)d⁸ font partie du groupe VIII_B sont appelées la triade.

Exemples:

I _B	II _B	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII _B
²⁹Cu: [Ar]4s ¹ 3d ¹⁰	³⁰Zn : [Ar]4s ² 3d ¹⁰	²¹Sc: [Ar] 4s ² 3d ¹	²²Ti: [Ar] 4s ² 3d ²	²³V: [Ar]4s ² 3d ³	²⁴Cr : [Ar]4s ¹ 3d ⁵	²⁵Mn: [Ar]4s ² 3d ⁵	²⁶Fe: [Ar]4s ² 3d ⁶ ²⁷Co: [Ar]4s ² 3d ⁷ ²⁸Ni: [Ar]4s ² 3d ⁸
Période 4	4	4	4	4	4	4	4

III.7.4.1. Les familles du tableau périodique

On donne quelques familles du tableau périodique avec leurs propriétés caractéristiques:

Les halogènes: Les éléments de la colonne VIIA : fluor, chlore, brome, iode, astate constituent la famille des halogènes. Ils ont une très grande réactivité chimique qui s'explique par leurs très forte tendance à gagner un électron pour acquérir la configuration électronique la plus stable, en formant alors un ion de charge négative.

Les chalcogènes: Cette famille comprend les éléments : O, S, Se, Te, Po (colonne VIA). Ils ont tendance à capturer deux électrons pour atteindre la configuration électronique du gaz noble le plus proche. Leur réactivité chimique plus faible que celle des halogènes.

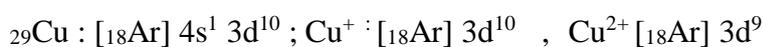
Les métaux alcalins: Les éléments de la colonne I_A (sauf H) sont les métaux alcalins: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr. Ils sont très réactifs et ont tendance à former des ions positifs en perdant un électron de leur couche externe pour acquérir la configuration électronique analogue aux gaz rares.

Les alcalino-terreux: Cette famille comprend les éléments de la colonne II_A, tels que: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Ces éléments sont également réactifs, mais moins que les alcalins. Ils ont tendance à former des ions divalents en perdant deux électrons.

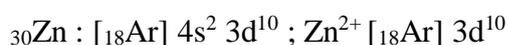
Les métaux de transition: Dans la partie centrale du tableau périodique se trouvent les métaux de transition : ce sont les éléments qui remplissent leur sous-couche d la plus externe.

Un métal est dit de transition s'il présente une sous couche d insaturée, ou qui peut former des cations dont la sous couche d est incomplète. Ce sont des éléments qui présentent des propriétés métalliques distinctes et peuvent former des cations avec des sous-couches d incomplètes.

Exemples: ²⁹Cu et ³⁰Zn



²⁹Cu est un métal de transition.



³⁰Zn est un métal, mais il n'est pas de transition

Les gaz rares: également connus sous les noms de gaz inertes ou gaz nobles, comprennent en effet les éléments suivants : hélium (He), néon (Ne), argon (Ar), krypton (Kr), xénon (Xe) et le radon (Rn). Tous ces éléments se trouvent à l'état gazeux dans les conditions normales (température et pression ambiantes) et leur molécule est monoatomique, ce qui signifie qu'ils existent sous forme d'atomes individuels. Ils ont des sous-couches électroniques complètes et sont chimiquement inertes en raison de leur stabilité électronique.

III.7.5. Les blocs du tableau périodique

Le tableau périodique est divisé en 4 blocs:

- *Bloc s:* est constitué des éléments chimiques des groupes I_A et II_A ainsi que de l'hélium, qui appartient à la colonne 18.
- *Bloc p:* contient les éléments chimiques des groupes III_A, IV_A, V_A, VI_A, VII_A et VIII_A, à l'exception de l'hélium, qui appartient au bloc s.
- *Bloc d:* se trouve au centre du tableau périodique et comprend tous les éléments chimiques des groupes III_B, IV_B, V_B, VI_B, VII_B, VIII_B, II_B et I_B. Ses éléments sont appelés métaux de transition.
- *Bloc f:* Tous les éléments du bloc f sont, sur la 6^e période, des lanthanides et, sur la 7^e période, des actinides. Ce sont des métaux parfois dits *de transition interne*.

De plus, il est à noter que, par commodité, le tableau périodique représenté à part les éléments 4f et 5f.

- **4f :** famille des lanthanides (14 éléments). Ces sous couches ont des énergies très voisines et la règle de Kléchkowski devient peu fiable.
- **5f :** famille des actinides (14 éléments). La règle de Kléchkowski est aussi peu fiable pour ces sous couches.
- La plupart des éléments de ces deux familles sont radioactifs

Le schéma ci-dessous donne la répartition des blocs dans le tableau périodique.

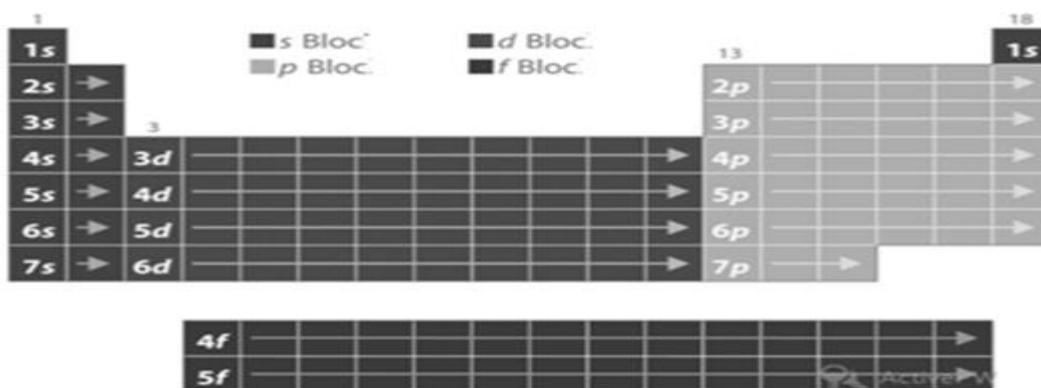


Figure 25: Répartition des blocs dans le tableau périodique

III.7.6. Les métaux

- Les métaux se situent à gauche et au centre du tableau périodique.
- À l'exception du mercure (Hg), qui est liquide à température ambiante (25°C), tous les métaux sont solides.
- Les métaux sont de bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.
- Les métaux du premier groupe (IA), du lithium (Li) au francium (Fr), sont appelés métaux alcalins monovalents.
- Les métaux des groupes IB à VIII B sont des métaux de transition plurivalents.
- Les métaux des groupes IB et IIB peuvent avoir une valence mono ou divalente.
- Les métaux ont tendance à former des cations et leurs oxydes sont basiques.

III.7.7. Les non métaux

- Les non-métaux se situent à droite du tableau périodique.
- À température ambiante (25°C), les non-métaux peuvent être solides ou gazeux, à l'exception du dibrome (Br₂) qui est liquide.
- En général, les non-métaux sont de mauvais conducteurs de la chaleur, ce qui en fait des isolants, à l'exception du carbone (C) qui peut être conducteur ou isolant selon sa forme.
- Les non-métaux ont tendance à former des anions, et leurs oxydes sont acides.

III.7.8. Les métalloïdes

Un métalloïde est un élément chimique dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux. Ils sont appelés également semi-métaux. Ils présentent à la fois le caractère des métaux et des non-métaux. Il est vrai que le comportement des métalloïdes peut varier en fonction de leur environnement chimique. En présence d'un métal, un métalloïde peut adopter des propriétés non-métalliques, tandis qu'en présence d'un non-métal, il peut se comporter de manière plus métallique. Cela illustre la nature intermédiaire et réactive des métalloïdes. Certains exemples courants de métalloïdes sont le silicium (Si), le germanium (Ge), l'arsenic (As), le sélénium (Se) et le tellure (Te). Ils jouent un rôle important dans de nombreuses applications, notamment dans l'électronique, les semi-conducteurs et la chimie des matériaux.

III.8. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques

III.8.1. Les rayons atomiques et ioniques

✓ rayon atomique

Le rayon atomique est une mesure de la taille d'un atome, correspondant à la distance moyenne entre le noyau et l'électron de sa couche externe. Il représente la distance entre le noyau et la frontière du nuage électronique qui entoure l'atome. L'estimation du rayon atomique fait souvent appel à l'approximation monoélectronique de J.C. Slater, qui considère l'interaction d'un seul électron avec le noyau atomique en tenant compte de la charge nucléaire effective. La charge nucléaire effective prend en compte les interactions entre les électrons (répulsion) et les interactions entre les électrons et le noyau (attraction).

$$r = \frac{a_0 n^{*2}}{Z - \sigma_i} = \frac{a_0 n^{*2}}{Z^*}; \quad a_0 = 0,53 \text{ \AA}$$

Où, Z^* : est la charge effective du noyau.

σ_i : Constante due à l'effet d'écran subit par l'électron i.

Les électrons sont placés dans une séquence de groupes en ordre suivant:

(1s), (2s,2p), (3s,3p), (3d), (4s,4p), (4d), (4f), (5s,5p), (5d),...etc

Le calcul des constantes d'écran σ_i se fait en utilisant le tableau suivant:

Tableau 11: Constantes d'écrans de Slater et le n apparent (n^*):

Type d'électron	Électron de même groupe	Électron de groupes (n-1)	Électron de groupes (<n-1)
(1s)	0,30		
(ns, np)	0,35	0,85	1,00
(nd), (nf)	0,35	1,00	1,00

Le n apparent (n^*) de Slater :

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

Explication de l'approximation de J.C.Slater:

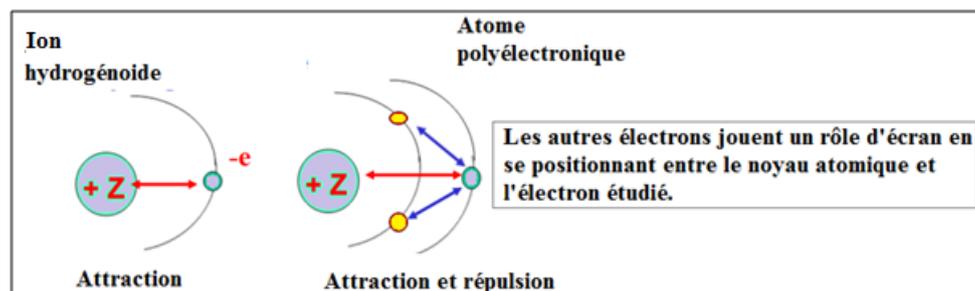


Figure 26: Comparaison un ion hydrogénoïde et un atome polyélectronique

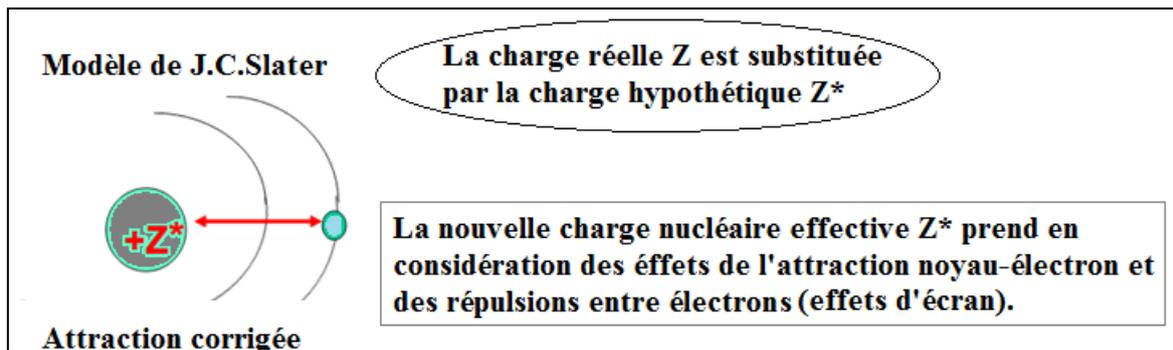


Figure 27: Modèle de Slater pour un atome polyélectronique

D'après les deux figures précédentes (Figures 26-27), on peut observer que dans un atome hydrogénoïde, où il n'y a qu'un seul électron gravitant autour du noyau, cet électron subit directement l'attraction du noyau. En revanche, dans un atome polyélectronique, tel que celui présenté, le dernier électron est soumis à une force de répulsion des autres électrons présents et à une force d'attraction provenant du noyau. Cela signifie que la charge nucléaire effective ressentie par cet électron est réduite en raison de la présence des autres électrons, créant ainsi un effet d'écran électrostatique entre cet électron et le noyau.

Exemple:

Le fluor (F) possède un numéro atomique (Z) égale à 9, ce qui signifie qu'il a 9 protons dans son noyau et 9 électrons. Sa configuration électronique est la suivante: $1s^2 2s^2 2p^5$.

On veut calculer le rayon atomique du fluor.

La formule utilisée est : $r = \frac{a_0 n^{*2}}{Z - \sigma_i} = \frac{a_0 n^{*2}}{Z^*}$; $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$

La configuration électronique du fluor selon Slater est : $(1s)^2 (2s, 2p)^7$.

La charge effective Z^* est calculée par:

$$Z^* = Z - \sigma_i$$

$$\sigma_i = (6,0,35 + 2,0,85) = 3,8$$

$$Z^* = 9 - 3,8 = 5,2$$

$$r(F) = \frac{a_0 n^{*2}}{Z - \sigma_i} = \frac{a_0 n^{*2}}{Z^*} \text{ avec } n^* = 2 \text{ et } a_0 = 0,53 \text{ \AA}$$

$$r(F) = \frac{0,53 \cdot 2^2}{5,2} \approx 0,41 \text{ \AA}$$

L'azote ${}^7\text{N}$ a pour configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^3$.

On peut l'écrire sous la forme : $(1s)^2 (2s, 2p)^5$

$$\sigma_i = (4.0,35 + 2.0,85) = 3,1$$

$$Z^* = 7 - 3,1 = 3,9$$

$$r(\text{N}) = \frac{0,53 \cdot 2^2}{3,9} \approx 0,54 \text{ \AA}$$

Remarques:

Plus le rayon atomique est grand, plus le volume de l'atome est grand. Dans une même période du tableau périodique, le rayon atomique diminue de gauche à droite (Figure 28). Cela signifie que les atomes dans une période deviennent plus petits au fur et à mesure que le numéro atomique augmente. Cette diminution du rayon atomique s'explique par l'augmentation du nombre de protons dans le noyau atomique, ce qui entraîne une augmentation de la charge nucléaire. En conséquence, les électrons de la couche de valence sont attirés plus fortement vers le noyau, réduisant ainsi la taille de l'atome. Dans une même colonne du tableau périodique, le rayon atomique augmente de haut en bas. Cela signifie que les atomes dans une colonne deviennent plus grands au fur et à mesure que l'on descend dans la colonne. Cette augmentation du rayon atomique s'explique par l'ajout de nouvelles couches électroniques à mesure que l'on descend dans la colonne. Chaque nouvelle couche électronique ajoute des niveaux d'énergie supplémentaires et augmente la distance moyenne entre le noyau et les électrons de valence. Par conséquent, les atomes plus bas dans la colonne ont un rayon atomique plus grand. En effet, les électrons de valence des atomes dans une même colonne ont des niveaux d'énergie différents plutôt que similaires.

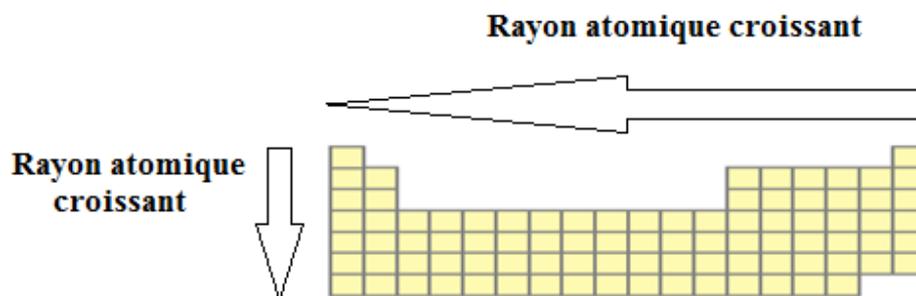


Figure 28: Evolution du rayon atomique

À mesure que l'on descend dans une colonne, le numéro de la couche électronique augmente, ce qui signifie que les électrons de valence se trouvent dans des niveaux d'énergie plus élevés. Cela peut avoir un impact sur la taille et le rayon atomique des atomes dans une colonne. Les électrons de valence dans des niveaux d'énergie plus élevés peuvent être moins fortement attirés

par le noyau en raison d'une charge effective réduite, causée par la présence des électrons de couches internes (Figure 28).

Tableau 12: Valeurs du Z^* de quelques éléments du tableau périodique.

H							He
1							1,7
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1,3	1,95	2,6	3,25	3,9	4,55	5,2	5,85
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
2,2	2,85	3,5	4,15	4,8	5,45	6,1	6,75
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
2,2	2,85	5	5,65	6,3	6,95	7,6	8,25
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
2,2	2,85	5	5,65	6,3	6,95	7,6	8,25

Cette diminution de l'attraction électrostatique entre les électrons de valence et le noyau peut contribuer à une augmentation du rayon atomique lorsque l'on descend dans une colonne (voir figure 27). Le tableau 12 donne quelques valeurs du Z^* pour quelques atomes.

✓ Rayon atomique covalent

En chimie, le rayon atomique peut être calculé en utilisant la notion de covalence. Le rayon atomique covalent est défini comme la moitié de la distance entre deux noyaux atomiques identiques liés par une liaison covalente. Cette mesure est utilisée pour estimer la taille effective d'un atome lorsqu'il forme des liaisons covalentes avec d'autres atomes. En considérant la distance entre les noyaux atomiques dans une liaison covalente, le rayon atomique covalent fournit une indication de la taille de l'atome lorsqu'il est engagé dans des interactions de liaison. Cette mesure est généralement exprimée en picomètres (pm) et peut varier en fonction des éléments impliqués dans la liaison.

Exemple : Dans la molécule I_2 (Figure 29), la distance entre les noyaux des atomes d'iode (I-I) est de 266 pm. En utilisant la définition du rayon covalent, qui correspond à la moitié de cette distance, le rayon covalent de l'iode est estimé à 133 pm ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

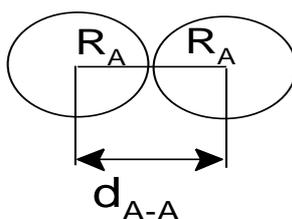


Figure 29: Rayon covalent dans une liaison homonucléaire A-A.

✓ rayon ionique

La taille des ions est exprimée à l'aide du rayon ionique. Le rayon ionique est défini en fonction de la distance entre les noyaux de deux ions de charges différentes voisins dans un cristal ionique (Figure 30). Pour estimer le rayon ionique, on peut utiliser l'approximation de J.C.Slater.

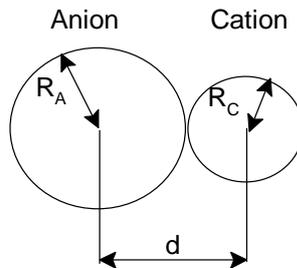


Figure 30: Rayons des ions

Exemple du NaCl

Le rayon ionique des deux ions constituant la molécule NaCl peut être déterminé en tenant compte le nombre d'électrons constituant les deux ions Na^+ et Cl^- . Le cation Na^+ est formé lorsque l'atome de sodium perd un électron, ce qui réduit sa taille par rapport à un atome neutre. L'anion Cl^- , quant à lui, est formé lorsque l'atome de chlore gagne un électron, ce qui augmente sa taille par rapport à un atome neutre. La combinaison de ces deux ions de tailles différentes donne lieu à une structure cristalline dans laquelle les ions Na^+ et Cl^- s'alignent de manière alternée, formant ainsi le cristal de NaCl. La distance entre les noyaux des ions Na^+ et Cl^- voisins dans ce cristal représente le rayon ionique du NaCl.

Calcul des rayons ioniques:

$$r = \frac{a_0 n^{*2}}{Z - \sigma_i} = \frac{a_0 n^{*2}}{Z^*}$$

$$r(\text{Cl}^-) = \frac{a_0 n_{\text{Cl}^-}^{*2}}{Z^*(\text{Cl}^-)} \quad \text{et} \quad r(\text{Na}^+) = \frac{a_0 n_{\text{Na}^+}^{*2}}{Z^*(\text{Na}^+)}$$

$${}_{17}\text{Cl}: [\text{Ne}]3s^23p^5, \quad {}_{17}\text{Cl}^-: [\text{Ne}] 3s^23p^6, \quad {}_{17}\text{Cl}^+: [\text{Ne}] 3s^23p^5, \quad {}_{11}\text{Na}: [\text{Ne}]3s^1, \quad {}_{11}\text{Na}^+: [\text{Ne}]$$

En établissant la configuration électronique selon Slater:

$${}_{17}\text{Cl}^-: (1s)^2(2s,2p)^8(3s,3p)^8, \quad {}_{11}\text{Na}^+: (1s)^2(2s,2p)^8$$

$$\begin{aligned}
 Z^*(Cl^-) &= Z - \sigma_i \\
 \sigma_i &= (7.0,35 + 8.0,85 + 2.1) = 11,25 \\
 Z^* &= 17 - 11,25 = 5,75 \\
 r(Cl^-) &= \frac{0,53.3^2}{5,75} = 0,829 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Z^*(Na^+) &= Z - \sigma_i \\
 \sigma_i &= (7.0,35 + 2.0,85) = 6,85 \\
 Z^* &= 11 - 6,85 = 4,15 \\
 r(Na^+) &= \frac{0,53.2^2}{4,15} = 0,51 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

A titre de comparaison, on peut faire le calcul des rayons des espèces tels que: Cl et Cl⁺. On commence par la configuration électronique de Slater de ces deux espèces.

Pour l'atome de chlore (Cl) avec 17 électrons, la configuration électronique de Slater est la suivante : (1s)²(2s,2p)⁸(3s,3p)⁷. Cela signifie que la couche de valence de l'atome de chlore est la troisième couche (3s, 3p) avec 7 électrons. Pour l'ion chlorure (Cl⁻) avec 18 électrons, la configuration électronique de Slater est la suivante : (1s)²(2s,2p)⁸(3s,3p)⁸. L'ion chlorure a gagné un électron par rapport à l'atome de chlore neutre, ce qui signifie que la couche de valence est maintenant la troisième couche (3s, 3p) avec 8 électrons. La valeur des rayons de chaque espèce est donnée en effectuant le calcul suivant:

$$r(Cl) = \frac{0,53.3^2}{17 - 10,9} = 0,78 \text{ \AA}$$

$$r(Cl^+) = \frac{0,53.3^2}{17 - 10,55} \square 0,74 \text{ \AA}$$

En conclusion:

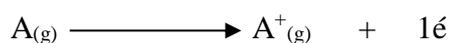
Lorsqu'un atome neutre perd un électron et se transforme en cation, son rayon diminue. En effet, la perte d'un électron entraîne une réduction de la taille de l'atome. Ainsi, le rayon cationique est généralement plus petit que le rayon atomique de l'atome neutre correspondant.

D'autre part, lorsqu'un atome neutre gagne un électron et devient un anion, son rayon augmente. L'ajout d'un électron entraîne une expansion de la taille de l'atome. Par conséquent, le rayon anionique est généralement plus grand que le rayon atomique de l'atome neutre correspondant. En résumé, pour un même atome, on observe généralement la relation suivante en termes de rayon : rayon anionique > rayon atomique > rayon cationique.

III.8.2. Energie ou potentiel d'ionisation

Le potentiel d'ionisation, également connu sous le nom d'énergie d'ionisation, est défini comme l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron d'un atome neutre à l'état gazeux et

former un ion positif. Cela signifie qu'il s'agit de l'énergie requise pour surmonter l'attraction électrostatique entre le noyau atomique positif et l'électron que l'on souhaite retirer. Le potentiel d'ionisation est une mesure de la force de liaison entre l'électron et le noyau dans un atome. Il est généralement exprimé en électron-volts (eV) ou en kilojoules par mole (kJ/mol). Plus le potentiel d'ionisation est élevé, plus il est difficile de retirer l'électron de l'atome. L'énergie de première ionisation (E_{i1}) est définie comme l'énergie requise pour retirer un électron d'un atome électriquement neutre à l'état gazeux et former un cation de charge +1. Cette réaction de première ionisation peut être représentée par :



L'énergie de deuxième ionisation (E_{i2}) correspond à l'énergie nécessaire pour retirer un deuxième électron d'un cation de charge +1 pour former un cation de charge +2. La réaction de deuxième ionisation s'écrit comme suit :



De manière similaire, l'énergie de troisième ionisation (E_{i3}) représente l'énergie requise pour retirer un troisième électron d'un cation de charge +2 pour former un cation de charge +3. La réaction de troisième ionisation peut être décrite par :



Ces réactions d'ionisation successives correspondent à l'arrachement d'électrons supplémentaires de l'atome ou du cation, ce qui conduit à une augmentation de la charge positive du cation formé à chaque étape. Chaque ionisation successive nécessite généralement une énergie supérieure à la précédente, car l'attraction électrostatique entre le noyau positif et les électrons restants devient plus forte à mesure que la charge positive augmente.

En effet, pour un même atome, l'énergie d'ionisation augmente généralement à mesure que l'on avance dans les niveaux d'ionisation successifs. Cela s'explique par le fait que le noyau atomique exerce une force d'attraction électrostatique plus intense sur les électrons restants à mesure que l'atome perd des électrons. L'ordre d'énergie d'ionisation peut être résumé comme suit : $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} < \dots < E_{in}$.

Exemple:

Les énergies d'ionisation successives du lithium en eV sont : 5,39 eV, 75,64 eV, 122,45 eV. Ces valeurs sont toujours positives car il est nécessaire de fournir de l'énergie pour surmonter l'attraction du noyau et arracher l'électron.

Remarques:

En général, l'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite à l'intérieur d'une période du tableau périodique. Dans une colonne, elle augmente de bas en haut (Figure 31). La valeur

précise de l'énergie d'ionisation peut être déterminée en utilisant l'approximation de Slater. L'évolution de l'énergie d'ionisation première est représentée dans le schéma ci-dessous.

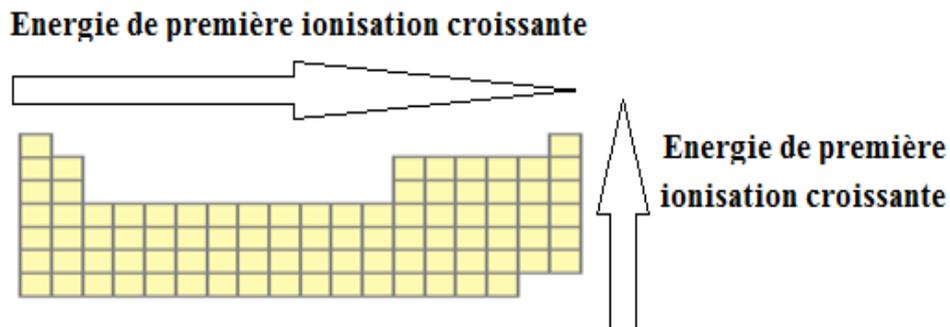


Figure 31: Evolution de l'énergie de première ionisation

Selon l'approximation de Slater, la valeur approximative de l'énergie d'un électron dans un niveau d'énergie donné peut être calculée à l'aide de la relation suivante :

$$E_k = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} (\text{en eV})$$

où Z^* représente la charge nucléaire effective et n^* est le numéro apparent de la couche électronique.

Nous allons illustrer cette méthode à l'aide d'exemples pour calculer approximativement l'énergie d'ionisation des atomes à l'aide des approximations hydrogénéennes de Slater.

Exemple 1:

L'atome d'oxygène (${}_8\text{O}$):

La réaction de 1^{ère} ionisation: $\text{O} \rightarrow \text{O}^+ + 1 e^-$

${}_8\text{O}$: $1s^2 2s^2 2p^4$ (Selon Kléchowski)

${}_8\text{O}^+$: $1s^2 2s^2 2p^3$ (Selon Kléchowski)

Energie de première ionisation : $E.I_1 = E_{\text{O}^+} - E_{\text{O}}$

${}_8\text{O}$: $(1s)^2 (2s \ 2p)^6$ (Selon Slater)

${}_8\text{O}^+$: $(1s)^2 (2s \ 2p)^5$ (Selon Slater)

$$E_{\text{O}^+} = 2 E_{1s} + 5 E'_{2s2p}$$

$$E_{\text{O}} = 2 E_{1s} + 6 E_{2s2p}$$

$$E.I_1 = 5 E'_{2s2p} - 6 E_{2s2p}$$

Calcul de la charge effective $Z^*_{(2s2p)}$:

$$Z^*_{(2s2p)} = 8 - (5 \cdot 0,35) - (2 \cdot 0,85) = 4,55$$

Calcul de l'énergie des électrons de l'orbitale 2s2p (E_{2s2p}).

$$E_{2s2p} = -13,6 \cdot 4,55^2 / 4 = -70,39 \text{ eV}$$

Calcul de $Z'^*_{(2s2p)}$ et E'_{2s2p} :

$$Z'^*_{(2s2p)} = 8 - (4 \cdot 0,35) - (2 \cdot 0,85) = 4,9$$

$$E'_{(2s2p)} = -13,6 \cdot 4,9^2 / 4 = -81,63 \text{ eV}$$

Calcul de $E.I_1$:

$$E.I_1 = 5 E'_{(2s2p)} - 6 E_{(2s2p)} = (5 \cdot -81,634) - (6 \cdot -70,3885) = \mathbf{14,16 \text{ eV}}$$

Une deuxième méthode:

$$E_{O^+} = 2 E_{1s} + 5 E'_{2s2p} \text{ (énergie totale de l'atome O)}$$

$$E_O = 2 E_{1s} + 6 E_{2s2p} \text{ (énergie totale de l'ion } O^+)$$

$$E_{1s} = -13,6 \cdot z^{*2} / n^{*2}, z^* = 8 - (0,3 \cdot 1) = 7,7, E_{1s} = -13,6 \cdot 7,7^2 / 1^2 = -806,344 \text{ eV}$$

$$E_{2s2p} = -13,6 \cdot z^{*2} / n^{*2}, z^* = 8 - (0,35 \cdot 5 + 0,85 \cdot 2) = 4,55, E_{1s} = -13,6 \cdot 4,55^2 / 2^2 = -70,3885 \text{ eV}$$

$$E'_{2s2p} = -13,6 \cdot z'^{*2} / n'^{*2}, z'^* = 8 - (0,35 \cdot 4 + 0,85 \cdot 2) = 4,9, E_{1s} = -13,6 \cdot 4,9^2 / 2^2 = -81,634 \text{ eV}$$

$$E_O = 2 E_{1s} + 6 E_{2s2p} = (2 \cdot -806,344) + (6 \cdot -70,3885) = -2035,019 \text{ eV}$$

$$E_{O^+} = 2 E_{1s} + 5 E'_{2s2p} = (2 \cdot -806,344) + (5 \cdot -81,634) = -2020,858 \text{ eV}$$

$$E.I_1 = E_{O^+} - E_O = \mathbf{14,16 \text{ eV}}$$

Exemple 2:

L'atome d'oxygène ($4Be$):

La réaction de 1^{ère} ionisation: $Be \rightarrow Be^+ + 1 e^-$

Be: $1s^2 2s^2$ (Selon Kléchkowski)

Be⁺: $1s^2 2s^1$ (Selon Kléchkowski)

Energie de première ionisation : $E.I_1 = E_{Be^+} - E_{Be}$

Be: $(1s)^2 (2s)^2$ (Selon Slater)

Be⁺: $(1s)^2 (2s)^1$ (Selon Slater)

$$E_{Be^+} = 2 E_{1s} + E'_{2s}$$

$$E_{Be} = 2 E_{1s} + 2 E_{2s}$$

$$E.I_1 = E'_{2s} - 2 E_{2s}$$

Calcul de la charge effective $Z^*_{(2s)}$:

$$Z^*_{(2s)} = 4 - (1 \cdot 0,35) - (2 \cdot 0,85) = 1,95$$

Calcul de l'énergie des électrons de l'orbitale 2s (E_{2s}).

$$E_{2s} = -13.6 \cdot 1,95^2 / 4 = -12,93 \text{ eV}$$

Calcul de $Z'^*_{(2s)}$ et E'_{2s} :

$$Z'^*_{(2s)} = 4 - (2 \cdot 0,85) = 2,3$$

$$E'_{(2s)} = -13.6 \cdot 2,3^2 / 4 = -17,984 \text{ eV}$$

Calcul de $E.I_1$:

$$E.I_1 = E'_{(2s)} - 2 E_{(2s)} = (-17,984) - (2 \cdot -12,93) = \mathbf{7,87 \text{ eV}}$$

Exemple 3:

L'atome d'hélium (${}_2\text{He}$):

La réaction de 1^{ère} ionisation: $\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + 1 e^-$

He: $1s^2$ (Selon Kléchwski)

He⁺: $1s^1$ (Selon Kléchwski)

Energie de première ionisation : $E.I_1 = E_{\text{He}^+} - E_{\text{He}}$

He: $(1s)^2$ (Selon Slater)

He⁺: $(1s)^1$ (Selon Slater)

$$E_{\text{He}^+} = E'_{1s}$$

$$E_{\text{He}} = 2 E_{1s}$$

$$E.I_1 = E'_{1s} - 2 E_{1s}$$

Calcul de la charge effective $Z'^*_{(1s)}$:

$$Z'^*_{(1s)} = 2 - (1 \cdot 0,3) = 1,7$$

Calcul de l'énergie des électrons de l'orbitale 1s (E_{1s}).

$$E_{1s} = -13.6 \cdot 1,7^2 / 1 = -39,304 \text{ eV}$$

Calcul de $Z'^*_{(1s)}$ et E'_{1s} :

$$Z'^*_{(1s)} = 2 - 0 = 2$$

$$E'_{(1s)} = -13.6 \cdot 2^2 / 1 = -54,4 \text{ eV}$$

Calcul de $E.I_1$:

$$E.I_1 = E'_{(1s)} - 2 E_{(1s)} = (-54,4) - (2 \cdot (-39,304)) = \mathbf{24,21 \text{ eV}}$$

Exemple 4:

L'atome d'oxygène (${}_{29}\text{Cu}$):

La réaction de 1^{ère} ionisation: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + 1 e^-$

${}_{29}\text{Cu}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ (Selon Kléchwski)

${}_{29}\text{Cu}^+$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ (Selon Kléchwski)

Energie de première ionisation : $E.I_1 = E_{\text{Cu}^+} - E_{\text{Cu}}$

${}_{29}\text{Cu}$: $(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10} (4s)^1$ (Selon Slater)

${}_{29}\text{Cu}^+$: $(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10}$ (Selon Slater)

$$E_{\text{Cu}} = 2 E_{1s} + 8 E_{2s2p} + 8 E_{3s3p} + 10 E_{3d} + E_{4s}$$

$$E_{\text{Cu}^+} = 2 E_{1s} + 8 E_{2s2p} + 8 E_{3s3p} + 10 E_{3d}$$

$$E.I_1 = -E_{4s}$$

Calcul de la charge effective $Z^*_{(2s2p)}$:

$$Z^*_{(4s)} = 29 - (0 \cdot 0,35) - (18 \cdot 0,85) - (10 \cdot 1) = 3,7$$

Calcul de l'énergie des électrons de l'orbitale 4s (E_{4s}).

$$E_{4s} = -13,6 \cdot 3,7^2 / 3,7^2 = -13,6 \text{ eV}$$

Calcul de $E.I_1$:

$$E.I_1 = -E_{4s} = \mathbf{13,6 \text{ eV}}$$

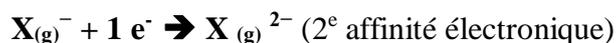
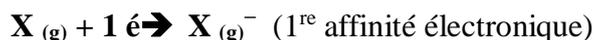
Observation:

Les règles de Slater sont des approximations qui offrent une méthode simple pour calculer les énergies d'ionisation. Elles permettent d'obtenir une estimation rapide de l'ordre de grandeur de ces énergies. Il est important de noter que les gaz rares, en raison de leur grande stabilité, ont les énergies d'ionisation les plus élevées parmi les éléments du tableau périodique.

III.8.3. Affinité électronique

L'**affinité électronique**, parfois notée AE, A ou A_e , est la quantité d'énergie dégagée à la suite de la capture d'un électron par un atome gazeux isolé. Plus l'affinité électronique est grande ceci entraîne une l'énergie dégagée plus grande et plus l'ion négatif résultant est stable. Cette énergie de fixation électronique est généralement négative. Il y a dégagement d'énergie.

De façon générale pour un élément X la réaction associée à l'affinité électronique est :



La famille des halogènes possède les plus grandes affinités électroniques car leurs couche de valence est presque entièrement remplie (ns^2np^5), il ne manque qu'un seul électron pour la compléter. La plus grande affinité électronique est celle de l'atome de chlore. L'affinité électronique des gaz rares est presque nulle. L'affinité électronique varie généralement dans le même sens que l'énergie d'ionisation.

III.8.4. Électronégativité

L'électronégativité mesure la tendance d'un atome à attirer les électrons à partir d'une liaison chimique au sein d'une molécule. Les valeurs d'électronégativité augmentent généralement lorsque nous nous déplaçons du côté gauche du tableau périodique vers le côté droit, et elles

augmentent également lorsque nous nous déplaçons du bas du tableau vers le haut (dans le même sens que l'énergie d'ionisation).

Trois échelles différentes sont utilisées pour mesurer cette tendance des atomes à attirer plus ou moins fortement les électrons.

Echelle de Pauling

Dans cette échelle, la différence d'électronégativité entre deux éléments est évaluée par la formule :

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}$$

E_{AB} , E_{AA} et E_{BB} sont les énergies des liaisons A-B, A-A et B-B exprimée en eV.

L'élément le plus électronégatif dans la tableau périodique est le Fluor auquel Pauling a attribué une électronégativité de $X_F = 4$.

Echelle de Mulliken

Originellement, Mulliken avait défini l'électronégativité comme étant la moyenne entre l'énergie de première ionisation et l'électroaffinité de l'élément.

$$\chi_M = \frac{(E.I + AE)}{2}$$

E_I :Energie de 1^{ère} ionisation et AE: affinité électronique.

Echelle d'Alred et Rochow

Dans cette échelle l'électronégativité est proportionnelle à la force de Coulomb (force d'attraction) liant l'électron le plus externe au noyau.

$$\chi_{A.R} = \frac{(0,36 \cdot Z^*)}{r_c^2} + 0,744$$

Avec r_c est la distance entre l'électron et le noyau de l'atome considéré exprimé en Å.

Chapitre IV
Structure électronique de la
molécule
(Liaison chimique)

IV.1. La théorie classique

IV.1.1. La théorie classique de Lewis-Kossel-Langmuir

Selon cette théorie, qui est relativement simple, chaque élément a tendance à adopter la structure électronique du gaz rare le plus proche (ns^2np^6). En général, les éléments ont une tendance à posséder huit électrons dans leur couche de valence, ce qui est représenté par la notation de Lewis. Ces huit électrons sont communément appelés un "octet" et sont formés de quatre paires d'électrons. Ces derniers sont répartis dans les cases quantiques de la façon suivantes:



La notation de Lewis est un modèle atomique utilisé pour représenter les électrons de valence. Elle offre une meilleure compréhension des liaisons entre les atomes dans une molécule. Selon la notation de Lewis, un doublet électronique est représenté par un trait (—) ou deux points (:). Un électron non apparié est représenté par une croix (x) ou un point (·).

Exemple: L'azote (${}_7\text{N}$), dans son état fondamental, possède la structure électronique suivante: $1s^22s^22p^3$. Dans sa couche de valence, l'azote possède un doublet d'électrons dans la sous-couche 2s et trois électrons non appariés ou célibataires dans la sous-couche 2p.



Diagramme ou représentation de Lewis de l'atome d'azote:



l'atome de chlore (${}_7\text{Cl}$) a une structure électronique à l'état fondamental représentée par $[\text{Ne}]3s^23p^5$. Sa couche de valence est la couche externe, qui se compose de la sous-couche 3s et de la sous-couche 3p. Dans ce cas, le chlore a un total de 7 électrons de valence.

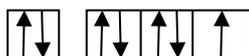


Diagramme ou représentation de Lewis de l'atome:



IV.1.2. La liaison covalente

La liaison covalente se forme lorsque des électrons célibataires de valence sont partagés entre les atomes. Les différents types de liaisons covalentes sont les suivants:

1. **Liaison covalente simple:** Dans ce type de liaison, une seule paire d'électrons est partagée entre deux atomes.

Dans la molécule H₂, la liaison se forme entre les deux atomes d'hydrogène.

Structure électronique de ¹H: 1s¹

La couche de valence est représentée sous forme d'une case remplie par un électron :



Diagramme de Lewis de ¹H: H.

Diagramme de Lewis de H₂: H—H

Une liaison covalente simple est formée entre les deux atomes d'hydrogène. Cette liaison est appelée doublet liant (DL), représenté par le trait (-) dans le diagramme de Lewis. Les deux atomes d'hydrogène partagent un doublet d'électrons pour former la liaison covalente, stabilisant ainsi la molécule de H₂.

Dans la molécule H₂, chaque atome d'hydrogène est entouré de deux électrons. Par conséquent, la règle de l'octet n'est pas applicable dans ce cas.

2. **Liaison covalente double:** Dans ce type de liaison, deux paires d'électrons sont partagées entre deux atomes.

Dans la molécule O₂, la liaison se forme entre les deux atomes d'oxygène.

Structure électronique de ⁸O: 1s²2s²2p⁴

La couche de valence est représentée par des cases remplies par 6 électrons:



Diagramme de Lewis de ⁸O: O:

Diagramme de Lewis de O₂: <O=O>

Pour cette molécule, la règle de l'octet est vérifiée pour chaque atome d'oxygène car chaque atome d'oxygène est entouré de huit électrons. Chaque oxygène (O) est entouré de deux doublets non liants (doublets libres) (4 électrons) et deux doublets liants (4 électrons). Les doublets liants indiquent une liaison covalente double entre les atomes d'oxygène dans la molécule O₂.

3. **Liaison covalente triple:** Dans ce type de liaison, trois paires d'électrons sont partagées entre deux atomes.

Exemple:

Le diazote (N₂) est une molécule diatomique composée de deux atomes d'azote.

Structure électronique de ${}_{7}\text{N}$: $1s^2 2s^2 2p^3$

La couche de valence est représentée par des cases remplies par 5 électrons:



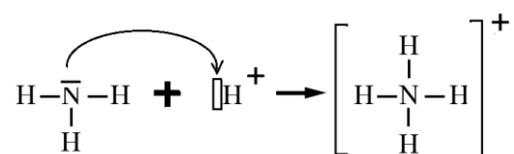
Diagramme de Lewis de l'atome d'azote ${}_{7}\text{N}$: $|\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

Diagramme de Lewis de la molécule N_2 : $|\text{N}\equiv\text{N}|$

Dans la molécule N_2 , la règle de l'octet est vérifiée pour les deux atomes d'azote, car chaque atome est entouré de huit électrons. Les deux atomes d'azote sont liés par trois doublets liants, indiquant une liaison covalente triple. La molécule N_2 possède également deux doublets non liants.

4. **La liaison covalente de coordination** (anciennement appelée liaison dative) est un type de liaison covalente qui se forme entre deux atomes. Dans ce type de liaison, l'un des atomes (appelé atome donneur) fournit un doublet d'électrons de sa couche externe à l'autre atome (appelé atome accepteur), qui présente une lacune électronique ou une orbitale atomique vide (case vide) dans sa couche de valence. Cette interaction permet à l'atome accepteur de compléter son octet ou d'atteindre une configuration électronique plus stable.

Dans l'exemple de la réaction entre la molécule NH_3 et l'ion H^+ , l'azote (N) de la molécule NH_3 possède un doublet non liant dans sa couche de valence.



Cet atome d'azote peut former une liaison de coordination avec l'ion d'hydrogène (H^+) qui possède une orbitale atomique vide dans sa couche de valence. L'azote de NH_3 partage son doublet non liant avec l'ion H^+ , formant ainsi une liaison de coordination. Dans cette liaison, l'azote agit comme un donneur de doublet électronique, tandis que l'ion H^+ agit comme un accepteur de doublet électronique. Cette réaction permet de former la molécule NH_4^+ , où l'ion H^+ est coordonné à l'azote de NH_3 par une liaison de coordination.

La valence d'un atome est le nombre de liaisons qu'il peut former dans une molécule ou un ion.

Dans la molécule de H₂O, le nombre de liaisons que peut former l'oxygène est 2.

Structure électronique de ${}_8\text{O}$: $1s^2 2s^2 2p^4$

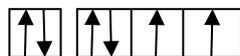
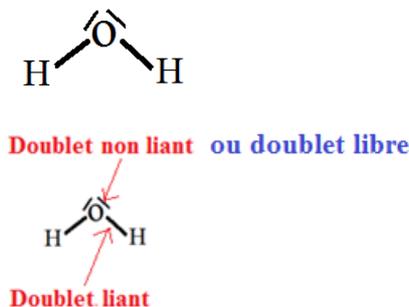


Diagramme de Lewis de H₂O:



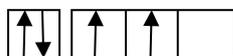
La molécule d'eau possède deux doublets non liants et deux doublets liants.

Pour la molécule du méthane CH₄:

Le carbone (${}_6\text{C}$) à l'état fondamental possède la configuration électronique suivante:

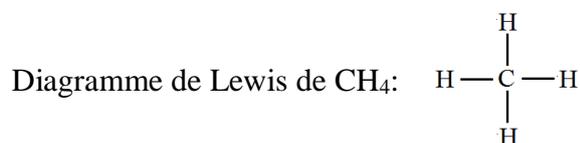
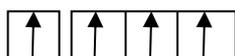
$1s^2 2s^2 2p^2$,

La couche de valence contient 4 électrons, dont deux électrons célibataires dans la sous-couche p.



Cet état de valence ne permet pas au carbone de former les quatre liaisons avec l'atome d'hydrogène. Pour cette raison, il doit passer à l'état excité suivante:

Carbone excité: C* : $1s^2 2s^1 2p^3$



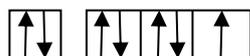
La molécule CH₄ possède donc quatre doublets liants.

Remarque:

La valence d'un atome peut être augmentée par excitation, à condition que l'atome possède simultanément des doublets électroniques et des orbitales atomiques vides accessibles dans sa couche de valence. Toutefois, il convient de noter que cette possibilité n'est pas toujours présente, rendant ainsi impossible l'augmentation de la valence d'un atome dans certains cas.

Cette situation est particulièrement vraie pour les éléments de la deuxième période qui ne possèdent pas de sous-couches d.

Prenons l'exemple du fluor : Le numéro atomique (Z) du fluor est 9, et sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^5$.



Dans ce cas, la sous-couche d n'existe pas dans la deuxième période. Par conséquent, il n'est pas possible d'effectuer des excitations électroniques pour augmenter la valence du fluor.

IV.1.3. Polarisation des liaisons covalentes-caractère ionique partiel

Une liaison covalente est considérée comme polaire lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes impliqués dans la liaison est non nulle. Dans ce cas, l'atome ayant une plus grande électronégativité a une plus grande attraction pour les électrons partagés, ce qui crée une répartition asymétrique de la charge.

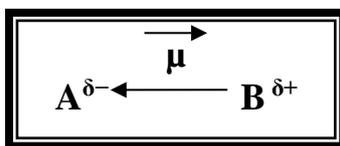
En général, lors de la formation d'une liaison hétéronucléaire entre A et B, le nuage électronique est déformé, ce qui signifie que l'atome le plus électronégatif attire davantage le doublet électronique de la liaison vers lui. Cela entraîne une répartition inégale de la charge, créant ainsi des charges partielles sur chaque atome.

δ^+ sur l'atome le moins électronégatif ;

δ^- sur l'atome le plus électronégatif ;

Suite à cette différence d'électronégativité entre ces deux atomes, il se crée ainsi un moment dipolaire noté: μ .

Le moment dipolaire entre deux atomes A et B avec $\chi_A > \chi_B$ est représenté par le schéma suivant:



Le moment dipolaire est une mesure expérimentale de la polarité d'une molécule. Selon la convention, le vecteur du moment dipolaire est orienté de la charge positive vers la charge négative, c'est-à-dire du pôle donneur vers le pôle accepteur.

Le moment dipolaire (μ) entre les atomes A et B est déterminé en multipliant la charge électrique partielle (δ) d'un des pôles par la distance (d) qui les sépare, selon la relation suivante :

$$\mu = \delta \cdot d$$

δ : charge électrique partielle , partagée entre les deux atomes ($0 < \delta < e$) , en coulomb (C)

d : distance entre les deux noyaux (en mètre (m)).

μ : moment dipolaire en Coulomb. mètre (C.m) ou en Debye.

Définition du Debye

Le moment dipolaire crée entre deux charges $+e$ et $-e$, (unité de charge partielle exprimée en coulomb), distantes de 1\AA , est égal à $4,8D$, ainsi ;

$$\mu = e \times d = 4,8D \Rightarrow 1D = \frac{e \times d}{4,8} = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 10^{-10}}{4,8}$$

$$\Rightarrow 1D = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

Pour évaluer le pourcentage du caractère ionique partiel (%**C.I.P**) de la liaison polarisée en comparant son moment dipolaire expérimental $\mu_{\text{expérimentale}}$ à celui qu'elle aurait si elle était une molécule à 100 % ionique μ_{ionique} :

$$\% \text{C.I.P} = \frac{\mu_{\text{expérimental}}}{\mu_{\text{ionique}}} \times 100$$

$$\Rightarrow \% \text{C.I.P} = \frac{\delta \times d}{e \times d} \times 100 = \frac{\delta}{e} \times 100$$

Exemples d'application

Pour chaque composé (H-F, H-Cl, H-Br et H-I), nous allons calculer le moment dipolaire ionique, la charge partielle δ et le pourcentage du caractère ionique partiel (% CIP).

Voici les résultats des calculs pour chaque composé (H-F, H-Cl, H-Br et H-I) donnés sous forme de tableau (Tableau 1) :

Tableau 1: Valeurs du moment dipolaire ionique, la charge partielle δ et % CIP

Composé	Longueur de liaison $d(\text{\AA}^\circ)$	$\mu_{\text{ionique}}(\text{D})$ = $e \cdot d$	$\mu_{\text{expérimental}}(\text{D})$ = $\delta \cdot d$	δ (C)	% (C.I.P)
H-F	0,92	4,42	1,98	$0,72 \cdot 10^{-19}$	44,8
H-Cl	1,28	6,15	1,03	$0,27 \cdot 10^{-19}$	16,75
H-Br	1,43	6,87	0,79	$0,18 \cdot 10^{-19}$	11,5
H-I	1,62	7,78	0,38	$0,078 \cdot 10^{-19}$	4,88

Chaque composé du tableau ci dessus possède un moment dipolaire non nul, ce qui indique que ces molécules sont polaires.

Prenant l'exemple de la molécule HBr



$$\mu_{\text{exp}}(\text{HBr}) = \delta \cdot d_{\text{HBr}} \iff \delta = \mu_{\text{exp}}(\text{HBr}) / d_{\text{HBr}} = 0,18 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\% (\text{C.I.P}) = (\mu_{\text{expérimental}} / \mu_{\text{ionique}}) \cdot 100 = 100 \delta / e = 11,5\%$$

$\mu_{\text{exp}}(\text{HBr}) \neq 0$, la molécule HBr est polaire

Interprétation des résultats:

Pour le composé H-F, la longueur de liaison est courte, indiquant une liaison forte. Le moment dipolaire ionique théorique est élevé, ce qui suggère une polarité importante dans la liaison. Cependant, le moment dipolaire expérimental est inférieur à la valeur théorique, indiquant une certaine différence entre la théorie et l'expérience. La charge partielle δ est également élevée, montrant une répartition inégale des charges entre l'atome d'hydrogène et l'atome de fluor. Le % CIP est d'environ 45 %, ce qui suggère un caractère ionique significatif dans la liaison.

Pour le composé H-Cl, la longueur de liaison est plus grande que celle de H-F, indiquant une liaison plus faible. Le moment dipolaire ionique théorique est élevé, mais le moment dipolaire expérimental est considérablement réduit. Cela suggère une différence significative entre la théorie et l'expérience. La charge partielle δ est plus faible que pour H-F, indiquant une répartition moins marquée des charges. Le % CIP est d'environ 17 %, ce qui suggère un caractère ionique moins important que dans H-F.

Pour le composé H-Br, la longueur de liaison est plus grande que celle de H-Cl, indiquant une liaison encore plus faible. Le moment dipolaire ionique théorique est élevé, mais le moment dipolaire expérimental est considérablement réduit. La charge partielle δ est encore plus faible que pour H-Cl, montrant une répartition des charges encore moins marquée. Le % CIP est de 11,5 %, indiquant un caractère ionique moins significatif.

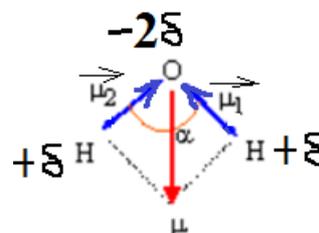
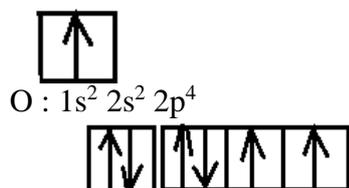
Dans un autre exemple, le moment dipolaire d'une liaison OH est de $\mu_{\text{OH}} = 1,51 \text{ D}$. L'angle de valence α dans la molécule d'eau (H_2O) est de 104,5 degrés. Pour calculer le moment dipolaire de la molécule H_2O , nous prenons en compte le fait qu'il y a deux liaisons OH dans la molécule, formant un angle de 104,5 degrés entre elles.

En utilisant la relation trigonométrique appropriée, nous pouvons calculer le moment dipolaire total ($\mu_{\text{H}_2\text{O}}$) :

Solution:

Les moments dipolaires des liaisons OH sont représentés sur le schéma ci-dessous.

H : $1s^1$;



L'angle entre les deux liaisons OH vaut $104,5^\circ$

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_{\text{OH}}$$

$$\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$$

$$\mu^2 = (\mu_{\text{H}_2\text{O}})^2 = (\mu_1)^2 + (\mu_2)^2 - 2 \mu_1 \mu_2 \cos(\alpha) = 1,85 \text{ D}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = (2 (\mu_2)^2 + 2(\mu_2)^2 \cos(\alpha))^{0,5} = (\mu_2) (2 (1 + \cos(\alpha))^{0,5} = 1,85 \text{ D}$$

Le tableau suivant donne la relation entre %CIP et la différence d'électronégativité ($\Delta\chi$) de différents composés acides.

Tableau 2 : Valeurs de % (C.I.P) et $\Delta\chi$

Composé	% (C.I.P)	$\Delta\chi$
H-F	45	1,9
H-Cl	17	0,9
H-Br	12	0,7
H-I	5	0,4

- Le pourcentage de caractère ionique augmente en fonction de la différence d'électronégativité entre les atomes.
- La différence d'électronégativité nous fournit des informations sur la nature de la liaison.
- Lorsqu'une molécule est composée de plus de deux atomes, le moment dipolaire total est obtenu en additionnant les vecteurs représentatifs de chaque moment dipolaire individuel. Si cette somme n'est pas égale à zéro, la molécule est considérée comme polaire ; sinon, elle est qualifiée d'apolaire.
- Si la différence d'électronégativité entre deux éléments est comprise entre 0,4 et 1,7, la liaison entre ces atomes est qualifiée de covalente polarisée.

- Si la différence d'électronégativité est supérieure à 1,7, la liaison entre ces éléments est généralement considérée comme ionique.
- Si la différence d'électronégativité est inférieure à 0,4, la liaison a tendance à être plutôt covalente pure.

Exemples:

Molécules polaires : L'eau (H₂O), l'acide fluorhydrique (HF), le chlorométhane (CH₃Cl).

Molécules apolaires : Le dihydrogène (H₂), le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), le tétrachlorure de carbone (CCl₄).

Molécules ioniques (La liaison ionique implique un transfert d'électrons d'un atome à un autre) : Le chlorure de sodium (NaCl), le fluorure de lithium (LiF), le chlorure de potassium (KCl).

La charge formelle :

En chimie, une charge formelle (C.F), est la charge hypothétique attribuée à un atome dans une molécule, en supposant que les électrons dans toutes les liaisons chimiques sont partagés de manière égale entre les atomes, indépendamment de leur électronégativité relative. En termes simples, la charge formelle est la différence entre le nombre d'électrons de valence d'un atome dans un état libre neutre et le nombre attribué à cet atome dans une structure de Lewis. Lors de la détermination de la meilleure structure de Lewis (ou de la structure de résonance prédominante) pour une molécule, la structure est choisie de manière à ce que la charge formelle sur chacun des atomes soit aussi proche de zéro que possible.

La charge formelle de n'importe quel atome dans une molécule peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Charge Formelle} = V - L - B/2$$

où V est le nombre d'électrons de valence de l'atome neutre à l'état isolé (dans son état fondamental libre).

L est le nombre d'électrons de valence non liants attribués à cet atome dans la structure de Lewis de la molécule.

et B est le nombre total d'électrons partagés dans des liaisons avec d'autres atomes dans la molécule.

Exemples :

1. Le CO₂ est une molécule neutre avec un total de 16 électrons de valence. Il existe différentes manières de dessiner la structure de Lewis :

- ✓ Le carbone est lié en simple liaison aux deux atomes d'oxygène (carbone = +2, oxygènes = -1 chacun, charge formelle totale = 0).

- ✓ Le carbone est lié en simple liaison à un oxygène et en double liaison à l'autre (carbone = +1, oxygène en double liaison = 0, oxygène en simple liaison = -1, charge formelle totale = 0).
- ✓ Le carbone est lié en double liaison aux deux atomes d'oxygène (carbone = 0, oxygènes = 0, charge formelle totale = 0). Même si les trois structures donnent une charge totale de zéro, la dernière structure est préférable car elle ne comporte aucune charge dans la molécule.

2. L'ion ammonium de formule brute NH_4^+ est un ion polyatomique de charge électrique positive.

$$\text{La charge formelle sur l'atome H} = 1 - 0 - 2/2 = 0$$

$$\text{La charge formelle sur l'atome N} = 5 - 0 - 8/2 = +1$$

3. Le méthane est un gaz composé de molécules de quatre atomes d'hydrogène et d'un atome de carbone. Sa formule est notée CH_4 . Ce gaz est présent à l'état naturel.

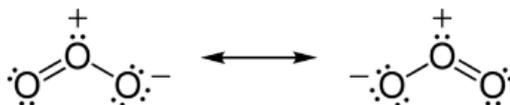
$$\text{La charge formelle sur l'atome H} = 1 - 0 - 2/2 = 0$$

$$\text{La charge formelle sur l'atome C} = 4 - 0 - 8/2 = 0$$

4. L'ozone, ou trioxygène, est une substance de formule chimique O_3 : ses molécules sont triatomiques, formées de trois atomes d'oxygène. L'ozone est ainsi une variété allotropique de l'oxygène, mais bien moins stable que le dioxygène O_2 , en lequel il tend naturellement à se décomposer.

Mésomérie (résonance chimique) : Souvent, plusieurs représentations de Lewis sont possibles pour une même molécule. C'est, par exemple, le cas du benzène C_6H_6 . Dans ces cas, la structure réelle de la molécule est intermédiaire entre toutes ces représentations. On dit qu'il y a mésomérie (ou résonance chimique) entre ces représentations.

Exemple : Les charges formelles de tous les atomes dans les deux formes de résonance de O_3 sont les suivantes :



Forme I

$$\text{CF}(\text{O}_A) = [6 - 4 - 1/2(4)] = 0$$

$$\text{CF}(\text{O}_B) = [6 - 2 - 1/2(6)] = 1$$

$$\text{CF}(\text{O}_C) = [6 - 6 - 1/2(2)] = -1$$

Forme II

$$\text{CF}(\text{O}_A) = [6 - 6 - 1/2(2)] = -1$$

$$\text{CF}(\text{O}_B) = [6 - 2 - 1/2(6)] = 1$$

$$\text{CF}(\text{O}_C) = [6 - 4 - 1/2(4)] = 0$$

Les formes I et II ont les mêmes charges formelles mais sur différents atomes d'oxygène, donc elles contribuent de manière égale à l'hybride de résonance. Le passage d'une forme à l'autre suggère que l'ozone présente une résonance, c'est à dire qu'il ne peut pas être représenté de manière précise par l'une des deux structures de Lewis. Au lieu de cela, il prend la forme d'une molécule hybride, qui est une moyenne des deux structures de résonance. Cette molécule hybride a deux liaisons d'une longueur et demi égales, au lieu d'une liaison simple O-O et d'une double liaison O=O comme le montrent les structures de résonance. Les schémas de Lewis des structures de résonance de l'ozone sont une représentation inexacte de l'ozone et de la résonance en général. Par conséquent, il est important de comprendre les limitations des structures de Lewis et d'utiliser d'autres méthodes pour représenter de manière précise la structure moléculaire des composés.

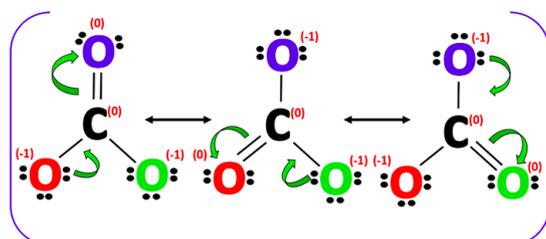
Exemple : La structure électronique de l'ion carbonate CO_3^{2-} ne peut être décrite par une seule structure électronique de Lewis.

La charge formelle sur l'oxygène, $\text{CF}(\text{O}) = 6 - 6 - \frac{1}{2}(2/2) = -1$

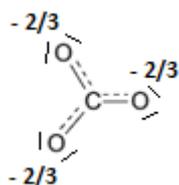
La charge formelle sur le deuxième l'oxygène, $\text{CF}(\text{O}) = 6 - 4 - \frac{1}{2}(4/2) = 0$

La charge formelle sur l'oxygène, $\text{CF}(\text{C}) = 4 - 0 - \frac{1}{2}(8/2) = 0$

Les structures de Lewis décrivant CO_3^{2-} ont trois représentations équivalentes.



Aucune de ces structures ne décrit précisément la liaison. Chacune d'entre elles suppose la formation d'une double liaison carbone-oxygène et de deux liaisons simples carbone-oxygène, mais en réalité, toutes les longueurs de liaison carbone-oxygène sont identiques expérimentalement. Nous pouvons représenter ces trois formes de résonance de l'ion carbonate par la forme hybride, souvent appelée hybride de résonance :



Hybride de résonance

La molécule réelle sera un hybride de résonance entre ces trois formes mésomères, dans cet hybride, les trois liaisons et les trois oxygènes seront strictement équivalents entre eux.

Les doublets électroniques qui se déplacent pour passer d'une forme à l'autre correspondent au fait que les électrons dans un tel système ne sont pas strictement localisés. Ils sont susceptibles de se déplacer dans la molécule, on dit qu'ils sont délocalisables. C'est cela le phénomène de mésomérie. On les représentera par des traits pointillés dans l'hybride de résonance. De même la charge électrique négative n'est pas localisée sur un des atomes d'oxygène en particulier, elle se répartit également entre les deux, on indiquera donc une charge $-2/3$ pour chaque oxygène dans l'hybride de résonance.

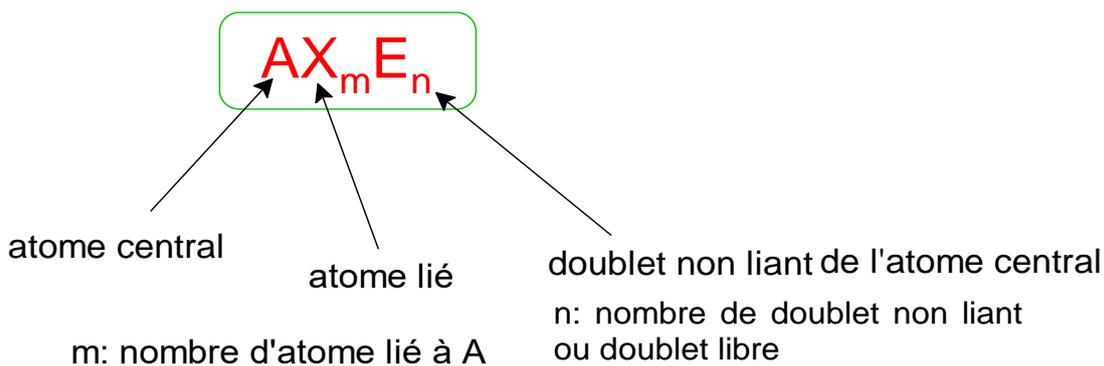
On donne quelques règles d'estimation de la stabilité des structures de résonance

1. Plus le nombre de liaisons covalentes est élevé, plus la stabilité est grande puisque plus d'atomes auront des octets complets.
2. La structure avec le moins grand nombre de charges formelles est plus stable
3. La structure avec le moins de séparation de la charge formelle est plus stable
4. Une structure avec une charge négative sur l'atome électronégatif le plus électronégatif sera plus stable.
5. Les charges positives sur l'atome le moins électronégatif (le plus électropositif) sont plus stables.

IV.1.4. La théorie VSEPR et règle de Gillespie

La théorie VSEPR "Valence Shell Electron Pair Repulsion" (en français, RPECV : "Répulsion des Paires Électroniques de la Couche de Valence"), également connue sous le nom de théorie de Gillespie, est une méthode utilisée pour prédire la géométrie des molécules en se basant sur la répulsion des paires électroniques dans la couche de valence. Cette théorie repose sur l'observation que les électrons des doublets liants ou non liants se repoussent mutuellement en raison des forces électriques répulsives. Ainsi, les doublets électroniques sont arrangés autour de chaque atome de manière à minimiser ces forces répulsives. La théorie VSEPR repose sur certaines règles fondamentales :

- À partir de la formule déduite de la théorie de Lewis, on désigne une molécule par la formule générale : $\mathbf{AX}_m\mathbf{E}_n$



- L'arrangement des paires électroniques, qui vise à minimiser la répulsion des doublets, dépend uniquement de la somme $m + n$. La géométrie des molécules est déterminée par le nombre m (référez-vous au Tableau 3).

Tableau 3: Figure de répulsion en fonction de la somme $m + n$

$m + n$	Figure de répulsion ou arrangement des paires électroniques
2	Segment de droite
3	Triangle
4	Tétraèdre
5	Bipyramide trigonale
6	Octaèdre

- En première approximation, les liaisons multiples (double ou triple) sont considérées comme si elles ne comportaient qu'un seul doublet de répulsion plus intense. Ces liaisons occupent donc plus d'espace que les liaisons simples. L'ordre de répulsion des électrons est le suivant :
 Répulsion de la liaison triple > Répulsion de la liaison double > Répulsion de la liaison simple

➤ Les paires liantes et non- liantes sont traitées différemment.

a. Les doublets non liants occupent davantage d'espace que les doublets liants. L'ordre de répulsion des doublets électroniques est le suivant :



b. Lorsque l'électronégativité de l'atome lié (X) est plus élevée que celle de l'atome central (A), le nuage électronique du doublet liant est déformé vers l'atome X, ce qui réduit la densité électronique autour de l'atome A. En conséquence, on observe une diminution de l'angle entre les liaisons. Les angles de liaison XAX sont régulières en absence de tout doublet électronique libre.

Le tableau 4 présente la formule VSEPR, la géométrie et l'angle XAX associés. La Figure 1 illustre les différentes géométries avec leurs angles correspondants.

Tableau 4: Formule VSEPR, géométrie et angle XAX.

formule VSEPR	Géométrie	angle de liaison XAX (°)	Exemple
AX ₂	Linéaire	180	CO ₂
AX ₃	Triangulaire ou trigonale	120	BCl ₃
AX ₄	Tétraédrique	109,28	CH ₄
AX ₅	Bipyramide trigonale ou Pentagonale	90 , 120, 180	PCl ₅
AX ₆	Octaédrique	90	SF ₆

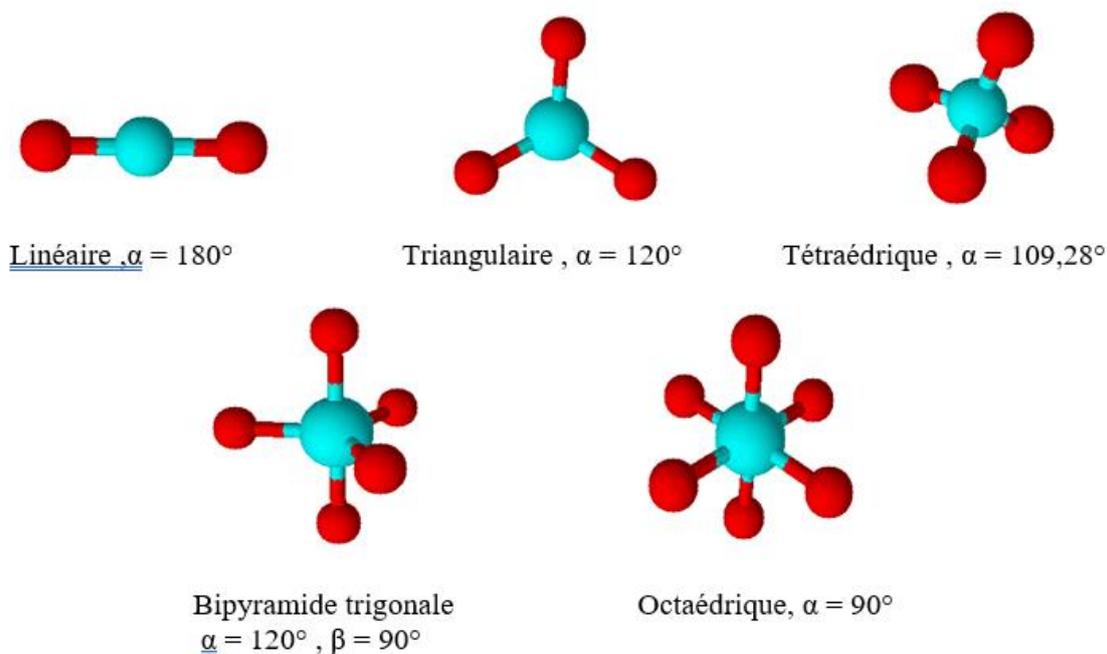


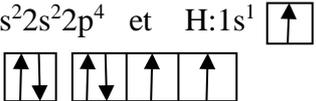
Figure 1: Différentes géométries et leurs angles

Remarques:

- Il est important de ne pas confondre la figure de répulsion et la géométrie d'une molécule. La figure de répulsion associée à un atome dans une molécule est déterminée par le nombre total de paires d'électrons libres (DNL) et de liaisons (DL), tandis que la forme de la molécule (la géométrie) est le résultat de l'agencement des liaisons uniquement (DL).

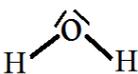
- Lorsque la molécule ne contient que des paires liantes (DL), la géométrie de la molécule est identique à la figure de répulsion (voir tableau ci-dessus). Cependant, si la molécule possède une ou plusieurs paires non liantes, la géométrie de la molécule ne correspond plus à la figure de répulsion. La présence de doublets non liants (DNL) dans la molécule entraîne une déformation des structures régulières.

Exemples: CH₄, NH₃, H₂O

- Dans la molécule d'eau: L'oxygène à l'état fondamental: $sO: 1s^2 2s^2 2p^4$ et $H: 1s^1$ 

Par cette configuration l'oxygène il peut faire deux liaisons avec deux atomes d'hydrogène.

Représentation de Lewis :



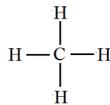
- Dans la molécule CH₄ : le carbone à l'état fondamental donne : $1s^2 2s^2 2p^2$

Il doit passer à l'état excité suivante: $C^*: 1s^2 2s^1 2p^3$

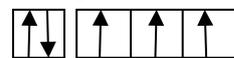


Cet état excité permet au carbone de faire 4 liaisons avec 4 atomes d'hydrogène.

Représentation de Lewis :

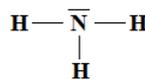


- Dans la molécule NH₃ : l'azote à l'état fondamental donne : $1s^2 2s^2 2p^3$



Cet état fondamental permet à l'azote de faire 3 liaisons avec 3 atomes d'hydrogène avec un doublet libre.

Représentation de Lewis de la molécule NH₃ :



Formule VSEPR:

AX₄

AX₃E

AX₂E₂

CH₄

NH₃

H₂O

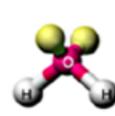
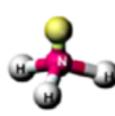
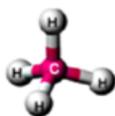


Figure de répulsion:

Tétraèdre

Tétraèdre

Tétraèdre

Géométrie:

Tétraèdre

Pyramide
trigonale

Coudée

Figure de répulsion: (on prend en considération la somme n+m)

Géométrie: (on prend en considération le nombre m)

Les angles de liaison des molécules CH₄, NH₃ et H₂O suivent l'ordre suivant : HCH > HNH > HOH. Les doublets non liants exercent une forte répulsion, ce qui contribue à réduire l'angle de liaison.

Voici le tableau 5 donnant des exemples de molécules avec leurs figures de répulsion et géométries.

IV.1.5. Insuffisance du modèle de Lewis

- La règle de l'octet ne s'applique pas toujours aux molécules, comme dans le cas de PCl₅.
- Le modèle de Lewis ne permet pas d'expliquer le caractère paramagnétique (présence d'électrons célibataires) de molécules telles que O₂.
- La formule de Lewis ne permet pas de prédire la géométrie des molécules avec précision, comme c'est le cas de l'ozone (O₃).
- Le modèle de Lewis ne fournit aucune information sur la force des liaisons entre les atomes.

Voici ,en partie annexe, un tableau englobant les formules VSEPR, les figures de répulsion correspondantes, les géométries associées, ainsi que des exemples illustratifs.

IV.2. La théorie quantique

IV.2.1.Méthode L.C.A.O.

L.C.A.O.: signification en anglais: **L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals, en français ; Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques. La théorie est introduite par Mulliken en 1932. Cette approche consiste à déterminer , par exemple pour une molécule diatomique AB, une fonction d'onde moléculaire ψ_{AB} en combinant linéairement entre la fonction d'onde de l'atome A (ψ_A) et la fonction d'onde de l'atome B (ψ_B).

Ainsi, la molécule AB possède une orbitale moléculaire (OM) décrite par l'équation suivante :

$$\psi_{AB} = c_A\psi_A + c_B\psi_B \dots\dots (*)$$

Dans cette équation, c_A et c_B sont des coefficients qui représentent les contributions respectives des orbitales atomiques A et B à la formation de l'orbitale moléculaire ψ_{AB} . La combinaison linéaire des orbitales atomiques permet de décrire la distribution des électrons dans la molécule et d'obtenir des informations sur ses propriétés chimiques et physiques.

Exemple: molécule d'hydrogène H₂

H_A :Orbitale Atomique 1s_A ==> Ψ_A

H_B :Orbitale Atomique $1s_B \implies \Psi_B$

La molécule $H_A - H_B$: Orbitale Moléculaire Ψ_{AB} qui est la combinaison des deux orbitales précédents (relation (*)).

En réalité seul le carré de la fonction d'onde possède un sens physique (probabilité de présence).

$$\Psi_{AB}^2 = (c_A \Psi_A + c_B \Psi_B)^2 = c_A^2 \Psi_A^2 + 2 c_A c_B \Psi_A \Psi_B + c_B^2 \Psi_B^2$$

avec :

$c_A^2 \Psi_A^2$: c'est la probabilité de trouver l'électron près de A

$c_B^2 \Psi_B^2$: c'est la probabilité de trouver l'électron près de B

$2 c_A c_B \Psi_A \Psi_B$: c'est la probabilité de trouver l'électron entre A et B (LIAISON)

Pour des raisons de symétrie les atomes A et B jouent le même rôle et il n'y a donc pas de raison que l'électron soit plus près de A que de B ou inversement.

La probabilité de trouver l'électron près de A est donc égale à la probabilité de le trouver près de B.

Mathématiquement, cela se traduit par l'égalité suivante :

$$c_A^2 \Psi_A^2 = c_B^2 \Psi_B^2$$

De plus dans ce cas les orbitales Ψ_A et Ψ_B sont totalement identiques (orbitales 1s toutes deux) et il n'y a pas lieu de les distinguer, on a donc :

$$c_A^2 = c_B^2 \implies c_B = \pm c_A$$

On aura donc deux solutions pour Ψ_{AB}

Si $c_B = c_A$: $\Psi_{AB} = c_A \Psi_A + c_A \Psi_B = c_A (\Psi_A + \Psi_B)$

Si $c_B = -c_A$: $\Psi_{AB} = c_A \Psi_A - c_A \Psi_B = c_A (\Psi_A - \Psi_B)$

Ces deux expressions seront simultanément solutions de l'équation de Schrödinger.

On obtient donc deux orbitales moléculaires à partir des deux orbitales atomiques.

Les deux orbitales moléculaires formées ont des énergies différentes, l'une liante stabilisée et l'autre anti-liante déstabilisée.

On peut montrer et nous l'admettrons que l'énergie de l'orbitale anti-liante est supérieure à celle de l'orbitale liante.

- ❖ La fonction $c_A (\Psi_A + \Psi_B)$ est appelée liante car elle correspond à un renforcement de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la création de la liaison.
- ❖ Inversement la fonction $c_A (\Psi_A - \Psi_B)$ est appelée anti-liante car elle correspond à une diminution de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la destruction de la liaison.

En d'autres termes, une orbitale moléculaire est considérée comme liante lorsque les orbitales atomiques dont elle est formée sont en phase, c'est-à-dire que l'interférence de leurs fonctions d'onde est constructive. Cela conduit à une stabilisation de la liaison entre les atomes. En revanche, une orbitale moléculaire est considérée comme antiliante lorsque les orbitales atomiques dont elle est formée sont en opposition de phase, c'est-à-dire que l'interférence de leurs fonctions d'onde est destructive. Cela conduit à une déstabilisation de la liaison entre les atomes. Dans une orbitale moléculaire liante, la probabilité de présence des électrons entre les atomes augmente, favorisant ainsi la formation de la liaison chimique. En revanche, dans une orbitale moléculaire antiliante, la probabilité de présence des électrons entre les atomes diminue, ce qui traduit par la destruction de la liaison chimique.

Posons la fonction d'onde moléculaire $\psi_1 = c_A (\Psi_A + \Psi_B)$ et appliquons la condition de normalisation sur ψ_1 .

On obtient:

$$\int_{\infty} \psi_1^2 dV = (c_A)^2 \int_{\infty} (\psi_A + \psi_B)^2 = (c_A)^2 \int_{\infty} [(\psi_A)^2 + (\psi_B)^2 + 2\psi_A\psi_B] dV (*)$$

Les orbitales atomiques Ψ_A et Ψ_B sont déjà normées

$$\int_{\infty} \psi_A^2 dV = 1 \quad \text{et} \quad \int_{\infty} \psi_B^2 dV = 1$$

On passe au calcul de l'intégrale de recouvrement ; $S = \int_{\infty} \psi_A \psi_B dV = \frac{1}{2c_A^2}$

L'intégrale de recouvrement (ou recouvrement de chevauchement), souvent notée "S," est une quantité mathématique utilisée en chimie quantique pour représenter le degré de chevauchement spatial entre deux orbitales atomiques. Dans le contexte de la chimie quantique, les orbitales atomiques sont des fonctions d'onde qui décrivent la probabilité de trouver un électron dans une région donnée autour d'un noyau atomique. L'intégrale de recouvrement est une mesure du chevauchement spatial entre les deux orbitales. Plus l'intégrale est proche de 1,

plus le chevauchement est élevé, ce qui signifie que les orbitales se chevauchent fortement et sont plus susceptibles de former une liaison chimique.

L'équation (*) donne: $c_A^2 = \frac{1}{2(1+S)}$

Le coefficient $c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$ et la fonction $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\psi_A + \psi_B)$

De même, en posant la fonction d'onde moléculaire $\psi_2 = c_A(\psi_A - \psi_B)$, le coefficient

$c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$ et la fonction $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\psi_A - \psi_B)$

Lorsque :

$S > 0$: l'orbitale formée est liante.

$S < 0$: l'orbitale formée est antiliante.

$S = 0$: l'orbitale formée est nonliante.

La figure suivante donne les fonctions d'onde ψ_1 , ψ_A , ψ_B ainsi que leurs carrés ψ_1^2 , ψ_A^2 et ψ_B^2 . Le carré ψ_1^2 a une valeur appréciable entre les deux noyaux; ce qui indique la formation d'une liaison chimique entre les deux hydrogènes. Ce qui confirme que ψ_1 est réellement une orbitale liante. Dans la même figure, la fonction ψ_2 est désignée comme une orbitale antiliante car la densité électronique ψ_2^2 a une valeur très faible entre les deux noyaux.

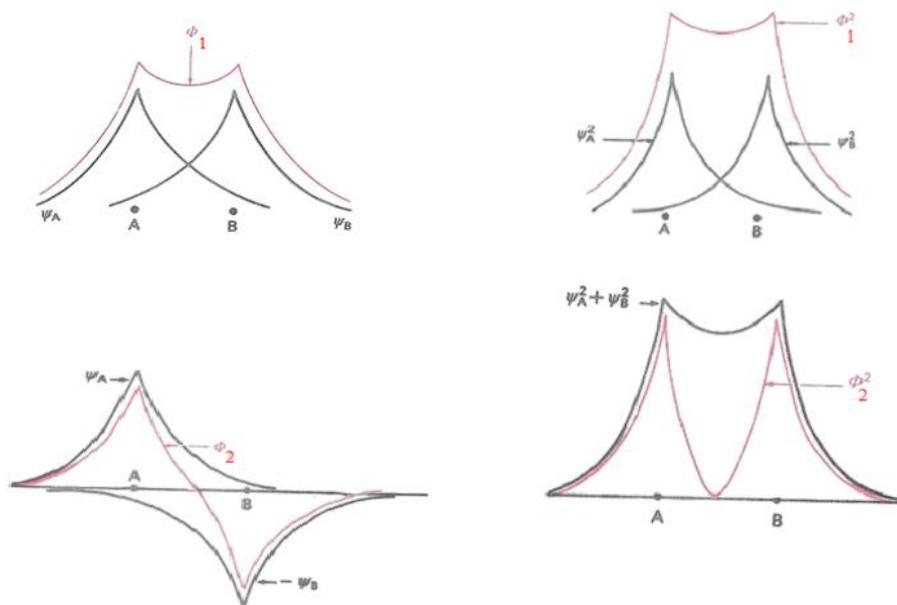


Figure 2: Les orbitales moléculaires liantes et anti-liantes et leurs densités électroniques

On peut généraliser ce résultat en disant que la combinaison de $n(\text{OA})$ conduit à la formation de $n(\text{OM})$.

Conditions de combinaison de deux OA

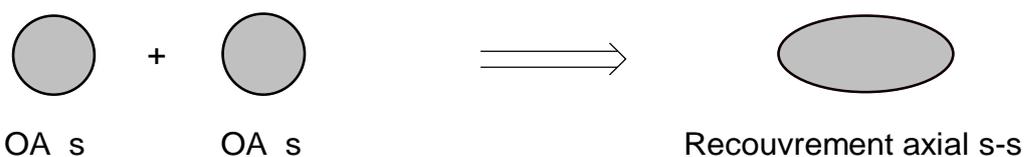
Lors de la formation des liaisons ou des orbitales moléculaires, certaines conditions doivent être remplies pour la combinaison de deux Orbitales Atomiques :

1. Couche de valence : Seules les orbitales atomiques situées dans la couche de valence des atomes sont impliquées dans la formation des liaisons et, par conséquent, dans la formation des orbitales moléculaires. Les électrons de la couche de valence sont les principaux participants à la formation des liaisons chimiques.
2. Énergies proches : Les orbitales atomiques impliquées dans la combinaison doivent avoir des énergies voisines. Cela favorise la stabilité et la formation d'orbitales moléculaires bien définies. Des écarts d'énergie significatifs entre les orbitales atomiques peuvent rendre la combinaison difficile ou impossible.
3. Règles de répartition des électrons : La répartition des électrons dans les orbitales moléculaires suit les règles établies pour les orbitales atomiques (voir détaillées ci-dessous).
4. Symétrie compatible : L'interaction entre les orbitales atomiques doit conduire à un recouvrement significatif et non nul. Cela implique que les orbitales atomiques impliquées doivent avoir une symétrie compatible pour permettre une interaction constructive. Le recouvrement des orbitales est essentiel pour la formation de liaisons chimiques stables.

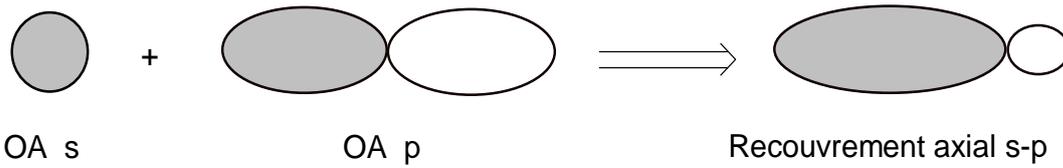
En respectant ces conditions, la combinaison des orbitales atomiques permet la formation d'orbitales moléculaires et la création de liaisons chimiques dans les molécules. Cela contribue à la stabilité et aux propriétés chimiques des composés.

IV.2.2. Les types de recouvrements des orbitales atomiques

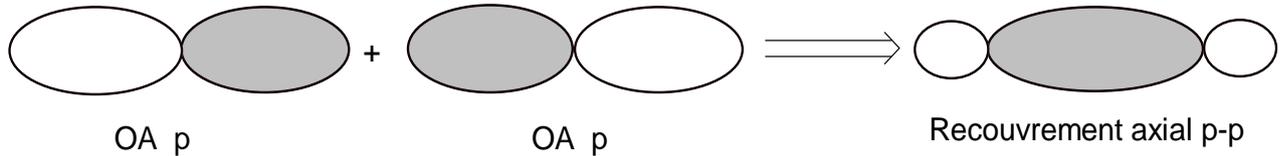
Recouvrement axial: Il existe trois types de recouvrement axial



Exemple: H_2



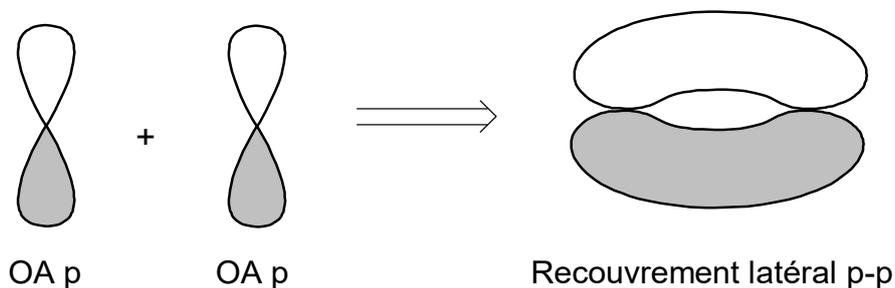
Exemple: HCl



Exemple: Cl₂

Ces trois types de recouvrement axial conduisent à la formation d'une liaison de type σ (sigma) ou à la création d'une orbitale moléculaire (OM) de type σ , qui possède une énergie élevée. En raison de la symétrie axiale de ces OM, les deux atomes liés conservent la possibilité de tourner l'un par rapport à l'autre autour de l'axe de la liaison σ . Lorsque les orbitales atomiques se recouvrent axialement, elles créent une interaction directe entre les électrons des atomes liés. Le recouvrement axial permet le partage efficace des électrons et favorise la formation de liaisons chimiques stables.

Recouvrement latéral: La formation de la liaison chimique se produit par le recouvrement latéral entre des orbitales atomiques de type p, ce qui conduit à la création d'orbitales moléculaires de type π .



- Les liaisons σ et π sont deux types de liaisons différents, et généralement les liaisons de type σ sont plus fortes que les liaisons de type π .

- Chaque orbitale liante σ ou π possède une énergie inférieure à celle d'une orbitale anti-liante σ^* ou π^* .

Remarque

Ces types de recouvrements jouent un rôle crucial dans la formation des liaisons chimiques (orbitales moléculaires). Ils permettent aux électrons de se délocaliser et de participer aux interactions entre les atomes, ce qui contribue à la stabilité des molécules. Dans ce contexte, Le recouvrement latéral des orbitales p permet la formation de liaisons π dans des systèmes tels que les doubles liaisons et les liaisons multiples. Cependant, il est important de noter que les liaisons π nécessitent également un recouvrement axial pour une stabilité maximale, et ainsi, ces liaisons sont souvent accompagnées de liaisons σ pour former des liaisons chimiques complètes. Chaque orbitale liante est accompagnée d'une orbitale anti-liante d'énergie supérieure.

Les deux recouvrements étudiés ci-dessus sont des recouvrements constructifs, alors que la combinaison de deux orbitales atomiques donne deux orbitales moléculaires l'un est constructif et l'autre est destructif. Dans une OM anti-liante, on observe une diminution de la densité d'électrons entre les noyaux et celle-ci atteint une valeur nulle au centre des noyaux, créant ainsi un plan nodal (Figures 3-5). En raison de la diminution de la densité électronique entre les noyaux, l'orbitale anti-liante est plus élevée en énergie que les orbitales moléculaires de liaison et les orbitales atomiques $1s$.

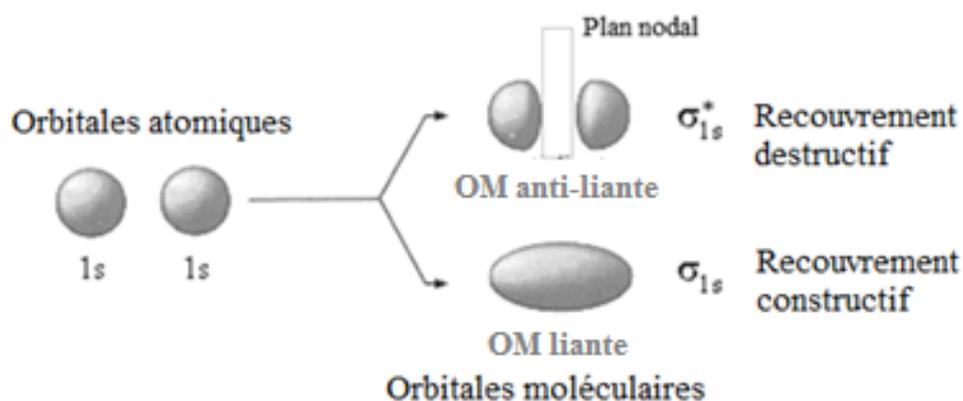


Figure 3: La combinaison de deux orbitales $1s$

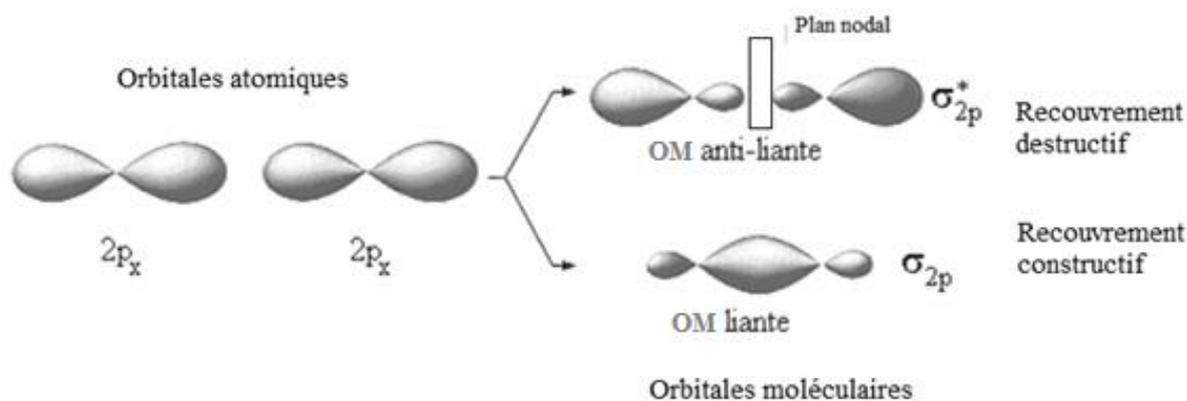


Figure 4: La combinaison de deux orbitales $2p_x$

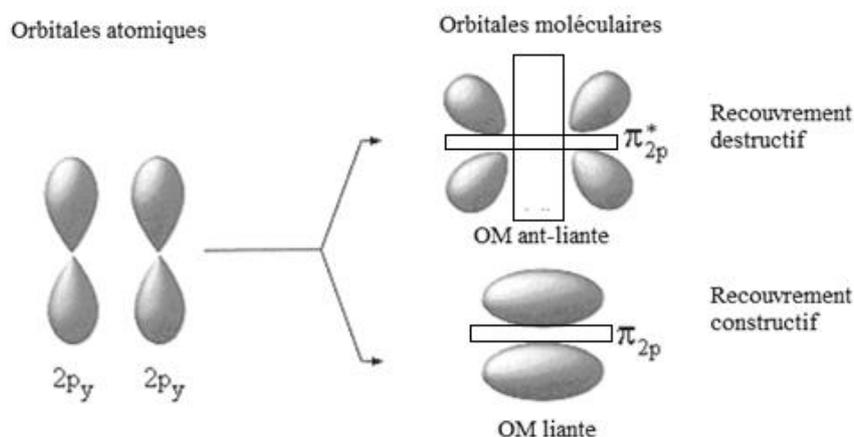


Figure 5: La combinaison de deux orbitales $2p_y$

Les rectangles indiquent les plan nodaux (densité électronique nulle)

IV.2.3. Diagrammes des orbitales moléculaires

Les diagrammes des orbitales moléculaires sont des représentations graphiques utilisées en chimie quantique pour visualiser et comprendre les interactions entre les orbitales atomiques et la formation d'orbitales moléculaires dans une molécule. Ces diagrammes sont utiles pour prédire et expliquer les propriétés des molécules, notamment la polarité moléculaire, la réactivité chimique et les propriétés spectroscopiques. Ils sont largement utilisés en chimie quantique et constituent un outil précieux pour la compréhension des systèmes moléculaires complexes. Le remplissage des orbitales moléculaires du diagramme s'effectue selon les trois règles suivantes :

- La règle de Klechkowski, cette règle stipule que les orbitales de plus basse énergie doivent être remplies avant de passer aux orbitales d'énergie supérieure lors du remplissage des électrons dans une molécule.

- Le principe d'exclusion de Pauli énonce que chaque orbitale moléculaire peut contenir au maximum deux électrons et que ces électrons doivent avoir des spins opposés.
- La règle de Hund stipule que lorsqu'il y a plusieurs orbitales moléculaires de même énergie disponibles, les électrons doivent être répartis de manière à ce que chaque orbitale contienne un électron avec le même spin avant de les appairer avec des spins opposés.

Ces règles sont fondamentales en chimie quantique pour décrire et prédire la configuration électronique des molécules et la formation des orbitales moléculaires. Elles permettent de comprendre la distribution des électrons dans les systèmes moléculaires et d'expliquer les propriétés chimiques et physiques des composés. La configuration électronique d'une molécule tient généralement compte principalement de la couche de valence, mais dans certains cas, les électrons des couches électroniques internes peuvent également être pris en compte si nécessaire pour décrire de manière plus précise la répartition des électrons dans la molécule.

Indice ou nombre ou ordre de liaison est défini par :

$$\text{Indice de liaison} = \frac{\text{Nbre d'électrons dans les OM liantes} - \text{Nbre d'électrons dans les OM antiliantes}}{2}$$

L'indice de liaison correspond au nombre de liaisons entre les atomes. Il peut être établi à partir du nombre d'électrons impliqués dans les orbitales liantes et antiliantes. Un doublet d'électrons dans une orbitale liante ajoute une liaison, tandis qu'un doublet d'électrons dans une orbitale antiliante retranche une liaison.

Un indice de liaison de 1 indique une liaison simple, où une paire d'électrons est partagée entre les deux atomes liés. Une liaison double a un indice de liaison de 2, ce qui signifie que deux paires d'électrons sont partagées. De même, une liaison triple a un indice de liaison de 3, indiquant trois paires d'électrons partagées. Pour qu'une liaison soit stable, il faut que l'indice de liaison soit strictement positif. Si l'indice de liaison est négatif ou nul, la liaison chimique est instable et tend à se rompre.

IV.2.3.1. Diagrammes des orbitales moléculaires homonucléaires: Ces diagrammes sont utilisés pour représenter les orbitales moléculaires formées par la combinaison des orbitales atomiques de deux atomes identiques (A_2) ou ayant des électronégativités similaires.

Exemple de la molécule O₂

Dans le cas de l'oxygène l'interaction entre les orbitales **s** et **p** est considérée comme faible. Seules les orbitales atomiques de la couche de valence des atomes seront concernées par la formation des liaisons et donc la formation des orbitales moléculaires.

La configuration électronique de l'oxygène atomique ${}^8\text{O}$ est : $1s^2 2s^2 2p^4$, l'atome possède 6 électrons de valence.

Le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires est donné sur la figure ci-dessous. D'après la figure 6, la molécule (O₂) est paramagnétique, car elle possède 2 électrons célibataires dans ses orbitales moléculaires π^*_x et π^*_y . La configuration électronique de la molécule en tenant compte seulement de la couche de valence est écrit comme suit:

$$\sigma_s^2, \sigma_s^{*2}, \sigma_z^2, (\pi_x^2, \pi_y^2), (\pi_x^{*1}, \pi_y^{*1}).$$

$$\text{Indice de liaison} = (8 - 4) / 2$$

$$\text{Indice de liaison} = 2 \text{ liaisons}$$

Pour déterminer le type de chaque liaison dans la molécule d'oxygène (O₂), nous devons calculer l'ordre de liaison partielle.

$$\text{Indice de liaison ou ordre de liaison } (\sigma_{2s}) = (2 - 2) / 2 = 0 \text{ liaison et 2 doublets non liants}$$

$$\text{Ordre de liaison } (\sigma_z) = (2 - 0) / 2 = 1 \text{ liaison } \sigma$$

$$\text{Ordre de liaison } (\pi_x) = (2 - 1) / 2 = 0,5 \text{ liaison } \pi \text{ et un doublet non liant.}$$

$$\text{Ordre de liaison } (\pi_y) = (2 - 1) / 2 = 0,5 \text{ liaison } \pi \text{ et un doublet non liant.}$$

Au total: Une liaison σ , une liaison π et quatre doublets non liants.

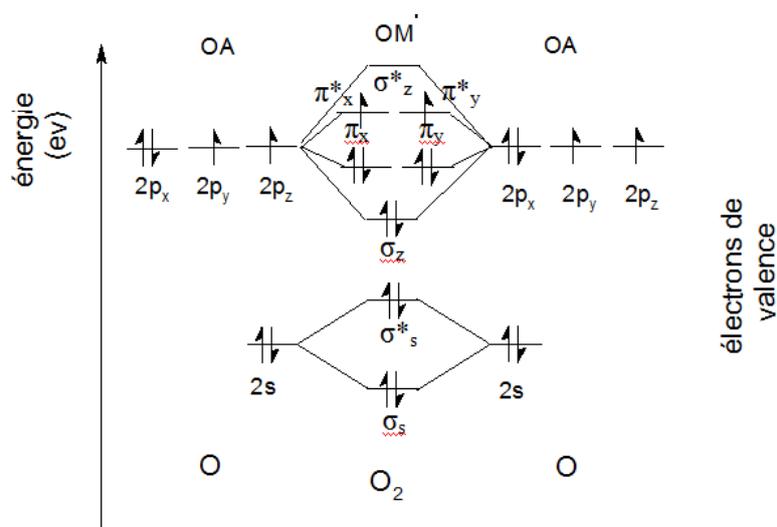


Figure 6 : Diagramme des orbitales moléculaires de la molécule O₂

Exemple de la molécule N₂

Dans ce cas, l'interaction entre les orbitales s et p est considérée comme importante, ce qui entraîne une légère modification du diagramme énergétique des orbitales moléculaires. La configuration électronique de l'azote atomique ${}^7\text{N}$ est : $1s^2 2s^2 2p^3$, l'atome possède 5 électrons de valence. Le diagramme d'énergie de la molécule N₂ est représenté ci-dessous. La molécule N₂ est diamagnétique, ce qui signifie qu'elle ne possède pas d'électrons célibataires et qu'elle est repoussée par un champ magnétique externe.

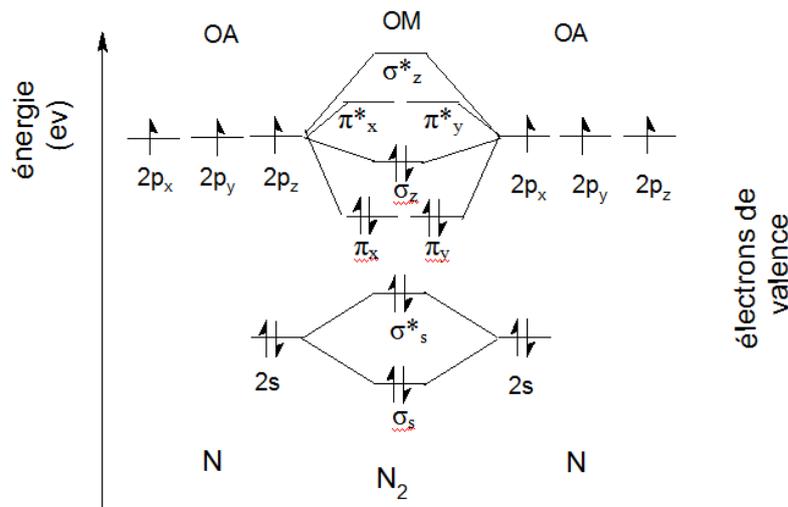


Figure 7 : Diagramme des orbitales moléculaires de N₂

La configuration électronique de la molécule en tenant compte seulement de la couche de valence est écrit comme suit: $\sigma_s^2, \sigma_s^{*2}, (\pi_x^2, \pi_y^2), \sigma_z^2$

$$\text{Indice de liaison} = (8 - 2) / 2 = 3 \text{ liaisons}$$

Exemple du composé He₂

Les orbitales atomiques (O.A) à considérer sont les orbitales 1s de He occupées par deux électrons puisque la configuration électronique de He est $1s^2$. L'atome possède 2 électrons de valence. Le diagramme d'énergie du composé He₂ est représenté ci-dessous.

$$\text{Calcul de l'indice de liaison} = 1/2 (2 - 2) = 0$$

L'indice de liaison pour He₂ est de 0, ce qui signifie qu'il n'y a pas de liaison chimique entre ces atomes d'hélium. Cette molécule n'existe pas car elle est moins stable. En d'autres termes, elle n'est pas une espèce chimique stable ou observée dans la nature.

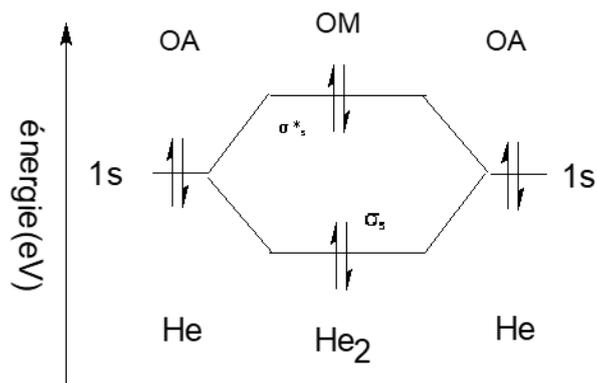


Figure 8 : Diagramme des orbitales moléculaire de He₂

IV.2.3.2. Diagrammes des orbitales moléculaires hétéronucléaires

Ces diagrammes sont des représentations graphiques qui montrent la combinaison des orbitales atomiques de différents atomes dans une molécule hétéronucléaire (c'est-à-dire une molécule composée d'atomes ayant des électronégativités différentes).

La différence entre les OM des molécules homonucléaires et celle hétéronucléaires réside dans la densité électronique (nuage électronique) qui est dense du côté de l'atome le plus électronégatif dans les OM liantes.

Exemple de la substance NO

Dans le cas de NO l'interaction entre les orbitales **s** et **p** sont importantes.

L'atome le plus électronégatif (O) est plus chargé que celui de (N), le niveau d'énergie des OA de (O) sont plus basse que celles de (N). Le diagramme d'énergie de NO est illustré ci-dessous (Figure 9).

Configuration électronique de NO : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} (\pi_x^2 \pi_y^2) \sigma_z^2 \pi_x^{*1}$

Indice de liaison : $(8 - 3) / 2 = 2,5$ liaisons,

D'après la configuration électronique de NO, la molécule est paramagnétique car elle possède un électron célibataire dans l'orbitale π_x^* .

L'ordre de liaison partielle.

Indice de liaison ou ordre de liaison (σ_{2s}) = $(2 - 2) / 2 = 0$: 2 doublets non liants

Ordre de liaison (σ_z) = $(2 - 0) / 2 = 1$: liaison σ

Ordre de liaison (π_x) = $(2 - 1) / 2 = 0,5$ liaison π et un doublet non liant.

Ordre de liaison (π_y) = $(2 - 0) / 2 = 1$ liaison π

Au total: Une liaison σ , un et demi liaison π et trois doublets non liants.

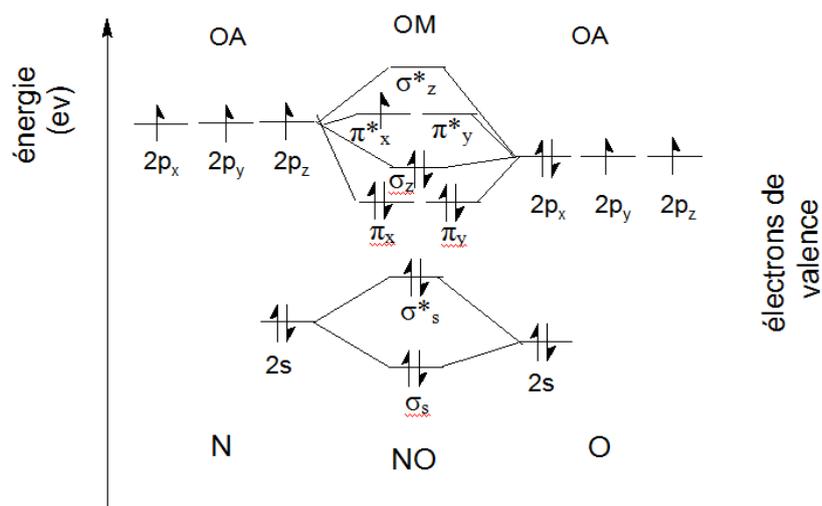


Figure 9 : Diagramme des orbitales moléculaires de NO

Remarque

L'indice de liaison (IL) fournit des informations sur la force de la liaison entre les atomes liés. Un indice de liaison plus élevé correspond à une liaison plus forte et à une liaison plus étroite entre les atomes. Les liaisons doubles et triples sont généralement plus fortes que les liaisons simples en raison du partage accru d'électrons. En conséquence, la longueur de la liaison diminue avec l'augmentation de l'indice de liaison. Cela signifie que les atomes liés sont plus rapprochés les uns des autres dans les liaisons doubles et triples par rapport aux liaisons simples. De plus, l'énergie de dissociation (E_{diss}) de la liaison, qui est l'énergie requise pour rompre la liaison et séparer les atomes, augmente avec l'augmentation de l'indice de liaison. Les liaisons triples ont des énergies de dissociation plus élevées que les liaisons doubles et simples, ce qui indique une plus grande stabilité et une résistance accrue à la rupture de la liaison.

- ✓ Si un électron liant est ajouté, un anion plus stable que la molécule neutre d'origine est obtenu, ce qui se traduit par une augmentation de l'ordre de liaison d'une demi-liaison, une augmentation de l'énergie de liaison et une diminution de la longueur de la liaison.
- ✓ En revanche, si un électron anti-liant est ajouté, l'anion obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale. Cela entraîne une diminution de l'ordre de liaison d'une demi-liaison, une diminution de l'énergie de liaison et une augmentation de la longueur de la liaison.
- ✓ Lorsqu'un électron liant est retiré, le cation obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale, ce qui résulte en une diminution de l'ordre de liaison d'un demi-liaison, une diminution de l'énergie de liaison et une augmentation de la longueur de la liaison.

- ✓ Enfin, si un électron anti-liant est retiré, un cation plus stable que la molécule neutre d'origine est obtenu, avec une augmentation de l'ordre de liaison d'une demi-liaison, une augmentation de l'énergie de liaison et une diminution de la longueur de la liaison.

Dans le schéma suivant on donne les diagrammes d'énergie des OM pour les espèces:

O_2 , O_2^+ , et O_2^- .

D'après la figure 10, l'indice de liaison $IL(O_2) = (8 - 4) / 2 = 2$ liaisons

$IL(O_2^+) = (8 - 3) / 2 = 2,5$ liaisons

$IL(O_2^-) = (8 - 5) / 2 = 1,5$ liaisons

$IL(O_2^+) > IL(O_2) > IL(O_2^-)$ cela implique $d(O_2^+) < d(O_2) < d(O_2^-)$

L'énergie de dissociation suit le même ordre que l'indice de liaison. Cela signifie que plus l'indice de liaison est élevé, plus l'énergie de dissociation de la liaison est élevée. En d'autres termes, les liaisons avec un indice de liaison plus élevé sont plus énergétiquement stables et nécessitent plus d'énergie pour être rompues.

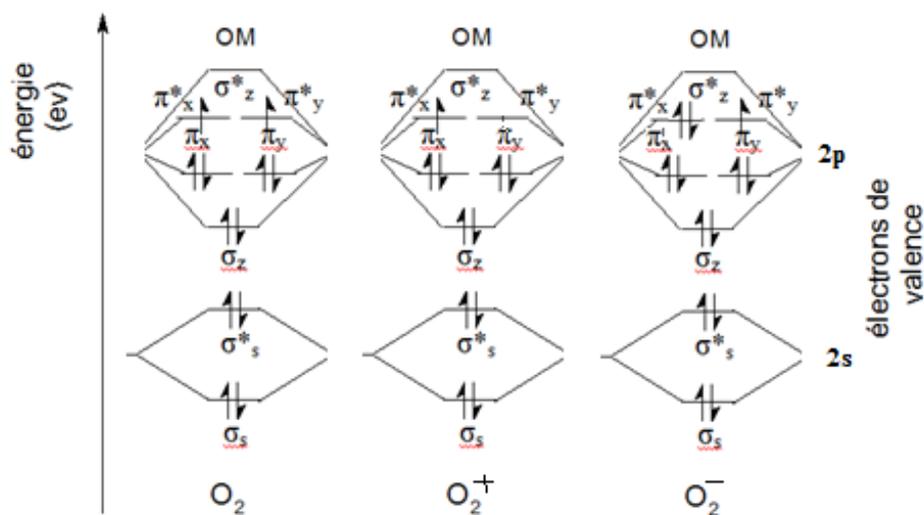


Figure 10 : Diagrammes d'énergie des OM pour O_2 , O_2^+ , et O_2^-

IV.2.4. Les molécules polyatomiques - Théorie de l'hybridation

Hybridations : sp , sp^2 et sp^3

Dans une molécule, le nuage électronique autour de l'atome s'adapte à son environnement et diffère de celui de l'atome isolé. Les orbitales atomiques se déforment. Le modèle des orbitales hybrides permet de décrire les liaisons covalentes et les paires libres d'une molécule

à l'aide d'orbitales atomiques "déformées" : les orbitales atomiques hybrides. Ces derniers sont construites à partir du mélange des orbitales atomiques de l'atome isolé.

Nous allons illustrer cela par l'étude des composés simples du carbone et de l'hydrogène.

Hybridations sp^3 : Ce modèle d'hybridation s'avère particulièrement utile pour décrire les liaisons covalentes simples.

Reprenant l'exemple de méthane: CH_4

Le carbone (${}_6C$) à l'état fondamental a la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^2$

Il possède deux électrons célibataires dans la sous couche p.



Cet état de valence ne permet pas au carbone de former les quatre liaisons avec l'atome d'hydrogène. Pour cette raison, il doit passer à l'état excité suivante:

Carbone excité: $C^* : 1s^2 2s^1 2p^3$

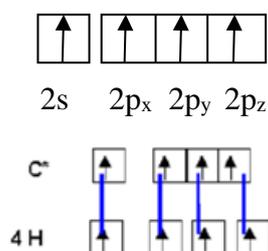
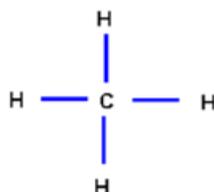
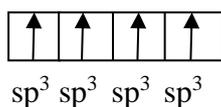
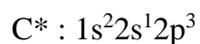


Diagramme de Lewis de CH_4 :



La molécule CH_4 possède donc quatre doublets liants.

Chacune des quatre orbitales atomiques du carbone se recouvrira avec l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène, formant ainsi quatre liaisons covalentes. Puisque les orbitales atomiques servant à la formation des liaisons sont différentes (orbitales s et orbitales p), on pourrait s'attendre à ce que les liaisons C-H ne soient pas équivalentes : la molécule ne serait alors pas parfaitement tétraédrique. Cependant, l'expérience démontre que les quatre liaisons C-H du méthane sont équivalentes, ce qui revient à dire que les quatre liaisons formées sont identiques. Ces doublets liants (liaisons) sont identiques, ce qui est en bon accord avec la formation de quatre nouvelles orbitales hybrides : l'orbitale 2s se mélange avec les trois orbitales 2p pour former quatre orbitales hybrides sp^3 . L'atome de carbone excité devient :



Dans l'hybridation sp^3 , les trois OA p de l'atome de carbone sont combinées avec son OA s : les quatre orbitales hybrides semblables issues de l'atome pointant vers les quatre directions d'un tétraèdre régulier (les directions sont à $109,28^\circ$ les unes des autres) (Figure 11).

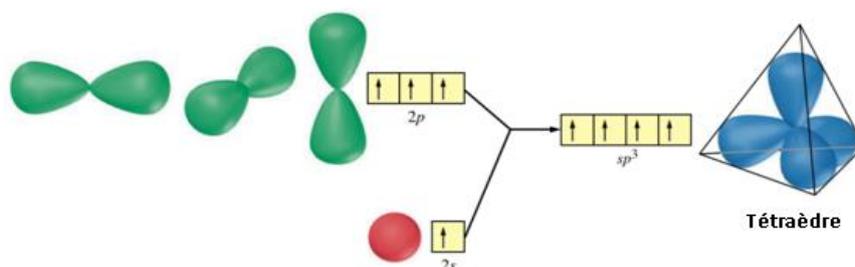


Figure 11 :Hybridation de type sp^3 de l'atome de carbone

La molécule CH_4 est formée par le recouvrement axial des quatre orbitales hybrides (sp^3) du carbone C avec les quatre hydrogènes (H) d'orbitale $1s$, créant ainsi quatre recouvrements de type $sp^3 - s$, formant les quatre liaisons σ (Figure 12).

- La géométrie moléculaire est déterminée par la forme et l'orientation des orbitales hybrides, qui diffèrent de la forme et de l'orientation des orbitales atomiques.

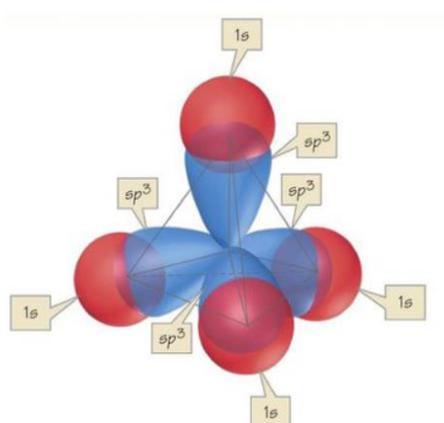


Figure 12 :Formation de la molécule CH_4

L'hybridation sp^3 devrait s'appliquer non seulement aux structures du type AX_4 (comme celle de CH_4), mais aussi aux structures du type AX_3E (comme celle de NH_3) ou AX_2E_2 (comme celle de H_2O).

Hybridation sp^3 dans N : [He]

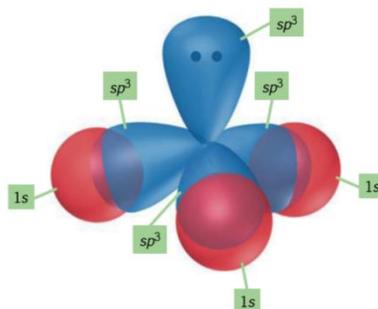
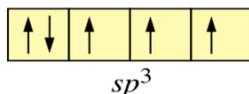


Figure 11 : Formation de la molécule NH_3

Hybridation sp^3 dans O : [He]

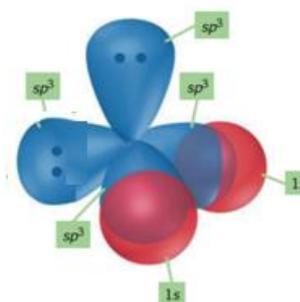
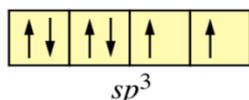
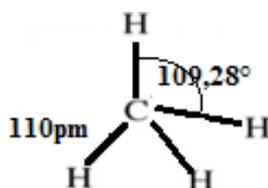


Figure 12 : Formation de la molécule H_2O

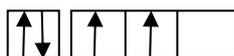
Dans le méthane, la géométrie de la molécule est un tétraèdre régulier, avec un angle de liaison de $109,28^\circ$. La longueur de la liaison C-H dans le méthane est de $1,10 \text{ \AA}$.



Hybridations sp^2 : Le modèle d'hybridation sp^2 s'avère particulièrement utile pour décrire les liaisons covalentes doubles.

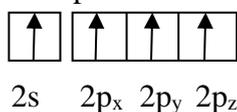
Prenant l'exemple de la molécule de C_2H_4

Le carbone (${}_6C$) à l'état fondamental a la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^2$, il possède deux électrons célibataires dans la sous couche p.



Cet état de valence ne permet pas à chaque carbone de former des liaisons avec les deux atomes d'hydrogène et le deuxième carbone. Pour cette raison, il doit passer à l'état excité suivante:

Carbone excité: $C^* : 1s^2 2s^1 2p^3$



Dans l'éthylène, chaque atome de carbone doit être hybridé sp^2 car il est entouré de trois atomes liés. L'hybridation sp^2 implique la combinaison des deux orbitales atomiques p de chaque atome de carbone (C) avec son orbitale atomique s (Figure 13).

L'atome de carbone excité devient: $C^* : 1s^2 2s^1 2p^3$

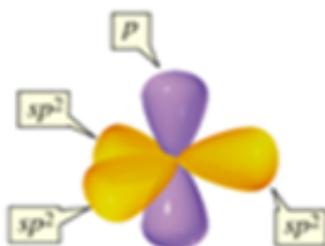
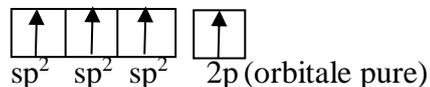


Figure 13 : Hybridation de type sp^2 du carbone

Ethylène: C_2H_4

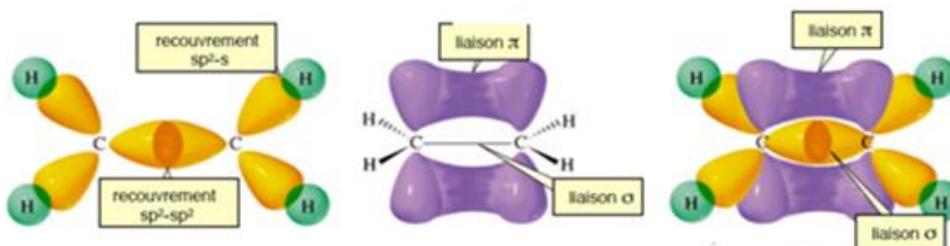


Figure 14 : Formation de la molécule C_2H_4

Dans l'éthylène (Figure 14), les liaisons C-H sont formées par le recouvrement axial entre les orbitales sp^2 des atomes de carbone et les orbitales s des atomes d'hydrogène, créant ainsi une liaison σ .

Les atomes de carbone sont reliés par deux liaisons qui ne sont pas équivalentes :

- La première liaison C-C est formée par le recouvrement axial entre l'orbitale sp^2 d'un carbone et l'orbitale sp^2 de l'autre carbone, créant ainsi une liaison σ .
- La deuxième liaison C-C résulte du recouvrement latéral des orbitales p non hybridées de chaque atome de carbone, créant ainsi une liaison π . Cette liaison π est perpendiculaire au plan formé par les orbitales sp^2 et est généralement plus faible que la liaison σ .

Dans la molécule d'éthylène, la longueur de la liaison C–H est de 1,08 Å et la longueur de la liaison C=C est de 1,33 Å. La géométrie définie pour chaque carbone est triangulaire, avec un angle HCC de 121,7°. La molécule est plane en raison de la présence de la double liaison C=C, qui empêche la libre rotation autour de l'axe des carbones (Figure 15) .

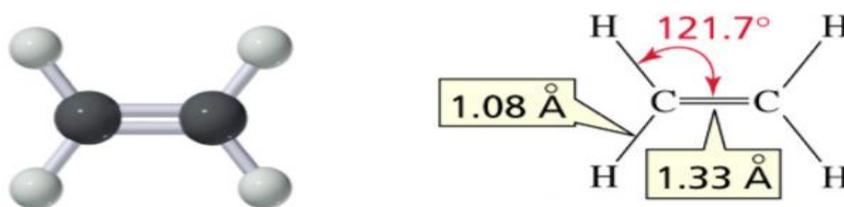


Figure 15 : Longueurs des liaisons et angles dans l'éthylène

Hybridations sp : Ce modèle d'hybridation s'avère particulièrement utile pour décrire les liaisons covalentes triples.

Prenant l'exemple de la molécule de l'acétylène: C_2H_2

Le carbone à l'état fondamental passe à l'état excité : $C^* : 1s^2 2s^1 2p^3$

Puisque chaque carbone est entouré de deux atomes (H et C), il doit être passé à l'état d'hybridation sp (Figure 16).

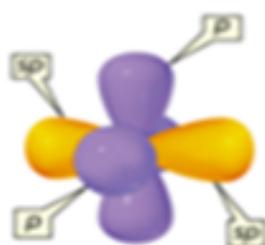
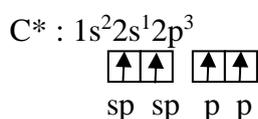


Figure 16 : Hybridation de type sp de l'atome de carbone

Dans l'acétylène (Figure 17), les liaisons C–H sont formées par le recouvrement axial des orbitales sp des atomes de carbone avec les orbitales s des atomes d'hydrogène, créant ainsi des liaisons σ .

Les atomes de carbone dans l'acétylène sont reliés par trois liaisons :

- Une liaison C–C est formée par le recouvrement des orbitales sp d'un carbone avec l'orbitale sp de l'autre carbone, créant ainsi une autre liaison σ .

- Les deux autres liaisons résultent du recouvrement latéral des orbitales p non hybridées de chaque carbone, créant ainsi deux liaisons π

Acétylène: C_2H_2

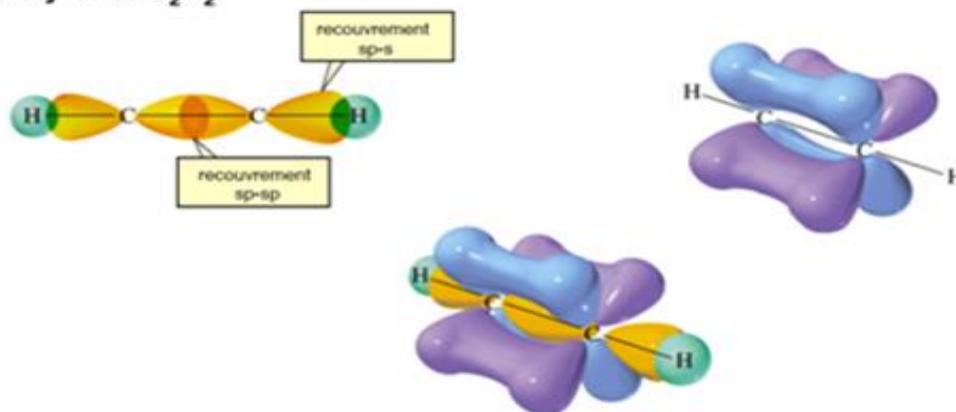


Figure 17 : Formation de la molécule C_2H_2

Dans la molécule d'acétylène (Figure 18), la longueur de la liaison C–H est de 1,06 Å et la longueur de la liaison C≡C est de 1,20 Å. La molécule est linéaire en raison de la présence de la triple liaison C≡C, ce qui entraîne un angle HCC de 180° .



Figure 18: Longueurs des liaisons et angles dans l'acétylène

Remarque:

Dans les orbitales hybrides sp^3 , chaque orbitale est formée par le mélange d'une orbitale s et 3 orbitales p. Ainsi, chaque orbitale sp^3 a une contribution de 25% d'orbitale s et 75% d'orbitales p. Dans les orbitales hybrides sp^2 , chaque orbitale est formée par le mélange d'une orbitale s et 2 orbitales p. Donc, chaque orbitale sp^2 a une contribution de 33,33% d'orbitale s et 66,67% d'orbitales p. Dans les orbitales hybrides sp , chaque orbitale est formée par le mélange d'une orbitale s et une orbitale p. Ainsi, chaque orbitale sp a une contribution de 50% d'orbitale s et 50% d'orbitale p.

Ces pourcentages indiquent la proportion de caractères s et p dans les orbitales hybrides respectives.

Le type d'hybridation peut être déterminé à partir du modèle de Lewis en comptant le nombre de liaisons σ et le nombre de doublets non-liants autour de l'atome central. En effectuant la somme de ces deux valeurs, on peut déduire l'hybridation de l'atome central.

- Si la somme est égale à 4, cela correspond à une hybridation sp^3 .
- Si la somme est égale à 3, cela correspond à une hybridation sp^2 .
- Si la somme est égale à 2, cela correspond à une hybridation sp .

Exemples:

La molécule CH_4 , la somme est égale à 4: le carbone est hybridé sp^3 .

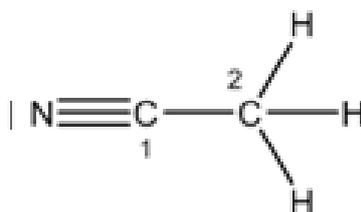
La molécule NH_3 , la somme est égale à 4: l'azote est hybridé sp^3 .

La molécule H_2O , la somme est égale à 4: l'oxygène est hybridé sp^3 .

La molécule C_2H_4 , la somme est égale à 3: le carbone est hybridé sp^2 .

La molécule C_2H_2 , la somme est égale à 2: le carbone est hybridé sp .

L'acétonitrile, ou cyanure de méthyle, est un composé chimique de formule CH_3CN . Ce liquide incolore est très souvent utilisé en tant que solvant. Sa structure chimique est représentée ci-dessous.



Acétonitrile

Dans cette molécule, en comptant le nombre de liaisons σ et le nombre de doublets non-liants autour de chaque atome central, on obtient les hybridations suivantes :

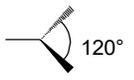
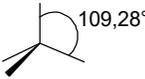
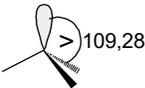
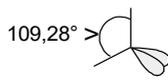
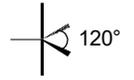
- Le carbone C1 présente une somme de 2, ce qui indique qu'il est hybridé sp .
- Le carbone C2 présente une somme de 4, ce qui indique qu'il est hybridé sp^3 .
- L'azote présente une somme de 2, ce qui indique qu'il est hybridé sp .

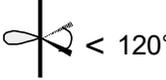
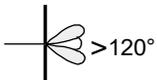
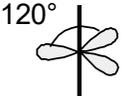
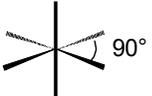
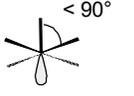
Références

- [1] Chimie physique, les cours de Paul Arnaud, éditions Dunod, 2008.
- [2] Précis de structure de la matière, Nadia Ouabadi Serkhane, OPU, 2009.
- [3] Chimie générale, R.Ouahés et B.Dévallez, éditions OPU, 2005.
- [4] Chimie tout en un PCSI, B. Fosset, éditions Dunod, 2021.
- [5] Chimie générale, John W. Hill ,Ralph H. Petrucci, Terry W. McCreary ,Scott S. Perry, RÉAL CANTI , éditions ERPI, 2008.
- [6] Chimie générale tout le cours en fiches, Françoise Brochard-Wyart et al. éditions Dunod,2016.
- [7] Chimie générale, McQuerrie, éditions De Boeck, 2012.
- [8] Chimie générale, Raymond Chang, Williams College Kenneth A. Goldsby, éditions McGraw-Hill, 2014.
- [9] <http://www.chimie-briere.com/molq/molq.htm>
- [10] http://www2.chm.ulaval.ca/gecha/chm1000/5_liaison_chimique/lcao_geometrie.html
- [11] Polycopié de structure de la matière, cours et exercices corrigés. Ameer Nawal, 2016-2017.
- [12] Structure de la matière Atomes, liaisons chimiques et cristallographie. Michel Guymont, éditions BELIN, 2003.
- [13] Polycopié de structure de la matière, cours. 1 ère Année Licence (LMD), tronc commun ST", Chetioui Souheyla, 2021-2022.
- [14] Rappels de chimie théorique, Nicolas Chéron, 27 septembre 2011.
- [15] Principles of general chemistry, Martin S Silberberg. Third edition, McGraw-Hill, 2013.

Annexe

Tableau Englobant - Formule VSEPR, Figure de Répulsion et Géométrie des Espèces Chimiques avec exemples illustratifs.

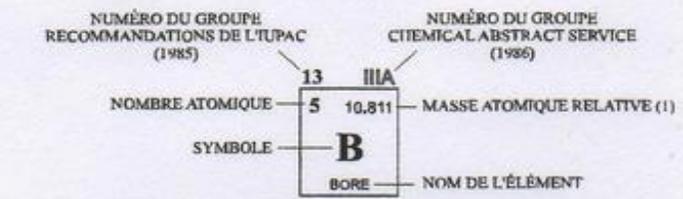
Formule VSEPR	Nombre total de doublets	Nombre de liaisons	Figure de répulsion	Géométrie de la molécule	Forme de la molécule	Exemples
AX_2	2	2	Droite		Linéaire	BeH_2, CO_2
AX_3	3	3	Triangle		Triangulaire	$BF_3, AlCl_3, SO_3, NO_3^-$
AX_2E		2			En V	$SnCl_2, SO_2, O_3, NOCl$
AX_4	4	4	Tétraèdre		Tétraédrique 109,28°	$CH_4, POCl_3, NH_4^+, PO_4^-$
AX_3E		3			Pyramide trigonale	$NH_3, PH_3, SOBr_2$
AX_2E_2		2			En V	H_2O, H_2S, SeF_2
AX_5	5	5	Bipyramide trigonale		Bipyramide trigonale	PCl_5, SOF_4

AX ₄ E		4			Tétraédrique irrégulière	SF ₄ , IOF ₃ , IOF ₃
AX ₃ E ₂		3			En T	ClF ₃ , ICl ₃
AX ₂ E ₃		2			Linéaire	XeF ₂ , ICl ₂ ⁻
AX ₆	6	6	Octaèdre		Octaédrique	SF ₆ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻
AX ₅ E		5			Pyramidale	BrF ₅ , XeF ₄ O
AX ₄ E		4			Plan carré	XeF ₄ , ICl ₄ ⁻

Avec  : doublet non liant,  : liaison simple ou multiple, l'atome central est représenté par un point.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

PÉRIODE	GROUPE 1 IA												GROUPE 18 VIIIA					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1.0079 HYDROGÈNE																	He 4.0026 HÉLIUM
2	Li 6.941 LITHIUM	Be 9.0122 BÉRYLLIUM											B 10.811 BORE	C 12.011 CARBONE	N 14.007 AZOTE	O 15.999 OXYGÈNE	F 18.998 FLUOR	Ne 20.180 NÉON
3	Na 22.990 SODIUM	Mg 24.305 MAGNÉSIIUM											Al 26.982 ALUMINIUM	Si 28.086 SILICIUM	P 30.974 PHOSPHORE	S 32.065 SOUFRE	Cl 35.453 CHLORE	Ar 39.948 ARGON
4	K 39.098 POTASSIUM	Ca 40.078 CALCIUM	Sc 44.956 SCANDIUM	Ti 47.887 TITANE	V 50.942 VANADIUM	Cr 51.996 CHROME	Mn 54.938 MANGANÈSE	Fe 55.845 FER	Co 58.933 COBALT	Ni 58.693 NICKEL	Cu 63.546 CUIVRE	Zn 65.39 ZINC	Ga 69.723 GALLIUM	Ge 72.64 GERMANIUM	As 74.922 ARSENIC	Se 78.96 SÉLÉNIUM	Br 79.904 BROME	Kr 83.80 KRYPTON
5	Rb 85.468 RUBIDIUM	Sr 87.62 STRONTIUM	Y 88.906 YTTRIUM	Zr 91.224 ZIRCONIUM	Nb 92.906 NIOBIUM	Mo 95.94 MOLYBDÈNE	Tc (98) TECHNÉTIUM	Ru 101.07 RUTHÉNIUM	Rh 102.91 RHODIUM	Pd 106.42 PALLADIUM	Ag 107.87 ARGENT	Cd 112.41 CADMIUM	In 114.82 INDIUM	Sn 118.71 ÉTAIN	Sb 121.76 ANTIMOINE	Te 127.60 TELLEURE	I 126.90 IODE	Xe 131.29 XÉNON
6	Cs 132.91 CÉSIIUM	Ba 137.33 BARYUM	La-Lu 57-71 Lanthanides	Hf 178.49 HAFNIUM	Ta 180.95 TANTALE	W 183.84 TUNGSTÈNE	Re 186.21 RHÉNIUM	Os 190.23 OSMIUM	Ir 192.22 IRIDIUM	Pt 195.08 PLATINE	Au 196.97 OR	Hg 200.59 MERCURE	Tl 204.38 THALLIUM	Pb 207.2 PLOMB	Bi 208.98 BISMUTH	Po (209) POLONIUM	At (210) ASTATE	Rn (222) RADON
7	Fr (223) FRANCIUM	Ra (226) RADIUM	Ac-Lr 89-103 Actinides	Rf 104 (261) RUTHERFORDIUM	Db 105 (262) DUBNIUM	Sg 106 (266) SEABORGIUM	Bh 107 (264) BOHRSIUM	Hs 108 (277) HASSIUM	Mt 109 (268) MEITNERIUM	Uun 110 (281) UNUNNIUM	Uuu 111 (272) UNUNUNIUM	Uub 112 (285) UNUNBIUM		Uuq 114 (289) UNUNQUADIUM				



La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse du nucléide de l'élément ayant la durée de vie la plus grande.

Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Lanthanides

57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.04	71 174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CÉRIUM	PRASÉODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM

Actinides

89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELÉVIUM	NOBÉLIUM	LAWRENCIUM

