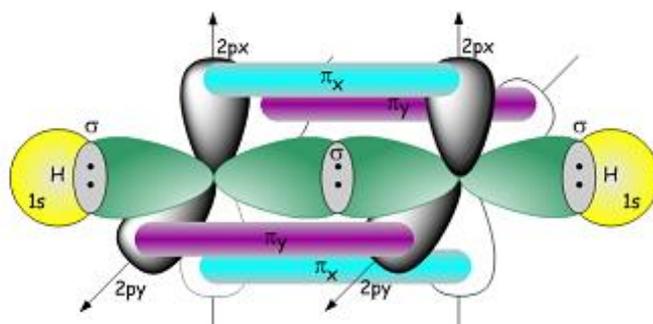
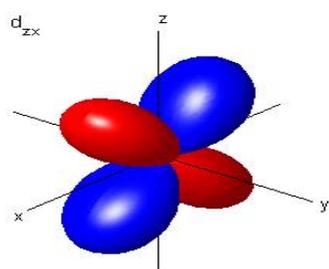




UNIVERSITE DE VACANCES

ATOMISTIQUE ET LIAISONS CHIMIQUES



Professeur OUATTARA LASSINE

www.2sakich.net

Table des matières

CHAPITRE 1 : CONSTITUANTS DE LA MATIERE	6
1-Les constituants de l'atome	6
1.2-Les électrons	6
1.2-Le noyau	6
1.2.1- Mise en évidence : Expérience de Rutherford	6
1.3-Identification des éléments	8
CHAPITRE 2 : MODELES QUANTIQUES DE L'ATOME.....	10
1-Modèle de Rutherford	10
2-Modèle de Bohr	10
2.1-Description (cas de l'atome d'hydrogène)	10
2.2-Aspect quantitatif de l'atome de Bohr	11
3-Transitions électroniques	12
3.1-Spectres de l'atome d'hydrogène	13
3.2-Nombre d'onde $v=\sigma$	13
3.3-Généralisation aux ions hydrogénoïdes	14
4-Energie d'ionisation	14
CHAPITRE 3 : FONDEMENTS DE LA	15
CHIMIE QUANTIQUE	15
3.1-Onde associée de Louis de Broglie (1926). Dualité onde-particule	15
3.2-Principe d'incertitude d'Heisenberg	15
3.3-Les fonctions d'onde	15
3.3.1-Caractéristiques des fonctions d'ondes	16
3.3.2-Opérateur associé à une grandeur physique	16
3.4-L'équation de Schrödinger	17
3.4.1-Equation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène	17
3.4.2-Les quatre nombres quantiques	18
3.4.3-Représentation des orbitales.....	19
3.4.4-Orbitales atomiques (systèmes hydrogénoïdes)	22
CHAPITRE4 : ATOMES POLYELECTRONIQUES /	24
CLASSIFICATION PERIODIQUE	24
4.1- Atomes polyélectroniques	24
4.1.1-résolution de l'équation de Schrödinger	24
4.1.2-Evolution de l'énergie des niveaux électroniques	25

4.2-Structure électronique des atomes polyélectroniques (configuration électronique)	25
4.3-Energie d'un électron i dans l'approximation de Slater	28
4.3.1-Calcul des coefficients de Slater.....	28
4.4-Energie d'ionisation ou potentiel d'ionisation	29
CHAPITRE 5: CLASSIFICATION	31
PERIODIQUE ET PROPRIETES	31
DES ELEMENTS.....	31
5.1-Description du tableau périodique de Mendeleev	31
5.2-Périodicité des propriétés	33
5.2.1- Rayon atomique r_a	33
5.2.2-Rayon ionique : r_i	33
5.2.3-Energie d'ionisation (EI).....	33
5.2.4-Affinité électronique (A.E)	33
5.2.5-Electronégativité (E.N ou χ)	34
5.2.6-Propriétés magnétiques	34
CHAPITRE 1 : LIAISONS CHIMIQUES.....	37
1-DEFINITIONS	37
1.1-Molécule.....	37
1.2-liaison covalente	37
1.3-Liaison ionique	37
1.4-Moment dipolaire	37
1.4.2-Représentation de Lewis	38
1.5-Nombre d'oxydation (n.o.)	40
1.6-Charge formelle	41
1.7-Liaison dative	41
1.8-les hybrides de résonance	42
4-1 Quelques règles de base	43
2-Théorie des orbitales moléculaires : Combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO)	44
2.1- molécules diatomiques	44
2.2-Diagramme énergétique	45
2.2.1-Cas de molécules homonucléaires.....	45
3-Prévision de la géométrie des molécules : théorie de Gillespie	51
3.1-Géométrie des molécules.....	51
4-Formation de liaison ionique	56

A
ATOMISTIQUE

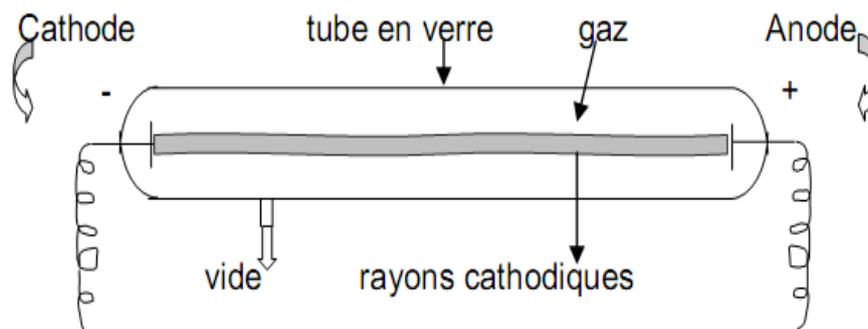
CHAPITRE 1 : CONSTITUANTS DE LA MATIERE

La matière est discontinue. Elle est formée à partir de grains élémentaires : les atomes. Les atomes sont des particules simples, infractionnables. Ils sont de divers types et diffèrent par leurs structures et leurs masses.

1-Les constituants de l'atome

1.2-Les électrons

Sous l'effet d'une tension électrique très élevée (40 000 volts) appliquée entre les deux parties internes d'un tube à décharge, un faisceau est émis de la cathode, appelé rayons cathodiques et recueilli par l'anode.



- les rayons se propagent de façon rectiligne et perpendiculaire à la cathode.
- les rayons sont constitués de particules qui transportent de l'énergie.
- les rayons sont déviés par un champs électrique vers le pôle positif, ce qui indique que les particules constituant ces rayons sont chargées négativement.

En 1891, Stoney a donné le nom d'électron pour les particules constituant les rayons cathodiques.

Les expériences de Thomson et Mullikan, nous ont permis de déterminer la charge

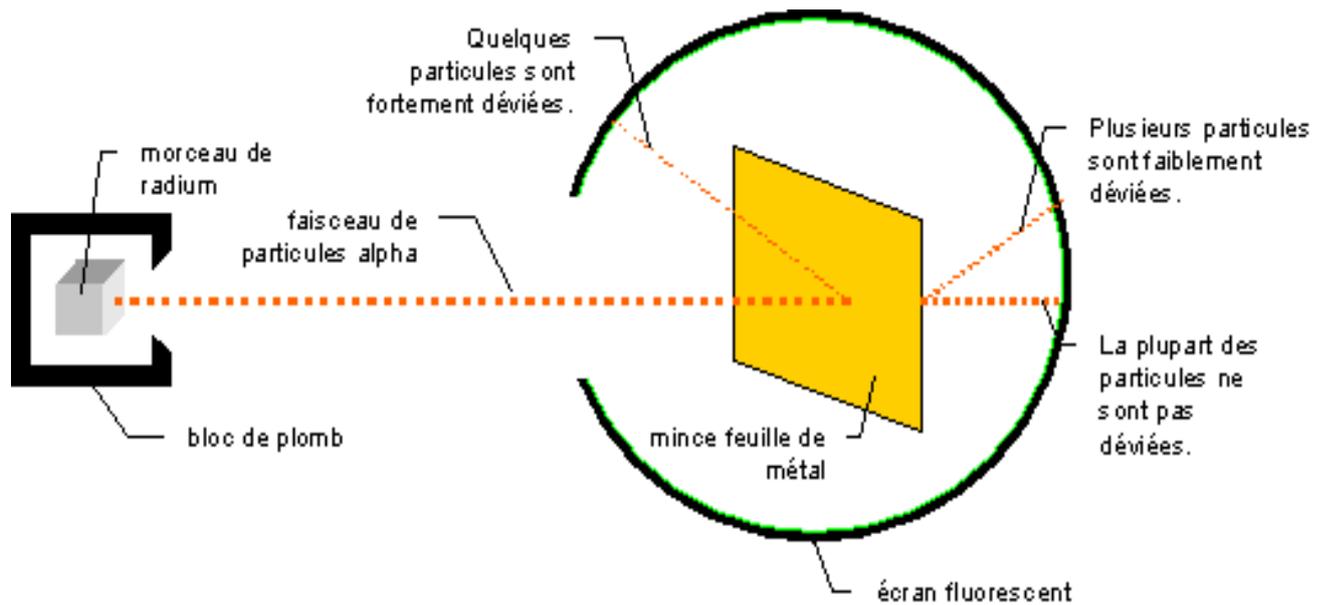
e et la masse m_e de l'électron : $e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb ou C

$m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg

1.2-Le noyau

1.2.1- Mise en évidence : Expérience de Rutherford

L'expérience consiste à bombarder une très mince feuille de métal (Or) par le rayonnement constitué de particules alpha (α).



Rutherford observe que :

- La majorité des particules alpha ne sont pas déviées.
- Plusieurs particules alpha sont déviées légèrement.
- Quelques particules alpha sont déviées à plus de 90° .

Il conclut que la matière de la feuille d'or est constituée essentiellement du vide, la majorité des particules alpha ne rencontrent pas d'obstacles sur leur parcours. Sa masse se trouve donc concentrée en certains points. Les particules passent dans leur grande majorité, entre ces points de matière condensée que sont les noyaux atomiques.

La quasi-totalité des noyaux traversent la feuille d'or sans être déviés. D'autres la traversent en étant simplement déviés. En fin, très peu de noyaux sont repoussés par la feuille.

Finalement, Rutherford est venu à la conclusion que la totalité de la charge positive d'un atome, portée par les protons, est concentrée en son centre, dans un espace extrêmement petit appelé noyau. Les électrons, qui portent la charge négative de l'atome, évoluent quant à eux autour du noyau.

1.2.2-Constitution du noyau atomique

Le noyau est formé de particules élémentaires stables appelées nucléons, qui peuvent se présenter sous deux formes à l'état libre, le **neutron** et le **proton**.

- Les protons sont chargés positivement : $q_p = +e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

- La masse du proton : $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \approx 1836 m_e$

- Les neutrons sont de charge nulle, leur masse est : $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

Conclusion : Toute la masse de l'atome est concentrée dans le noyau.

1.3-Identification des éléments

1.3.1- Représentation

A chaque élément chimique, on a associé un symbole. Il s'écrit toujours avec une majuscule, éventuellement suivie d'une minuscule : $\frac{A}{Z}X$

Z est appelé numéro atomique ou nombre de charge, il désigne le nombre de protons (c'est aussi le nombre d'électrons pour un atome neutre).

Pour un élément quelconque, la charge du noyau (protons) est $+Ze$. De même la charge des électrons sera $-Ze$.

A est appelé nombre de masse, il désigne le nombre de nucléons (protons + neutrons).

Si N représente le nombre de neutrons, on aura la relation : $A = Z + N$

Un couple de valeurs, tel que **Z** et **N** **représentent respectivement nombre de protons et nombre de neutrons défini lenucléide** $\frac{A}{Z}X$. Il caractérise le type de l'atome. (Le nucléaire est la science du noyau de l'atome)

Exemple : le silicium, ${}_{14}^{28}\text{Si}$

Dans cet exemple, le nombre de masse $A=28$, le numéro atomique $Z=14$.

$N=A-Z$ on en déduit donc que $N=28-14=14$. Le noyau de silicium contient 14 protons et 14 neutrons. Le nuage électronique comporte 14 électrons.

Proton	Neutron	Electron
$q=+1,602.10^{-19} \text{ C}$	$q=0$	$q=-1,602.10^{-19}\text{C}$
$m=1,673.10^{-24} \text{ g}$	$m=1,675.10^{-24}\text{g}$	$m=0,911 10^{-27} \text{ g}$

1.3.2-Isotopes

Ce sont des atomes de même numéro atomique Z et de nombre de masse A différent. Un élément peut avoir un ou plusieurs isotopes.

Il n'est pas possible de les séparer par des réactions chimiques, par contre cela peut être réalisé en utilisant des techniques physiques notamment la spectroscopie de masse.

1.3.3-Masse atomique

La masse atomique est égale à la somme des masses des constituants de l'atome $m_{\text{at}} = Zm_e + Zm_p + Nm_n$ (en kg)

L'utilisation de cette unité n'est pas commode. Des unités chimiques plus faciles à manipuler ont donc été choisies; le terme de référence étant le carbone 12.

Par définition, l'unité de masse atomique qu'on note u.m.a est $\frac{1}{12}$ ème de la masse d'un atome de carbone 12 (^{12}C).

$$\text{u. m. a} = \frac{1}{12} m_{\text{C}}$$

1.3.4-Mole et masse molaire

A notre échelle, on raisonne sur une certaine quantité de matière appelée mole : La mole est la quantité de matière qui contient autant d'atomes qu'il y a dans 12g de carbone 12. Le nombre est appelé nombre d'Avogadro $N : N = 6,0221 \cdot 10^{23}$ Un tel nombre s'appelle donc une mole (N molécules) ou atome -gramme (N atomes).

Par définition :

Une mole d'atomes de carbone 12 pèse 12g. La masse d'un atome vaut 12 u.m.a, donc : $12 \text{ g} = N \cdot 12 \text{ u.m.a}$ soit

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} \text{ de la masse de l'isotope } ^{12}_6\text{C}$$

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} \cdot \frac{12}{N_A} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Masse molaire :

La masse d'une mole d'atomes d'un élément est appelée la masse molaire de l'atome.

1.3.5-Masse atomique relative

Dans le cas général, un élément possède un ou plusieurs isotopes ; donc la masse atomique sera la somme des proportions relatives à chaque isotope.

$$\mathbf{m} = \Sigma(x_i \cdot m_i) \text{ u.m.a de même la masse molaire sera : } \mathbf{M} = \Sigma(x_i \cdot M_i) \text{ (g/mole)}$$

1.3.6-Défaut de masse

La masse d'un noyau est toujours inférieure à la somme des masses des nucléons qui le constituent (sauf le cas de H). Cette différence est le défaut de masse (Δm). Ce défaut de masse est lié à la quantité d'énergie (E) perdue lors de la formation du noyau à partir des nucléons. Cette perte de masse permet d'atteindre l'énergie de cohésion du noyau.

$$\mathbf{E} = \Delta m \cdot c^2 \text{ avec } \Delta m = [(Z \cdot m_p) + (A - Z)m_n] - m_{\text{réelle du noyau}}$$

CHAPITRE 2 : MODELES QUANTIQUES DE L'ATOME

1-Modèle de Rutherford

Selon le modèle de Rutherford, l'atome est composé d'électrons qui tournent autour du noyau dans un mouvement circulaire uniforme. Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons.

La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions \vec{F}_a par les forces centrifuges \vec{F}_c dues à la rotation des électrons autour du noyau. L'avantage de ce modèle c'est qu'il ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique.

Par contre, il présente des inconvénients :

- La théorie électromagnétique exige que l'électron rayonne des ondes électromagnétiques, donc il va perdre de l'énergie et finirait par tomber sur le noyau.
- L'énergie lumineuse émise varie de façon continue.

Ces deux conclusions sont en contradiction avec l'expérience.

2-Modèle de Bohr

2.1-Description (cas de l'atome d'hydrogène)

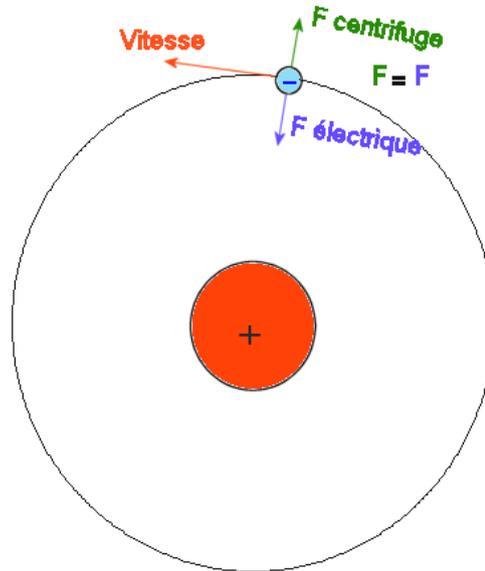
Pour lever les contradictions précédentes, Bohr propose quatre hypothèses :

- Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse m se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon r .
- L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie ; on les appelle "orbites stationnaires".
- Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre, il émet ou absorbe de l'énergie $\Delta E = h \cdot \nu$
- Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique) : $mvr = n \cdot h / 2\pi = n\hbar$; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$: constante de Planck et n : entier naturel différent de zéro.

2.2-Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

Déterminons le rayon des orbites et l'énergie d'un électron pour un atome d'hydrogène ($1e^-/1\text{ proton}$)

On supposera une trajectoire circulaire (de rayon r) et une vitesse v de l'électron de masse m_e



L'énergie totale de l'électron est la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle $V(r)$

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 + V(r) \quad (2)$$

$$\text{avec } V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = -\frac{ke^2}{r} \text{ (origine électrostatique)} \quad (3)$$

$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9$ en MKSA ou SI. Charge $q = -e$ à la distance r du noyau $q = +e$

En appliquant la condition de stabilité de l'électron sur une orbite, $\sum \vec{F} = 0$, on

$$\text{obtient : } m_e \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad (4)$$

La combinaison de (2); (3) et (4) conduit à (5): $E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2r}$ pour l'atome

d'hydrogène. Pour un élément hydrogénoïde: $E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r}$ (Cas général)

La combinaison de (1) et (4) conduit à : $r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e e^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e k e^2}$ (6) avec $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9$

L'équation (6) donne les rayons des orbites électroniques permises en fonction de nombre quantique n. d'où $r=r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e e^2}$. L'énergie d'un électron s'obtient en introduisant (6) dans (5).

$$E_n^H = -\frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \text{ pour un électron de l'atome d'hydrogène}$$

$$E_n = -\frac{z^2 e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \text{ pour un électron un ion hydrogénoïde}$$

$$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} ; \hbar = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} ; \epsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9} = 8,84 \cdot 10^{-12}$$

Remarque : $E_n = -\frac{D}{n^2}$ où n définit le niveau de la couche et où D est une constante positive. n prend les valeurs entières différentes de zero (1; 2; 3...)

Le 1^{er} niveau n=1 correspond à la trajectoire la plus proche du noyau. C'est la première orbite de Bohr. Lorsque le seul électron l'occupe, l'atome est dit dans son état fondamental (état le plus stable). Les niveaux (n=2; 3.....) correspondent à des états excités de l'atome. Dans ces états excités, l'électron est de plus en plus éloigné du noyau et au dernier niveau (n=∞), il est complètement séparé du noyau. L'atome devient un ion par perte de son électron. $H \rightarrow H^+ + e^-$
 Dans son état fondamental, l'énergie de l'atome d'hydrogène (z=1 et n=1) $E_1^H = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} = -21,837 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$ avec $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Si $n > 1$; on a l'expression générale : $E_n^H = \frac{E_1^H}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}$

Dans la cas général (ion hydrogénoïde) $Z \neq 1$; on a :

$$E_n = E_1^H \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)} \text{ et le rayon quantifié est : } r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e e^2 Z}$$

Le rayon de la 1^{ère} orbite de Bohr ou rayon de Bohr pour l'atome d'hydrogène (Z=1 ; n=1) vaut : $r_1 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = 0,529 \text{ \AA} = 0,53 \text{ \AA} = a_0$

3-Transitions électroniques

Un rayonnement électromagnétique est une forme d'énergie. Il peut être décrit soit comme une onde (λ), soit comme un flux de particules (les photons).

3.1-Spectres de l'atome d'hydrogène

Dans le cas de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, l'électron se trouve sur une orbite permise $n=1$. Les états pour lesquels $n>1$ sont des états excités. L'électron de l'atome d'hydrogène peut sauter du niveau $n=1$ à un niveau $n>1$ si la quantité appropriée d'énergie lui est fournie. L'électron fait ainsi un **saut quantique**. Lorsqu'il y a saut quantique (dans un sens ou dans l'autre), l'énergie de l'électron varie de la quantité :

$$|\Delta E| = |E_{\text{finale}} - E_{\text{initiale}}| = h\nu \text{ (quantité d'énergie minimale = quantum d'énergie } h\nu \text{ (joule)) (proton) et } \nu = \frac{c}{\lambda}; c = 3.10^8 \text{ m/s où}$$

λ : longueur d'onde de la vitesse de propagation des ondes dans le vide

ν : fréquence de vibration

Si un électron passe d'un niveau n_i à un niveau n_f et que :

- $E_f > E_i$ ($n_f > n_i$), il y a absorption d'un rayonnement électromagnétique
- $E_f < E_i$ ($n_f < n_i$), il y a émission d'un rayonnement.

Les différents sauts (ou transition) permettent d'obtenir une série de raies constituant le spectre de raies de l'atome. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène ($n_f < n_i$) comprend un ensemble de raies composées de plusieurs séries spectrales :

$n_f \leftarrow n_i$	Série	Domaine
$n_f = 1 \leftarrow n_i \geq 2$	Lyman	UV ($\lambda \leq 400 \text{ nm}$)
$n_f = 2 \leftarrow n_i \geq 3$	Balmer	Visible $400 < \lambda \leq 800 \text{ nm}$
$n_f = 3 \leftarrow n_i \geq 4$	Paschen	IR $\lambda > 800 \text{ nm}$
$n_f = 4 \leftarrow n_i \geq 5$	Brackett	IR lointain $\lambda > 800 \text{ nm}$
$n_f = 5 \leftarrow n_i \geq 6$	Pfund	IR lointain $\lambda > 800 \text{ nm}$

Très souvent, on écrit : $n_f = n_1$ et $n_i = n_2$

3.2-Nombre d'onde $\nu = \sigma$

Lors d'une transition électronique ; cas d'une émission : ($E_i > E_f$)

$$E_i - E_f = h\nu \text{ Donc } \Delta E = E_f - E_i = -h\nu$$

$$E_n^H = \frac{E_1}{n^2} \text{ Donc } \Delta E = -h\nu = E_1^H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right); h\nu = -E_1^H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = E_0 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\text{Avec } E_0 = -E_1^H; \nu = c \cdot \frac{1}{\lambda} = c\sigma = \frac{E_0}{h} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right); \nu = \frac{c}{\lambda} \text{ et } \bar{\nu} = \sigma = \frac{1}{\lambda} \text{ (en m}^{-1}\text{)}$$

nombre d'onde $\sigma = \frac{E_0}{Ch} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$ d'où $R_H = \frac{E_0}{Ch}$ est la constante de Rydberg.

3.3-Généralisation aux ions hydrogénoïdes

Ce sont des ions qui ne possèdent qu'un seul électron.

Exemple : He (Z=2) -----> He⁺ (1e⁻ et 2p)

Li (Z=3) -----> Li²⁺ (1e⁻ et 3p)

He⁺ et Li²⁺ sont des ions hydrogénoïdes. Leur énergie totale s'écrit :

$$E_n = -\frac{z^2 e^4 m_e}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2}; \quad E_n = E_1^H \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

Avec $E_1^H = -13,6 \text{ eV}$, l'énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental. Le rayon d'une orbite de rang n d'un ion hydrogénoïde est : $r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 h^2}{m_e e^2 Z}$ ou encore

$r_n = r_1 \frac{n^2}{Z}$ avec $r_1 = 0,529 \text{ \AA}$ qui est le rayon de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

$\sigma = \frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$ donc pour les atomes X (Z>1), la constante de Rydberg

est notée $R_X = Z^2 R_H$ car $\sigma = R_X \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$

Remarque : chacune des séries spectrales est limitée par deux raies : $n_i = n_f + 1$ (1^{ère} raie de la série) et $n_i = \infty$ (dernière raie ou raie limite de la série).

4-Energie d'ionisation

C'est l'énergie nécessaire pour amener l'électron de son état fondamental vers l'infinie $H \xrightarrow{h\nu_L} H^+ + 1e^-$, ionisation de l'atome d'hydrogène

$$\Delta E = h\nu_L = E_\infty - E_1 = 13,6 \text{ eV} \quad \text{avec } \nu_L : \text{fréquence limite} \quad \text{et } E_\infty = 0$$

CHAPITRE 3 : FONDEMENTS DE LA CHIMIE QUANTIQUE

3.1-Onde associée de Louis de Broglie (1926). Dualité onde-particule

Par analogie avec la théorie quantique du rayonnement, Louis de Broglie suggéra que l'électron et plus généralement toute particule en mouvement possède à la fois des propriétés ondulatoires et corpusculaires. Ainsi donc à toutes particules (corpuscule) en mouvement de masse m et de vitesse v , il est associé un phénomène ondulatoire dont la longueur d'onde est obtenue par la relation :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

λ =longueur d'onde associée de Louis de Broglie

3.2-Principe d'incertitude d'Heisenberg

HEISENBERG a annoncé un postulat appelé aussi principe d'incertitude de Heisenberg(1927) qui stipule que : si une masse m est en mouvement sur la trajectoire avec une vitesse v , on ne peut pas connaître exactement à la fois (au même moment) sa position et sa quantité de mouvement $p=mv$. Si l'on appelle Δx l'incertitude sur la position et Δp_x l'incertitude sur sa quantité de mouvement

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi} = \hbar$$

Puisque $\Delta p = m \Delta v$, cette inégalité peut s'écrire $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi m} = \frac{\hbar}{m}$. Pour les autres coordonnées de l'espace, $\Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{h}{2\pi m} = \frac{\hbar}{m}$ et $\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{m}$

3.3-Les fonctions d'onde

Le modèle ondulatoire de l'atome considère un électron comme une onde et non comme une particule. L'onde électromagnétique associée à l'électron est stationnaire et son amplitude est indépendante du temps. L'électron est alors décrit par une fonction d'onde ou orbitale notée Ψ . C'est une fonction des trois coordonnées de l'espace par rapport au noyau. Soit $\Psi(x,y,z)$ en coordonnées cartésiennes et $\Psi(r,\theta,\varphi)$ en coordonnées sphériques. Cette fonction d'onde est aussi appelée fonction d'état. En mécanique classique (conception de Bohr), l'étude du mouvement d'un électron consiste à rechercher sa trajectoire avec précision, par contre en mécanique quantique, on parle de la probabilité de trouver l'électron en un certain point de l'espace.

3.3.1-Caractéristiques des fonctions d'ondes

La probabilité de présence est : $dP = |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV$

La fonction d'onde Ψ doit satisfaire une certaine condition de normalisation :

$P = \int_{\text{espace}} |\Psi|^2 dV = 1$, On dit que la fonction d'onde est normée.

3.3.2-Opérateur associé à une grandeur physique

A toute grandeur physique A correspond un operateur \hat{A} en mécanique quantique.

Grandeur physique	Expression en mécanique classique	Opérateur correspondant en mécanique quantique
position	r ou x,y,z	\hat{r} ou $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$
Quantité de mouvement	\vec{p} p_x p_y p_z	\hat{p} $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ $\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$ $\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$
Energie potentielle	E_p ou V	V
Energie cinétique	E_c ou T $E_c = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{p^2}{2m}$	$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m}$ $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ $\nabla^2 = \Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ $\nabla = \text{nabla}; \Delta = \text{laplacien}$
Energie totale	$E = E_c + E_p$ ou $E = T + V$	$\hat{H} = \hat{T} + V$ $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$ \hat{H} : opérateur hamiltonien

3.4-L'équation de Schrödinger

C'est une équation qui permet de calculer les divers états énergétiques d'un système quantique. Pour un corpuscule de masse m et d'énergie E , elle s'écrit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Dans le cas des états stationnaires (indépendante du temps) on a:

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r)$$

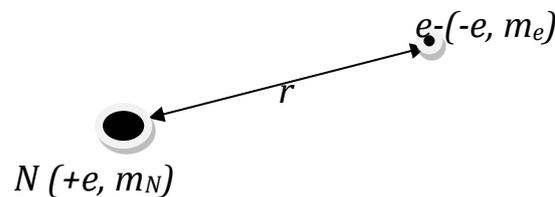
Cette équation est l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien \hat{H} . On obtient alors $(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V)\Psi(r)=E\Psi(r)$ soit $\nabla^2\Psi(r) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi(r) = 0$

Cette équation représente l'équation de Schrödinger des états stationnaires ou équation de 1^{ère} espèce.

Dans le cas où le temps intervient, on obtient l'équation de Schrödinger de 2^{ème} espèce $(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V)\Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial\Psi(r, t)}{\partial t}$

3.4.1-Equation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène comprend un noyau (+e) et un électron (-e). C'est un système de deux particules.



$$\hat{H}\Psi(r)=E\Psi(r)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + V; \hat{T} = \hat{T}_N + \hat{T}_e; \hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2m_N}\nabla_N^2 \text{ et } \hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2$$

Noyau beaucoup plus lourd que l'électron, $m_N \gg m_e$, on fait l'approximation de Born-Oppenheimer ;

Le noyau est considéré comme fixe et on néglige donc son énergie cinétique devant celle de l'électron. On a ; $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2$

$$\text{Opérateur énergie potentielle ; } V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{(+e)(-e)}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

D'où l'hamiltonien du système (\hat{H}) est $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$; r est la distance électron-noyau

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \right) \Psi = E\Psi$$

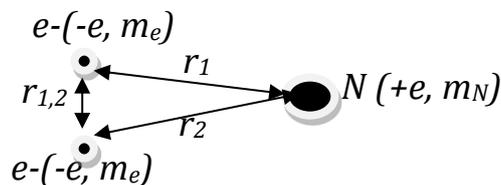
Dans le cas des systèmes hydrogénoïdes constitués de deux particules (noyau (+e) et un électron (-e)), l'équation de Schrödinger se met sous la forme :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{ze^2}{r}\right) \Psi = E\Psi$$

Pour un système à plus de deux particules, il y a interaction entre toutes les particules. Pour les répulsions, l'énergie potentielle augmente(+) et pour les attractions l'énergie potentielle diminue (-). Il y a autant de terme d'énergie potentielle V_i qu'il y a d'interaction (r_i) : $\sum V_i$

Déterminons l'équation de Schrödinger de l'atome d'hélium H_e ($Z=2$)

Ex : H_e comprend un noyau(+2e) et deux électrons.



Approximation de Born-Oppenheimer (noyau fixe)

$$\hat{T}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_{e_1}^2 + \nabla_{e_2}^2)\right) \Psi$$

$$\hat{V}\Psi = (V_1 + V_2 + V_{1,2})\Psi = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{1,2}}\right)\right) \Psi$$

$$\hat{T} = \hat{T} + V$$

$$\hat{H}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_{e_1}^2 + \nabla_{e_2}^2) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{1,2}}\right)\right) \Psi$$

D'où l'équation de Schrödinger du système He : soit $\hat{H}\Psi = E\Psi$ devient

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_{e_1}^2 + \nabla_{e_2}^2) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{1,2}}\right)\right) \Psi = E\Psi$$

3.4.2-Les quatre nombres quantiques

Les résolutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{ze^2}{r}\right) \Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi) \text{ admet comme solutions}$$

$\Psi(r, \theta, \varphi)$ et E

La résolution de cette équation fait apparaître trois nombre quantiques n, l et m . La fonction d'onde s'écrit alors $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_n(\varphi)$
 L'état d'un électron dans un atome est défini par les valeurs des nombres quantiques n, l, m et s . Les valeurs de ces nombres identifient donc l'électron dans l'atome. n et s sont des variables indépendantes mais m et l ne peuvent prendre que certaines valeurs en fonction de celle de n .

Symbole	Dénomination	Valeur possibles	
n	Nombre quantique principal	1,2,3,4,	$n \geq 1$
l	Nombre quantique secondaire	0,1,2,(n-1)	$0 < l \leq (n - 1)$
m	Nombre quantique magnétique	-1 ;(1+1),...,0,...,(1-1) ;l	$-l \leq m \leq l$
s	Nombre quantique de spin	$+\frac{1}{2}$; $-\frac{1}{2}$	

Il y a $(2l+1)$ valeurs de m soit $(2l+1)$ orbitales.

Chaque orbitale atomique est donc caractérisée par une combinaison des trois nombres quantiques n, l et m .

Dans la notation spectroscopique, à chaque valeur de l , on lui fait correspondre une fonction d'onde que l'on désigne par une lettre :

- * Si $l = 0$, on dit qu'on a l'orbitale s
- * Si $l = 1 \rightarrow$ orbitale p
- * Si $l = 2 \rightarrow$ orbitale d
- * Si $l = 3 \rightarrow$ orbitale f

Le nombre quantique de spin a été introduit pour décrire totalement l'électron d'un atome. On lui attribue un quatrième nombre quantique (noté s ou m_s) lié à la rotation autour de lui-même. Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs : $s=1/2$ (\uparrow) ou $s = -1/2$ (\downarrow)

D'une façon générale, pour une couche n donnée, on aura n sous-couches, n^2 orbitales et $2 n^2$ électrons au maximum.

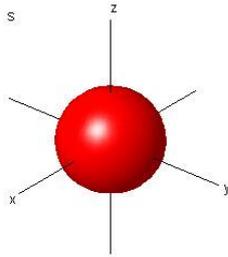
3.4.3- Représentation des orbitales

Chaque orbitale représente à la fois la fonction d'onde Ψ et la distribution électronique qui en découle (probabilité de présence).

a- Orbitale s :

Les orbitales s sont caractérisées par $l = 0$ et $m = 0$

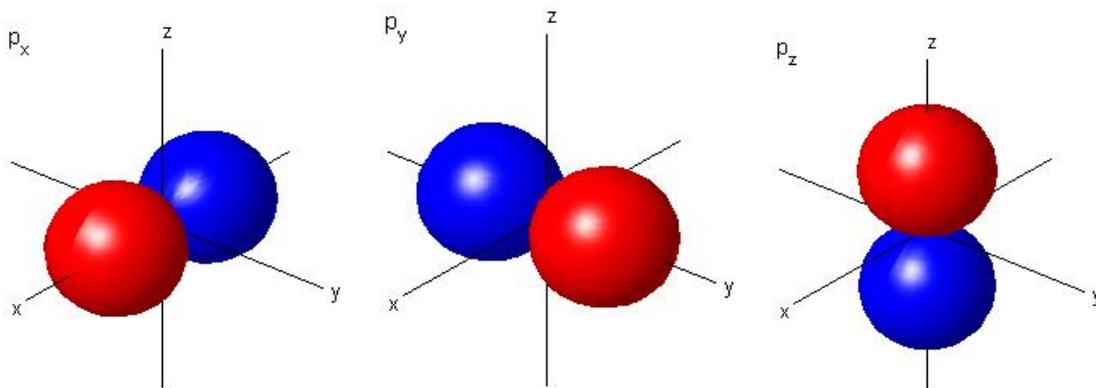
Toutes les orbitales s (ns) ; sont de symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'électron varie de la même façon dans toutes les directions autour du noyau.



b- Orbitales p :

Pour $l = 1 \Rightarrow m = -1, 0 \text{ ou } 1 \Rightarrow 3$ orbitales p

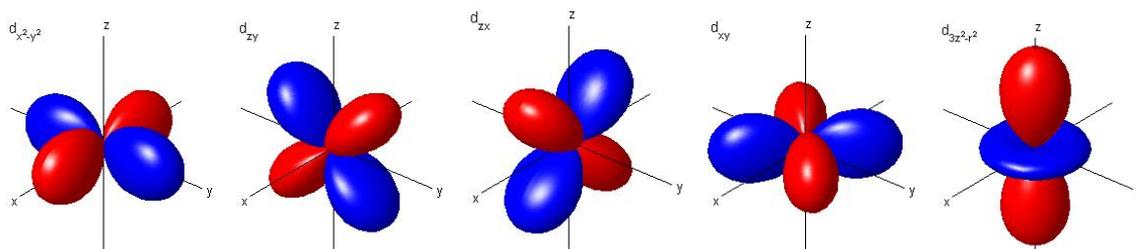
On parle des orbitales p_x , p_y et p_z ayant la même forme, mais chacune est allongée sur un des trois axes perpendiculaires.



Une orbitale p possède un "plan nodal", dans lequel la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce plan passe par le noyau.

c-Orbitales d :

Si $l = 2 \Rightarrow m = -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 \Rightarrow 5$ orbitales d



d-Orbitales f :

Si $l = 3 \Rightarrow m = -3 ; -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 ; 3 \Rightarrow 7$ orbitales f

Un électron est représenté par son spin; 2 électrons à spins opposés ou antiparallèles sont représentés par $\boxed{\uparrow\downarrow}$

Le carré s'appelle case quantique. Ici les deux électrons sont appariés. Lorsque l'électron est seul, on dit qu'il est célibataire ou non apparié : \uparrow

Remarques

- A une valeur de n donnée correspond un niveau d'énergie E_n . Les niveaux d'énergie sont appelés couches. Selon les valeurs de n , on a les couches K, L, M, N, O, P etc.....
- Les valeurs de l définissent les différents types d'orbitales atomiques (sous couche) s, p, d et f
- Parmi les électrons d'une sous-couche, ceux qui possèdent le même nombre quantique m appartiennent à la même case quantique ou orbitale atomique (OA).
- Comme l'énergie ne dépend que de n pour un même niveau d'énergie, l'électron peut être décrit par plusieurs fonctions d'onde $\varphi_{n,l,m}$ selon les valeurs de l et m . On dit que l'état est dégénéré et le degré de dégénérescence g_n est égal au nombre de fonction d'onde décrivant l'électron et d'énergie E_n

$$g_n = n^2$$

Exemple: pour $n=1$ et $n=2$, trouver l , m et les fonctions d'ondes correspondantes et l'OA associée ainsi que le nombre de cases quantiques

n	l	m	$\varphi_{n,m,l}$	OA	Nombre de cases quantiques
1	0	0	$\varphi_{1,0,0}$	1s	1 seule case quantique
2	0	0	$\varphi_{2,0,0}$	2s	1 seule case quantique
	1	-1	$\varphi_{2,1,-1}$	$2p_x$	3 cases quantiques (sous couche 2p)
		0	$\varphi_{2,1,0}$	$2p_y$	
+1	$\varphi_{2,1,1}$	$2p_z$			

Tableau récapitulatif

Couche n		Nombre de valeurs de l	l	OA	Nombre de case quantique
1	K	1	0	1s	1
2	L	2	0	2s	1
			1	2p	3
3	M	3	0	3s	1
			1	3p	3
			2	3d	5
4	N	4	0	4s	1
			1	4p	3
			2	4d	5
			3	4f	7

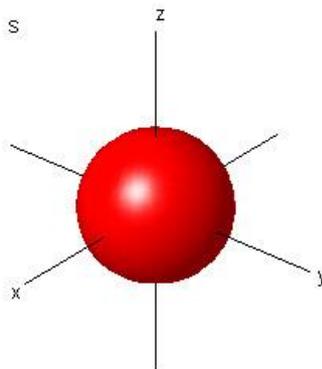
3.4.4-Orbitales atomiques (systèmes hydrogénoïdes)

Une orbitale définit un état pour un électron. L'expression de la fonction d'onde s'écrit : $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot y(\theta, \varphi)$

$R(r)$: fonction ou composante radiale ; $y(\theta, \varphi)$: fonction ou composante angulaire

a) Orbitale s (l=0)

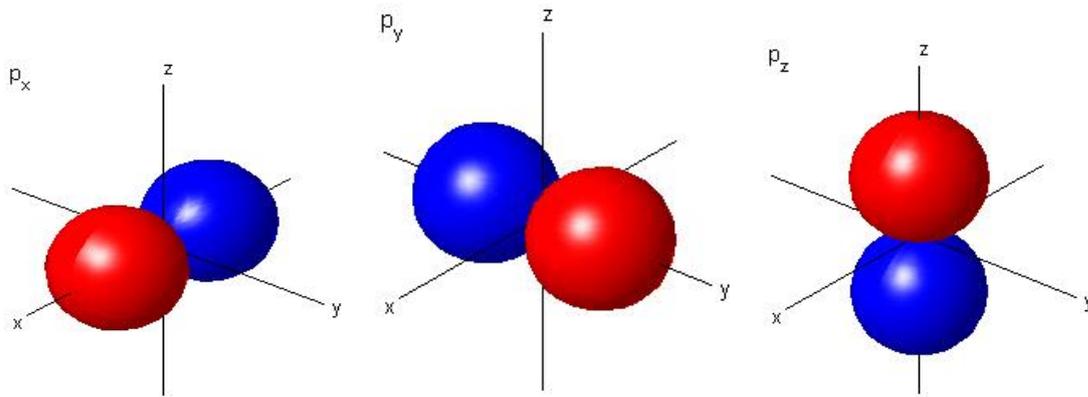
La fonction angulaire des orbitales s est une constante. Ψ ne dépend que de r. Sa valeur est la même dans toutes les directions, à une distance r du noyau. Les OA s sont représentées par des sphères centrées sur le noyau.



b) Orbitale p (l=1)

Les OA p présentent une symétrie de révolution autour des axes Ox, Oy, Oz. La probabilité de présence Ψ^2 qui dépend à la fois de $R(r)$ et la partie angulaire (θ et

φ) est maximale dans une direction de l'espace de part et d'autre du noyau et nulle dans le plan perpendiculaire à cette direction passant par le noyau. Chaque OA p est formée de deux lobes.



CHAPITRE 4 : ATOMES POLYELECTRONIQUES / CLASSIFICATION PERIODIQUE

4.1- Atomes polyélectroniques

4.1.1-résolution de l'équation de Schrödinger

Les atomes polyélectroniques sont des atomes qui comportent plusieurs électrons. Pour décrire le comportement des électrons, il faut tenir compte des attractions coulombiennes électron-noyau et des répulsions électron-électron.

Pour l'atome d'hélium (He, $Z=2$), l'équation de Schrödinger est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_{e_1}^2 + \nabla_{e_2}^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{1,2}} \right) \right] \Psi = E\Psi$$

Le terme $V_{1,2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1,2}}$ rend la résolution de cette équation très difficile. Pour la résoudre, on fait recours à des approximations.

Approximation 1.

On néglige l'interaction entre les électrons. Chaque électron est considéré comme indépendant dans le champ de force du noyau, soit : $V_{1,2} = 0$

Ceci renvoie à des équations similaires obtenues avec les hydrogénoïdes.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e_1}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) \Psi_1 = E\Psi_1 \text{ Pour l'électron 1}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e_2}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \Psi_2 = E\Psi_2 \text{ Pour l'électron 2}$$

La méthode consiste à prendre comme fonction d'onde du système, le produit :

$$\Psi_{(e_1, e_2)} = \Psi_1(e_1) \cdot \Psi_2(e_2)$$

L'énergie totale E représente la somme des énergies des deux électrons

$$E = E_1 + E_2$$

$$\text{On a: } E_n = E_1^H \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad E_1 = -13,6 \times \frac{4}{1} = -54,4 \text{ eV}$$

$$E_2 = -13,6 \times \frac{4}{1} = -54,4 \text{ eV} \Rightarrow E = E_1 + E_2 = -108,8 \text{ eV}$$

Cette énergie calculée est assez éloignée de la valeur expérimentale qui est :

$$E^{\text{exp}} = -78,6 \text{ eV}$$

L'énergie totale calculée à partir des électrons indépendants est éloignée des valeurs expérimentales d'où besoin de faire appel à d'autres méthodes dont l'approximation de Slater.

Chaque électron n'est plus soumis au champ de noyau mais à un champ central diminué par la présence des autres électrons qui constituent un écran. Z devient Z^*

$$Z_i^* := Z - \sum \sigma_j$$

σ_j : Coefficient ou constante d'écran dû à un électron j sur l'électron i considéré

Z_i^* : Charge nucléaire effective

L'énergie d'un électron i est donc $E_i = E^H \left(\frac{Z_i^*}{n'} \right)^2$

n' : nombre quantique apparent (pour $n \leq 3$; $n' = n$ et pour $n > 3$; $n' \neq n$)

L'énergie totale d'un atome X est égale à la somme des énergies des électrons :

$$E_X = \sum_{i=1}^Z E_i$$

4.1.2-Evolution de l'énergie des niveaux électroniques

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, on se trouve devant un certain nombre de niveaux accessibles à un électron unique. Les orbitales atomiques se succèdent dans l'ordre des niveaux d'énergie croissante c'est-à-dire selon ' n ' croissant. On a alors la progression suivante : 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f 5s 5p 5d 5f,...

Dans l'état fondamental, le seul électron est sur le niveau 1s. A l'état excité, il peut se trouver sur 2s, 3s etc...

4.2-Structure électronique des atomes polyélectroniques (configuration électronique)

La configuration électronique ou structure électronique d'un atome est la répartition de Z électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques c'est-à-dire la façon dont les électrons sont distribués entre les couches, sous couches et cases quantiques. Le remplissage des orbitales atomiques est régi par les principes suivants :

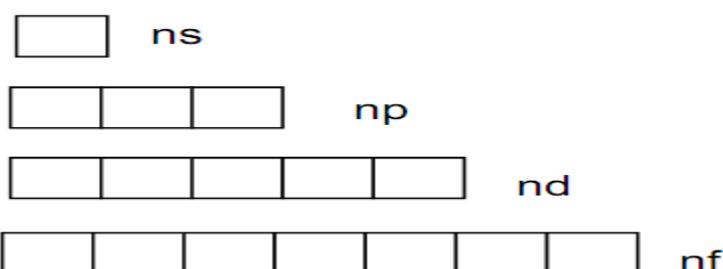
a-Principe d'exclusion de PAULI

Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques :

Si deux électrons d'un atome occupent la même orbitale (même valeurs de n, l, m), ils diffèrent forcément par le nombre quantique de spin (l'un de spin $+1/2$ et l'autre de spin $-1/2$).

Remarque :

Une orbitale est définie par les trois nombres n, l et m . Il est commode de représenter les orbitales à l'aide de cases quantiques :



Pour une couche n , le nombre de cases est n^2 et le nombre d'électrons est $2n^2$. Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 électrons de spins opposés.

b-Principe de stabilité

Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas dans la limite des places disponibles.

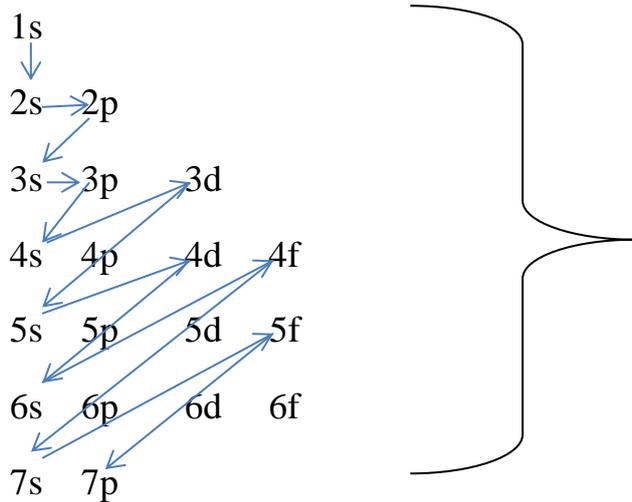
c-Règle de HUND

A l'état fondamental, quand les électrons se placent dans une sous-couche multiple (p, d, f), ils occupent le maximum d'orbitales de même énergie avec des électrons célibataires qui ont des spins parallèles (même valeur de s).

d-Règle de KLECHKOWSKI

Dans le cas des atomes polyélectroniques, dans l'état fondamental l'ordre de progression des niveaux d'énergie ou ordre de remplissage des sous-couches se fait suivant la règle de KLECHKOWSKI.

- L'ordre des énergies croissantes est l'ordre des valeurs croissantes dans la somme ($n + l$).
- Si deux sous-couches correspondent à la même valeur de ($n + l$), la sous-couche, avec la plus petite valeur de n , a l'énergie la plus basse.
- Les orbitales d'une même sous-couche ont la même énergie.



*L'ordre est celui de
(n+l) croissant. Pour
un (n+l) donné,
l'énergie la plus
basse est celle de n
plus faible*

L'ordre de remplissage est le suivant :

(1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p.....)

Exceptions :

- Groupe du Chrome (Z = 24)
- Groupe du Cuivre (Z = 29)

Ces exceptions correspondent au demi-remplissage et au remplissage complet de la couche 3d. Elles s'expliquent par le faible écart énergétique entre les orbitales 4s et 3d.

Exemple :

F(z=9) : OR : $1s^2 2s^2 2p^2$ CE ou SE

Ca(z=20) : OR : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ CE ou SE

Cr(z=24) : OR : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$

CE: : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

Ca(z=29) : OR : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

CE: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

e-Electrons de valence

Les électrons de valences sont ceux situés sur la couche de valence ou couche externe ou couche périphérique. La couche de valence est celle dont la valeur de "n" est plus élevée dans l'état fondamental. Lorsqu'il y a des électrons "d", ils

sont comptés parmi les électrons de valence si la sous couche (n-1)d n'est pas saturée.

Exemple

Atome	Configuration électronique	Couche de valence	Nombre d'électron de valence
Cl(Z=17)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	3s 3p	7
Fe(z=26)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	4s	8
Zn(z=30)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	4s	2

4.3-Energie d'un électron i dans l'approximation de Slater

Rappel : $E_i = E^H \left(\frac{Z^*}{n'}\right)^2$ avec $E^H = -13,6 \text{ eV}$

$$Z_i^* := Z - \sum \sigma_j$$

σ_j : Coefficient ou constante d'écran dû à un électron j sur l'électron i considéré

Z_i^* : Charge nucléaire effective

La charge nucléaire effective est la charge d'un noyau fictif qui exercerait sur un électron, en l'absence des autres, la même influence que l'ensemble "noyau réel + autres électrons".

4.3.1-Calcul des coefficients de Slater

On écrit la structure électronique de l'élément dans l'ordre de "n" croissant

1s 2s2p3s3p3d4s4p4d4f.....

On divise les sous couches en groupe de Slater :

| 1s | 2s 2p | 3s3p | 3d | 4s4p | 4d | 4f |

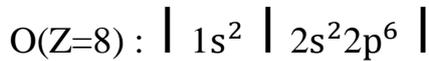
Les électrons j situés à droite de i (électron considéré) n'apportent pas de contribution à l'effet d'écran ($\sigma_j=0$). Les autres électrons j du même groupe que i apportent chacun une contribution $\sigma_j=0,35$ sauf pour les électrons i du groupe 1s pour lesquels la contribution des autres électrons j de ce groupe 1s est $\sigma_j=0,31$.

Les autres électrons d'un groupe situé à gauche de l'électron i considéré conduisent à deux cas :

L'électron i de nombre quantique principal "n" est **sp** : Les électrons de la couche (n-1) apportent chacun une contribution $\sigma_j=0,85$ et ceux des couches plus internes n-2 ; n-3 ; ... apportent une contribution $\sigma_j=1$

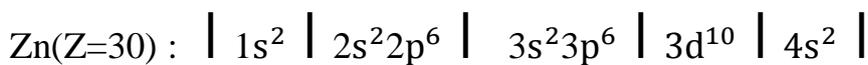
L'électron i considéré est du groupe "d" ou "f". Chacun des électrons de tous les groupes situés à gauche de i contribue pour $\sigma_j=1$

Exemple :



$$\sigma_{2s2p} = (5 \times 0,35) + (2 \times 0,85) = 3,45$$

$$Z^*_{2s2p} = Z - \sum \sigma = 8 - 3,45 = 4,55$$

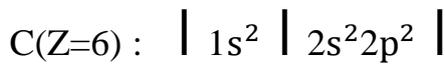


$$\sigma_{4s} = (1 \times 0,35) + (18 \times 0,85) + (10 \times 1) = 25,65$$

$$Z^*_{4s} = Z - \sum \sigma = 30 - 25,65 = 4,35$$

4.3.2-Calcul d'énergie

Dans chaque groupe de Slater, les électrons ont la même énergie.



$$E_C = 2E_{1s} + 4E_{2s2p}$$

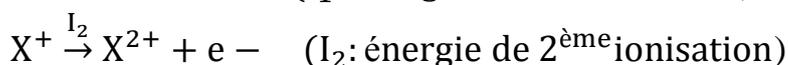
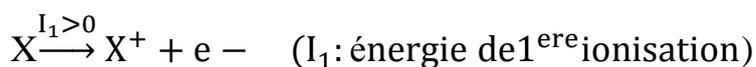
$$E_{1s} = -13,6 \left(\frac{Z_{1s}^*}{n'} \right)^2 = -440,32 \text{ eV} \quad E_{2s2p} = -13,6 \left(\frac{Z_{2s2p}^*}{n'} \right)^2 = -35,91 \text{ eV}$$

$$E_C = 2(-440,32) + 4(-35,91) = -1024,28 \text{ eV}$$

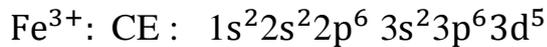
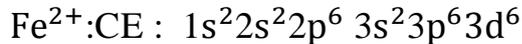
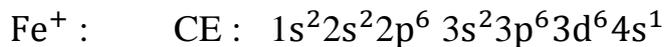
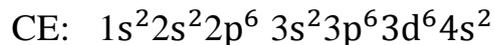
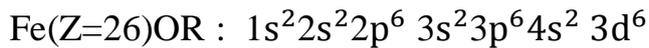
4.4-Energie d'ionisation ou potentiel d'ionisation

L'ionisation d'un atome résulte de la perte ou du gain d'un ou plusieurs électrons par un atome. On obtient un cation ou un anion. Habituellement, l'ionisation est réservée à la formation d'un cation.

L'énergie d'ionisation E_1 ou I_1 représente l'énergie minimum nécessaire pour arracher un électron à un atome, un ion ou une molécule sans lui communiquer d'énergie cinétique selon la réaction



L'ionisation d'un atome se fait **toujours par étape**. Au cours d'une ionisation, ce sont les électrons les plus externes (n le plus grand) qui partent les premiers.

Exemple :

Pour un atome X, l'énergie de première ionisation est $I_1 = E_{X^+} - E_X$ et celle de la 2^e ionisation : $I_2 = E_{X^{2+}} - E_{X^+}$

Exemple :

Calcul de I_2 de l'atome de fer $\text{Fe}(Z=26)$

$$I_2 = E_{\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Fe}^+}$$

$$E_{\text{Fe}^+} = 2E_{1s} + 8E_{2s2p} + 8E_{3s3p} + 6E_{3d} + E_{4s}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}} = 2E_{1s} + 8E_{2s2p} + 8E_{3s3p} + 6E_{3d}$$

$I_2 = E_{\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Fe}^+} = -E_{4s}$ car deux électrons qui appartiennent au même groupe de Slater ont même énergie

$$E_{4s} = -13,6 \left(\frac{Z_{4s}^*}{n'} \right)^2 \text{ avec } n'=3,7$$

$$Z_{4s}^* = 26 - [0 \times 0,35 + (14 \times 0,85) + (10 \times 1)] = 4,1 ; (n = 4; n' = 3,7)$$

$$\text{Donc } E_{4s} = -13,6 \left(\frac{4,1}{3,7} \right)^2 = -16,70 \text{ eV}$$

Dans le cas de l'hydrogène et des ions hydrogénoïdes, l'énergie d'ionisation correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour faire passer le seul électron de l'orbite $n=1$ à l'orbite $n=\infty$

$$I_H = \Delta E_{1 \rightarrow \infty} = E_{\infty} - E_1 = -E^H = 13,6 \text{ eV car } E_{\infty} = 0 \text{ et } E_1 = E^H$$

$I_{\text{ionhydrogénoïde}} = -Z^2 E^H = 13,6 \cdot Z^2 \text{ (eV)}$, Z est le numéro atomique dont l'ion est issu.

CHAPITRE 5: CLASSIFICATION PERIODIQUE ET PROPRIETES DES ELEMENTS

5.1-Description du tableau périodique de Mendeleev

Le tableau périodique est une conséquence des configurations électroniques. La classification périodique est basée sur la formation de groupes constitués par les éléments (de numéro atomique Z) possédant des propriétés analogues.

La classification périodique est un tableau à double entrée comportant des lignes ou des périodes et des colonnes ou groupes. Chaque élément du tableau est repéré par sa période et son groupe

Remarque

Période : dernier couche en remplissage dans la structure électronique

Groupe : nombre d'électrons de valence

TABLEAU DE CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS CHIMIQUES

1 H Hydrogène																	2 He Hélium
3 Li Lithium	4 Be Béryllium											5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Etain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astate	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium																

57 La Lanthane	58 Ce Cérium	59 Pr Praséodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutétium
89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Américium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendéliévium	102 No Nobélium	103 Lw Lawrencium

Tableau de Mendeleïev

- * Le tableau périodique est constitué de 4 blocs : s, p, d et f.
- * Les éléments d'une même ligne horizontale du tableau périodique constituent une période. Ils sont au nombre de 7.
- * Les éléments d'une même colonne ayant la même configuration électronique de la couche externe constituent une famille ou groupe.

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes réparties en 9 groupes. Les 7 premiers comportent chacun deux sous-groupes A et B selon l'état des électrons externes.

Sous-groupe A : contient les éléments dont la couche externe est **nsnp**.

Sous-groupe B : contient les atomes qui possèdent un état **d**.

Les indices I, II, III,... indiquent le nombre d'électrons sur la couche externe (couche de valence (cv)), appelés électrons de valence.

Les principales familles du tableau périodique sont :

- Pour $cv = ns^x n^0 g = xAx = 1; 2$ on a :

Famille des alcalins : Groupe IA. Les éléments dont la configuration électronique externe est du type ns^1 .

Famille des alcalino-terreux : Groupe IIA. Leurs configurations électroniques externes sont de type ns^2 .

- Pour $cv = ns^2 np^z ; n^0 g = (2 + z)A$ $z=1 ; 2 ; .. ; 6$, on a par exemple :

Famille des halogènes : Groupe VIIA. Leurs configurations électroniques externes sont de type $ns^2 np^5$.

Famille des gaz rares : Tous ces éléments ont une configuration électronique externe de la forme $ns^2 np^6$.

Famille des éléments de transition : Ce sont des éléments qui possèdent les orbitales d incomplètement remplies. On y trouve les éléments des triades.

$$CV = ns^2 (n - 1) d^y n^0 g = (2 + y)B ; \quad y = 1; 2; 3; 4; 5$$

$$CV = ns^2 (n - 1) d^9 = ns^1 (n - 1) d^{10} ; \quad IB$$

$$CV = ns^2 (n - 1) d^{10} \quad : IIB$$

Eléments des triades

$$\left. \begin{array}{l} CV = ns^2 (n - 1) d^6 \\ CV = ns^2 (n - 1) d^7 \\ CV = ns^2 (n - 1) d^8 \end{array} \right\} \text{ GROUPE VIII TRIADE}$$

Ces éléments constituent le groupe VIII. On distingue trois types de triades :

- Triade du Fer (Fe, Co, Ni)
- Triade du palladium (Ru, Rh, Pd)

- Triade du platine (Os, Ir, Pt)

Éléments des terres rares : Ces éléments possèdent les orbitales f en cours de remplissage. On distingue les éléments qui correspondent au remplissage de l'orbitale 4f: on les appelle les lanthanides. Ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f sont appelés les actinides.

5.2-Périodicité des propriétés

5.2.1- Rayon atomique r_a

On peut définir le rayon atomique comme étant la moitié de la distance entre les centres des deux atomes liés par une liaison simple.

- Sur une période : si Z augmente alors r_a diminue
- Sur une colonne : si Z augmente alors r_a augmente

5.2.2-Rayon ionique : r_i

D'une manière générale :

- * Les cations sont plus petits que leurs atomes parents : r_i (cation) $<$ r_a
- * Les anions sont plus gros que leurs atomes parents : r_i (anion) $>$ r_a
- * Pour les ions ayant la même configuration électronique (S^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Ti^{4+} ,...) : si Z augmente ; r_i diminue
- * A charges égales, le rayon ionique varie dans le même sens que le rayon atomique : si Z augmente alors r_i diminue

5.2.3-Energie d'ionisation (E.I)

C'est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron à un atome (ou à un ion) dans l'état fondamental et à l'état gazeux.

- Sur une même période : si Z augmente alors E.I augmente.
- Sur un même groupe : si Z augmente alors E.I diminue.

5.2.4-Affinité électronique (A.E)

C'est le phénomène inverse de l'ionisation.

L'affinité électronique d'un atome X est l'énergie dégagée lorsque cet atome capte un électron.

5.2.5-Electronégativité (E.N ou χ)

C'est le pouvoir d'attirer un électron par un élément. Un élément qui perd facilement un ou plusieurs électrons est dit électropositif.

L'électronégativité χ d'un élément X peut être défini selon plusieurs échelles :

5.2.5.a-Echelle de Mulliken:

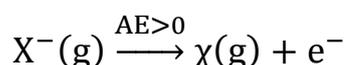
$$E.N(X) = \chi(X) = [E.I(X) + A.E(X)] / 2$$

EI: énergie d'ionisation

AE : affinité électronique

L'affinité électronique est la tendance qu'à un atome à capter des électrons et à donner des ions négatifs.

L'affinité électronique (AE) est toujours positive même si l'énergie est libérée lors de la formation de l'anion. Pour déterminer AE, on considérera l'équation :



5.2.5.b-Echelle de Pauling :

$$E.N(X) - E.N(Y) = 0,208 \sqrt{\Delta_{XY}} \text{ Avec } \Delta_{XY} = E_{XY} - \sqrt{E_{X_2} E_{Y_2}} \text{ kJ/mol}$$

Où E_{XY} : énergie de liaison de la molécule XY

E_{X_2} et E_{Y_2} : énergies de liaison des molécules X_2 et Y_2 .

Pauling a fixé arbitrairement l'électronégativité du Fluor (élément le plus électronégatif) : $E.N(F) = 4$

5.2.5.c-Evolution de l'électronégativité dans la classification périodique :

- Sur une même période : si Z augmente alors E.N augmente
- Sur un même groupe : si Z augmente alors E.N diminue

5.2.6-Propriétés magnétiques

- Diamagnétisme : Les atomes (ou molécules) ne possédant pas d'électrons célibataires sont dit diamagnétiques.

- Paramagnétisme : Les atomes (ou molécules) possédant des électrons célibataires sont dit paramagnétiques.

B

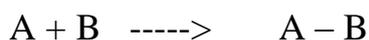
LIAISONS
LIAISONS
CHIMIQUES

CHAPITRE 1 : LIAISONS CHIMIQUES

1-DEFINITIONS

1.1-Molécule

L'assemblage de deux ou plusieurs atomes est appelé molécule :



La liaison entre A et B ne pourra se former que si l'énergie du système A – B est plus faible que l'énergie des deux atomes séparés.

1.2-liaison covalente

C'est une liaison qui s'obtient par mise en commun des électrons de valence de deux atomes en contact. Les deux électrons qui forment la liaison se trouvent à mi-distance de chaque noyau atomique. C'est un mode de description bidimensionnelle. Les doublets restants sur les atomes sont représentés par un trait — ou par deux points :

*La covalence proprement dite : les deux atomes A et B apportent chacun un électron à la liaison chimique



*La covalence dative ou par coordination

Ici l'un des atomes fournit une de ses paires d'électrons à la liaison. C'est le donneur. L'autre atome, l'accepteur, met en jeu l'une de ses orbitales de valence libre



1.3-Liaison ionique

Lorsque la différence d'électronégativité entre les atomes A et B est très importante, les électrons se trouvent attirés par l'atome le plus électronégatif et la liaison est dite du type ionique.

1.4-Moment dipolaire

1.4.1-Définition

Dans les molécules dissymétriques de type AB, les barycentres des charges positives P et des charges négatives N ne coïncident pas. Ces molécules sont assimilables à un dipôle caractérisé par un moment dipolaire μ , orienté conventionnellement du moins vers le plus : $\mu = q \cdot d$

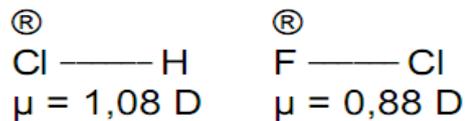
d : distance séparant les noyaux.

$$q = Z_A \cdot e + Z_B \cdot e$$

Z_A et Z_B sont les numéros atomiques des atomes A et B.

Unité des moments dipolaires : le debye définit par $1D = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{C.m}$

Exemples



$$\mu = 1,08 \text{ D} ; \quad \mu = 0,88 \text{ D}$$

1.4.2-Représentation de Lewis

Lorsqu'un atome s'associe pour donner une molécule, il a tendance à saturer sa couche externe et à prendre la configuration électronique du gaz rare le plus proche (règle de l'octet). En effet, les atomes d'une molécule partagent autant d'électrons qu'il leur en est nécessaire pour la réalisation de leur octet (couche externe complète) : $ns^2 np^6$

Le nombre X de liaisons covalentes que peut former un atome dépend du nombre d'électron de valence N_v : $X = 8 - N_v$

1.4.2.1-Cas des molécules diatomiques

La règle de l'octet entraîne l'existence de liaisons simples, doubles ou triples. On utilise l'électronégativité pour calculer les charges formelles. En repérant la colonne de chaque atome, on connaît ses électrons de valence. Concernant les ions n^+ ou n^- , on retranche ou on ajoute n électrons. On connaît ainsi le nombre de doublets.

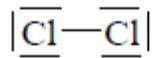
Quelques exemples

Dichlore Cl₂:

$n_t = 7 + 7 = 14$ électrons de valence donc $n_d = 14 / 2 = 7$ doublets pour la molécule Cl₂

Atome Cl: $n_l = 1$; $n_{nl} = 3$, chaque atome de chlore réalise un doublet liant et trois doublets non liants.

Schéma de Lewis:



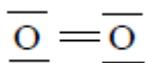
Chaque atome de chlore est entouré de quatre doublets d'électrons et satisfait donc à la règle de l'octet.

Dioxygène O₂:

$n_t = 6 + 6 = 12$ électrons de valence donc $n_d = 12 / 2 = 6$ doublets pour la molécule O₂

Atome O: $n_l = 2$ $n_{nl} = 2$

Schéma de Lewis:



1.4.2.2-Cas des molécules polyatomiques

Le diagramme de Lewis permet d'expliquer la formation d'une simple, double ou triple liaison mais il ne peut pas, nous renseigner sur le type de liaison ni sur la géométrie de la molécule.

Quelques exemples

NH₃

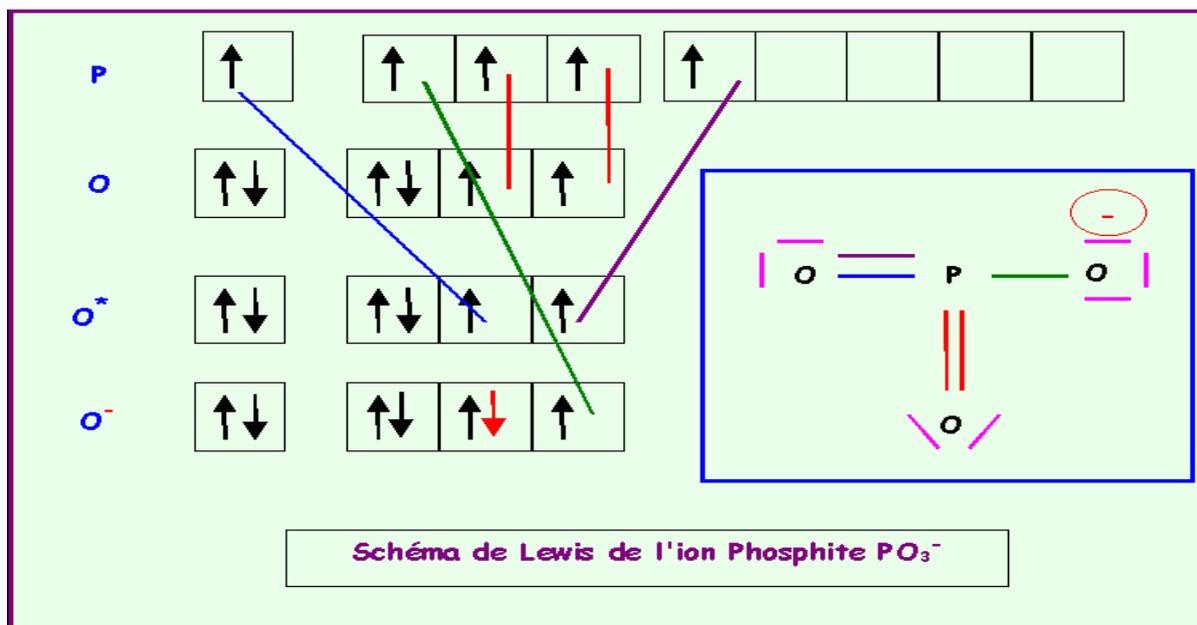
$n_t = 5 + 3 \cdot 1 = 8$ électrons de valences donc $n_d = 8 / 2 = 4$ doublets pour la molécule NH₃

Atome H: $n_l = 1$; $n_{nl} = 0$

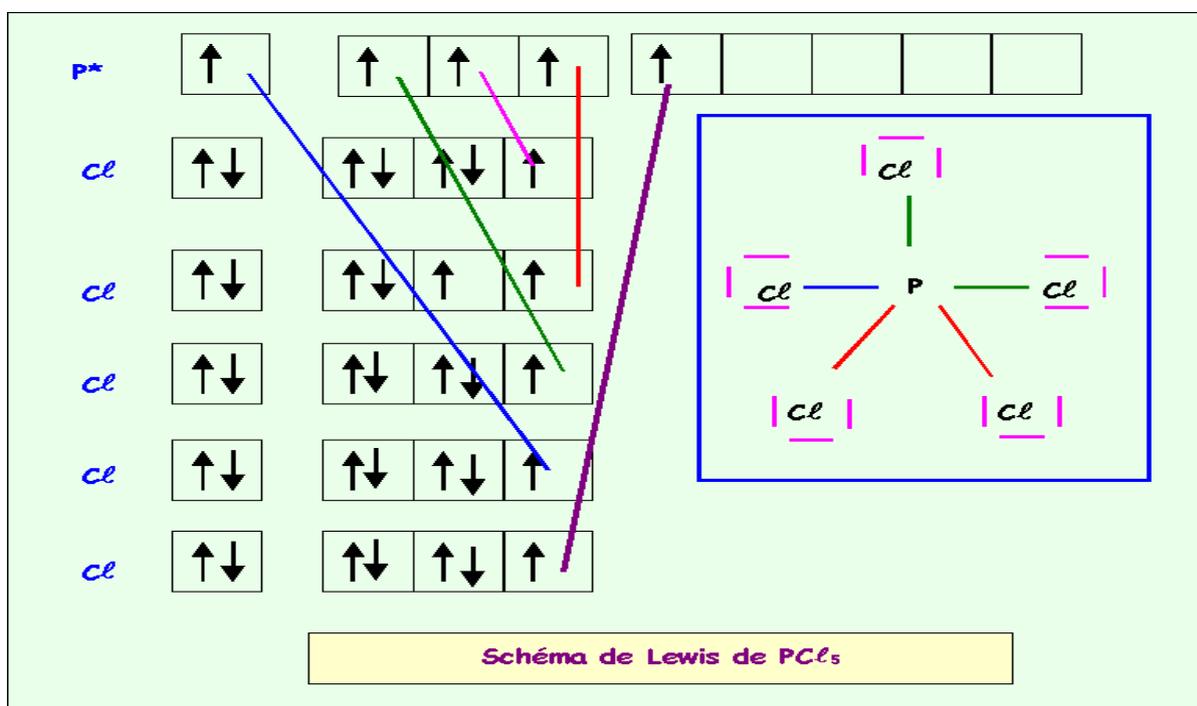
Atome N: $n_l = 3$; $n_{nl} = 1$

Schéma de Lewis

PO₃⁻



PCl_5



1.5-Nombre d'oxydation (n.o.)

On considère la différence d'électronégativité des deux éléments liés. On considère que tous les électrons de la liaison vont sur l'atome le plus électronégatif.

Dans l'exemple, BF_3 est décrit comme B^{3+} et F^- . Le nombre d'oxydation de B est donc de +3 et celui de F est donc de -1.

Exemple : Schéma de Lewis pour CO_2

C (groupe IV A \Rightarrow 4 e^- de valence)

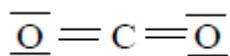
O (groupe VI A \Rightarrow 6 e^- de valence)

1 C + 2 O \Rightarrow 16 e^- de valence soit 8 doublets

$n_t = 4 + 2 \cdot 6 = 16$ donc $n_d = 16 / 2 = 8$ doublets pour la molécule CO_2

Atome O: $n_l = 2$; $n_{nl} = 2$

Atome C: $n_l = 4$; $n_{nl} = 0$



L'atome de carbone établit **2 liaisons covalentes doubles**, donc 4 doublets. Il satisfait à la règle de l'octet. La règle de l'octet est satisfaite pour chaque atome de valence. Le nombre d'oxydation du carbone est de +4 et celui de l'oxygène O est de -2.

1.6-Charge formelle

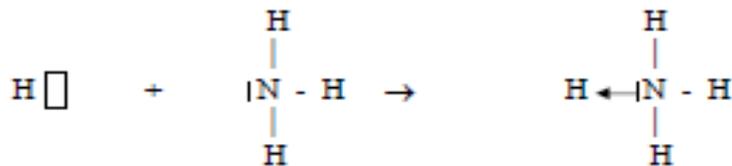
Soit l'ion NO_2^- ;

O est du groupe VI A, il a donc 6 électrons de valence. N est du groupe V A, il a donc 5 électrons de valence. On ajoute une charge négative c'est-à-dire un électron supplémentaire afin d'avoir 19 électrons ce qui correspond à 9 doublets.



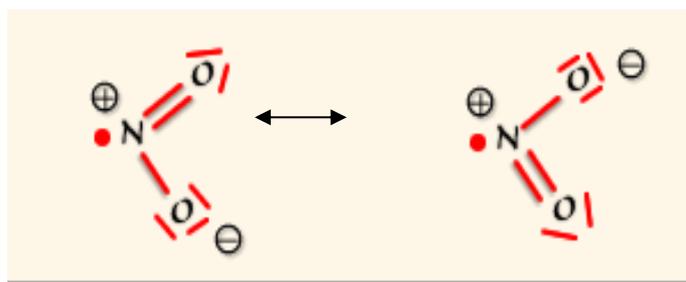
1.7-Liaison dative

Cette liaison a un caractère covalent, on l'appelle aussi liaison dative. A la différence, le doublet assurant la liaison est issue d'un seul atome et mis à la disposition du 2^{ème} atome. La liaison est schématisée par un tiret et une flèche « \rightarrow » indiquant la provenance du doublet et la destination vers l'atome récepteur. Dans le diagramme de Lewis cette liaison est représentée par un tiret au même titre que la liaison covalente. L'atome central dans une molécule polyatomique respecte toujours le principe de l'octet.



1.8-les hybrides de résonance

La structure réelle est mieux décrite par un hybride. La résonance est un concept fondamental dans les modèles des liaisons de valence. Elle indique que la forme mésomère définie par un schéma de Lewis unique n'est pas toujours suffisante pour décrire correctement la répartition électronique. En mécanique quantique, cela revient à dire que la fonction d'onde est une combinaison linéaire des deux fonctions mésomères correspondant à chaque forme mésomère de Lewis. Lorsqu'il est nécessaire de combiner plusieurs formes mésomères, cela indique que l'appariement des électrons sur les liaisons n'est pas statique : il est dit **résonant**. Ainsi dans le cas du groupement NO_2 , on peut établir deux formes mésomères prépondérantes qui diffèrent par la position d'une paire libre et d'une paire liante :



Les formes limites sont n'ont pas de réalité physique et le composé qu'elles décrivent n'est pas le mélange de molécules différentes. Les formes limites peuvent mettre en évidence des caractères particuliers correspondant à des aspects différents de la réactivité de la molécule.

Cela montre qu'il arrive que pour une molécule ou un ion, on ne puisse pas concevoir une seule structure électronique comme c'est le cas pour NO_2 . On dit parfois que la molécule ou l'ion existe sous différentes formes (en chimie organique, on parle de mésomérie).

On peut alors se demander, quelle est la bonne description de la molécule ? Laquelle de ces formes on peut ou doit considérer comme bonne.

Avant cela, il faut savoir comment l'on passe d'une forme à l'autre. Ces diverses formes ont été obtenues en associant les électrons de deux éléments A et B de

diverses façons (tantôt plus près de A tantôt plus près de B). Des déplacements de doublets peuvent permettre le passage d'une forme à l'autre.

4-1 Quelques règles de base

Il faut envisager que le déplacement d'électrons va modifier le schéma de Lewis et les liaisons entre atomes.

Ces déplacements ne doivent **jamais** détruire la molécule. Pour cela certains déplacements seront interdits.

Une liaison correspondant à la mise en commun d'un doublet d'électrons doit par définition contenir au moins 2 électrons. **Seuls des doublets libres E ou des doublets de liaisons multiples peuvent se déplacer librement sans casser totalement une liaison** et donc la molécule.

Un doublet de liaison simple ne pourra se déplacer (sans que la liaison ne casse) que si un autre doublet vient **simultanément le remplacer**.

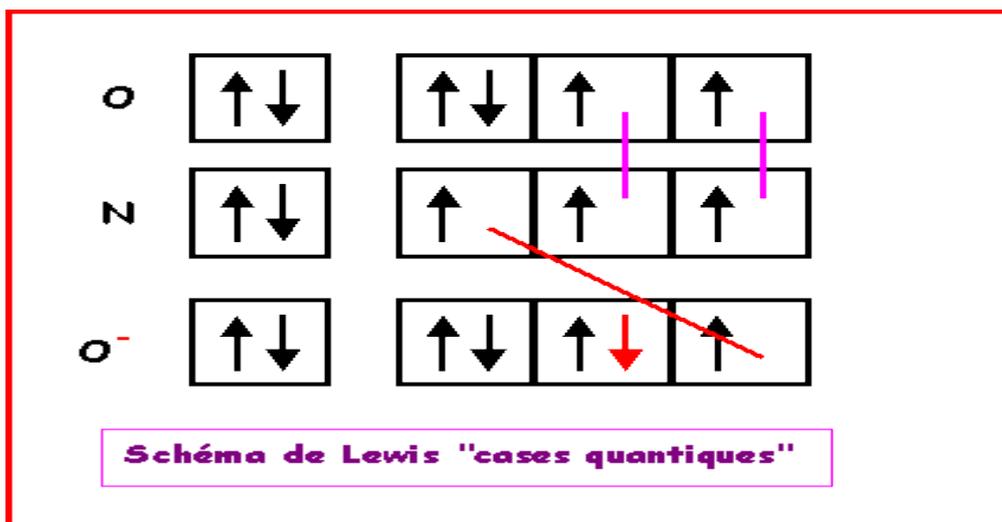
Lors du déplacement des doublets électroniques :

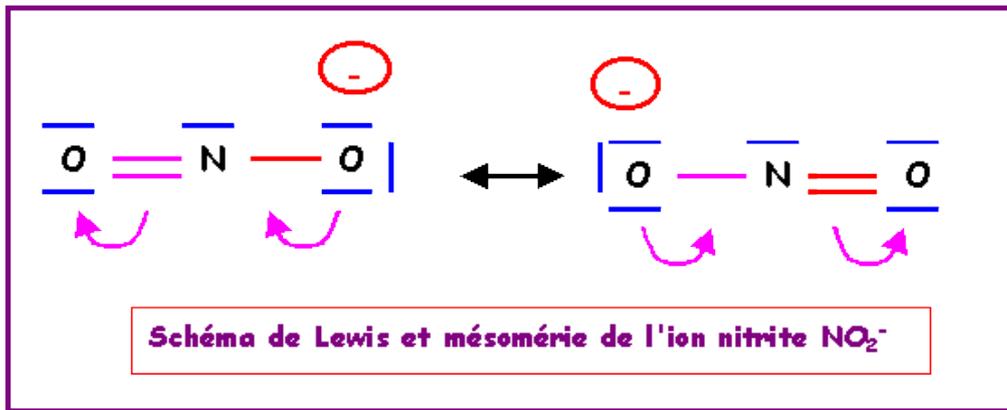
*Le multiplicité des liaisons est modifiée

*Les charges formelles se modifient simultanément

Remarque : si la charge n'est pas la même, ce ne sont pas des hybrides de résonance

Exemple : NO_2^-





2-Théorie des orbitales moléculaires : Combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO)

Dans la théorie quantique, chaque électron de l'atome est décrit par une orbitale atomique ψ . Dans la molécule, chaque électron sera décrit par une fonction d'onde Φ appelée orbitale moléculaire. Les axes de symétrie des orbitales atomiques doivent être soit colinéaires soit parallèles.

Il y a deux types de recouvrement :

- Un recouvrement frontal (ou encore axial), lorsque les axes de symétries sont colinéaires: la liaison est dite du type σ .
- Un recouvrement latéral lorsque les axes de symétrie sont parallèles : La liaison est dite du type π .

Il existe deux types d'orbitales moléculaires :

- Orbitale moléculaire liante responsable de la liaison ayant une énergie plus faible que celle des orbitales atomiques.
- Orbitale moléculaire anti-liante qui a tendance à déstabiliser la liaison chimique.

2.1- molécules diatomiques

Dans la méthode LCAO, l'orbitale moléculaire Φ sera définie comme combinaison linéaire des orbitales atomiques ψ :

Dans le cas d'une molécule AB : $\Phi = c_1\psi_A + c_2\psi_B$ où c_1 et c_2 sont des coefficients réels. La probabilité de présence est : $dP = |\Phi(x, y, z, t)|^2 dV$

La fonction d'onde Φ doit satisfaire une certaine condition de normalisation :

$$P = \int_{\text{espace}} |\Phi|^2 dV = 1$$

* La combinaison de N orbitales atomiques conduit à la formation de N orbitales moléculaires

* Deux orbitales atomiques ne peuvent se combiner que si :

- Leurs énergies sont voisines.
- Elles ont la même symétrie par rapport à l'axe de recouvrement.

2.2-Diagramme énergétique

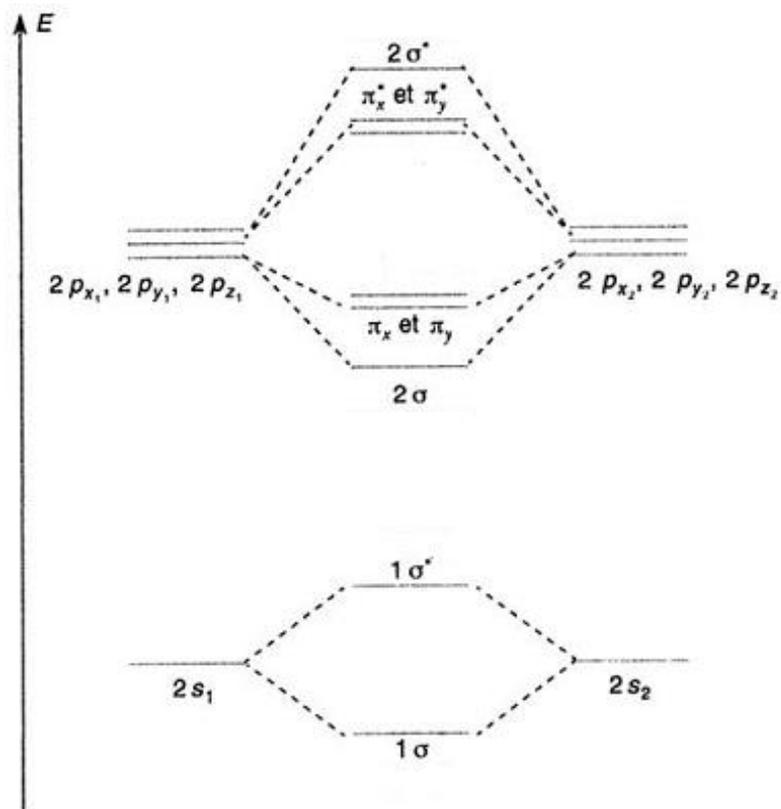
2.2.1-Cas de molécules homonucléaires

Étudions le cas de deux atomes identiques A_1 et A_2 formant une molécule A_1-A_2 : l'interaction entre les 8 OA de valence des atomes A_1 et A_2 ($2s_1, 2p_{x_1}, 2p_{y_1}, 2p_{z_1}$ et $2s_2, 2p_{x_2}, 2p_{y_2}, 2p_{z_2}$) va conduire à la formation de 8 OM. Le problème est largement simplifié par le fait que la plupart des OA ont un recouvrement nul et n'interagissent pas.

- l'OA $2p_{x_1}$ n'interagit qu'avec l'OA $2p_{x_2}$ donnant lieu à la formation de deux OM de type π (recouvrement latéral) notées π_x et π_x^*

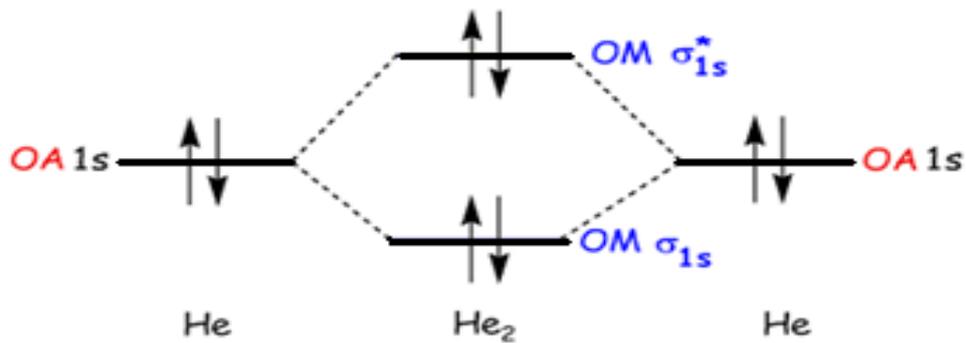
- l'OA $2p_{y_1}$ n'interagit qu'avec l'OA $2p_{y_2}$ donnant lieu à la formation de deux OM de type π (recouvrement latéral) notées π_y et π_y^*

- les OA $2s_1$ et $2p_{z_1}$ peuvent interagir avec les OA $2s_2$ et $2p_{z_2}$. Il s'agit d'une interaction à 4 OA dont le traitement est compliqué. Cependant, si l'écart énergétique entre les OA de type $2s$ et $2p_z$ est grand, on peut en première approximation négliger les interactions du type $2s-2p_z$. On se ramène alors à deux interactions à deux OA: l'interaction des deux OA $2s_1$ et $2s_2$ donne deux OM de type σ (recouvrement axial) notées 1σ et $1\sigma^*$; l'interaction des OA $2p_{z_1}$ et $2p_{z_2}$ donne deux OM de type σ (recouvrement axial) notées 2σ et $2\sigma^*$. Le diagramme résultant est le suivant :

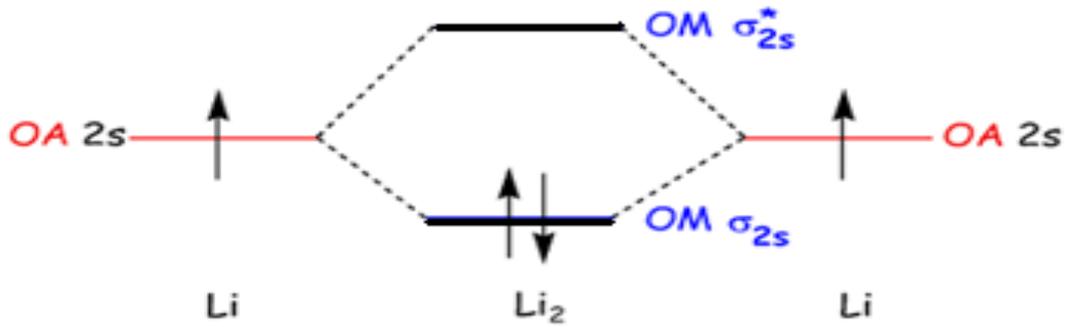


Ce diagramme est valable pour O_2 , F_2 , He_2 , Li_2 et Ne_2

Exemple : He_2 , Li_2 et O_2

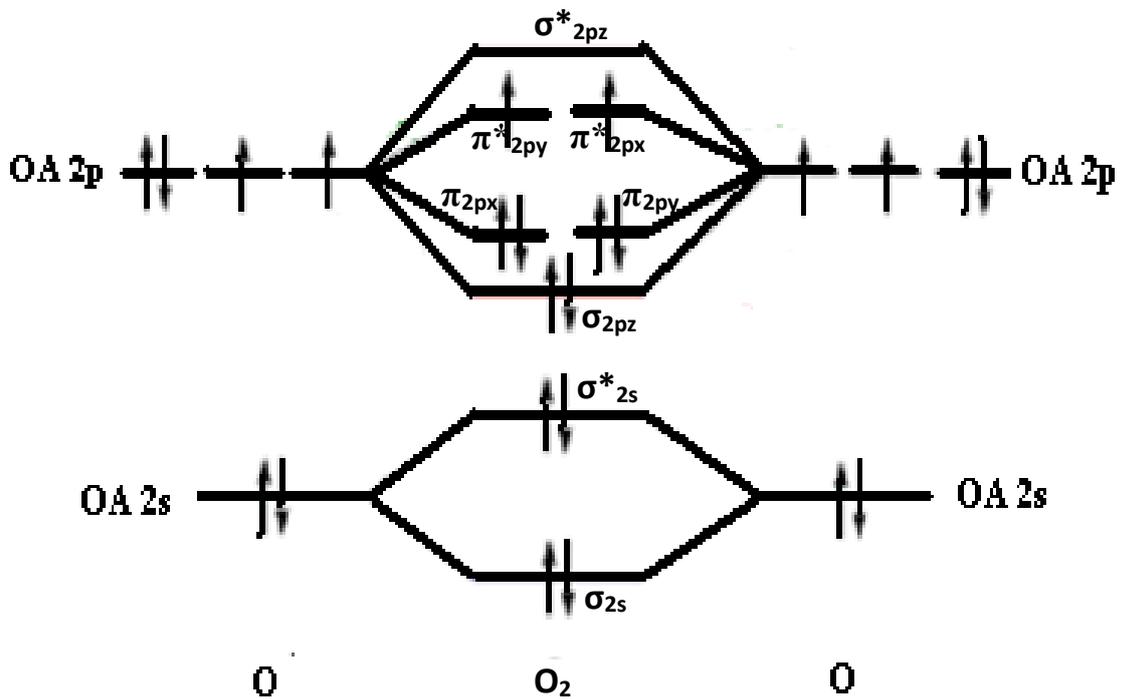


Indice de liaison $IL = 1/2(2-2) = 0$, la molécule de He_2 n'existe pas dans des conditions normales et la configuration électronique : $\sigma_{1s}^2; \sigma_{1s}^{*2}$



Indice de liaison $IL=1/2(2)=1$. Pas de combinaison des électrons 1s

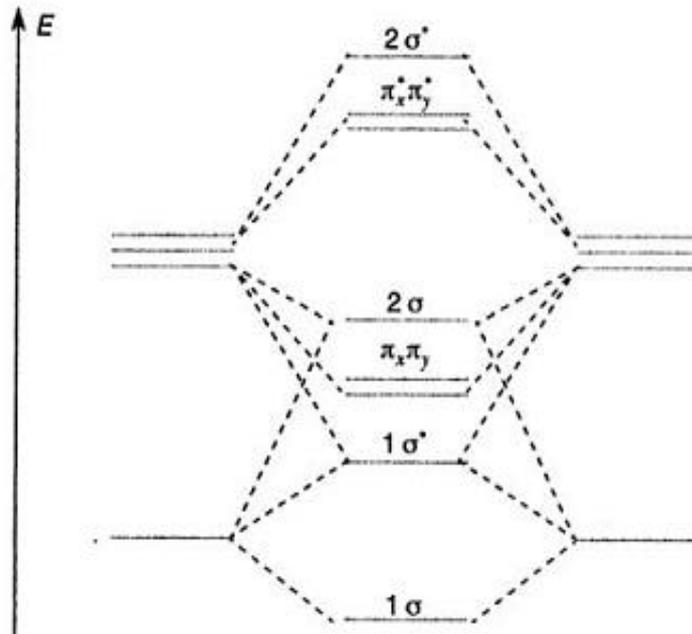
Configuration électronique : σ_{2s}^2



Indice de liaison $IL=1/2(2-2+2+4-2)=2$

Configuration électronique : $\sigma_{2s}^2; \sigma_{2s}^{*2}; \sigma_{2pz}^2; (\pi_{2px}^2, \pi_{2py}^2); (\pi_{2py}^{*1}, \pi_{2px}^{*1})$

Lorsque les interactions s-p ne sont pas négligeables (écart énergétique entre les OA s et p trop faible), on obtient un diagramme différent. Ce diagramme doit être utilisé pour les éléments précédents l'oxygène dans la deuxième période (soit Li, Be, B, C et N).



La principale différence entre les deux diagrammes est l'inversion énergétique des OM ($\pi_x\pi_y$) et 2σ . Par exemple pour la molécule de dibore : chaque atome de bore possède initialement 3 électrons de valence.

La configuration électronique s'écrit : $1\sigma^2 1\sigma^{*2} \pi_x^1 \pi_y^1$ et non pas $1\sigma^2 1\sigma^{*2} 2\sigma^2$

Remarque :

C'est l'expérience (notamment la spectroscopie photoélectronique) qui permet de montrer si le diagramme des OM est du premier type (sans interaction) ou du second type (avec interaction).

Les orbitales s et p ont des énergies différentes, une règle générale veut que seules des orbitales atomiques d'énergies proches puissent interagir entre elles pour former des orbitales moléculaires. Il existera donc des interactions **ss**, des interactions **pp** et éventuellement des interactions **sp**.

Ces interactions mixtes sp n'interviendront que si l'écart Δsp entre les niveaux s et p est suffisamment petit. En pratique, nous admettrons que de telles interactions sp existent pour B_2 , C_2 et N_2 alors qu'elles n'existent pas pour O_2 , F_2 et Ne_2 . Les orbitales s et p ont des énergies différentes, une règle générale veut que seules des orbitales atomiques d'énergies proches puissent interagir entre elles pour former des orbitales moléculaires.

Dans le **cas ou des interactions sp existent**, le diagramme énergétique des orbitales moléculaires est légèrement modifié. L'ordre énergétique des orbitales moléculaires (O.M) n'est plus le même.

Sans interaction : σ_1 ; σ_1^* ; σ_2 ; (π, π) ; (π^*, π^*) ; σ_2^*

Avec interaction : σ_1 ; σ_1^* ; (π, π) ; σ_2 ; (π^*, π^*) ; σ_2^*

Lorsque des électrons célibataires existent dans la configuration électronique de la molécule, cette molécule est dite paramagnétique.

Quand dans la molécule tous les électrons sont appariés, la molécule est dite diamagnétique.

2.2.2-L'ordre de liaison ou indice de liaison :

Il est défini par l'expression : $I_L = \frac{1}{2} (n - n^*)$ où

n : nombre d'électrons des orbitales liantes

n^* : nombre d'électrons des orbitales antiliantes

I_L : nombre de liaisons entre les atomes.

Remarque :

$I_L=0$, la molécule n'existe pas

Plus l'indice de liaison (I_L) est très grand, plus la molécule est stable.

L'énergie de liaison augmente quand l'indice de liaison augmente

2.2.3-Cas des molécules hétéronucléaires $AB(A \neq B)$

Il existe une différence de l'électronégativité entre les deux atomes .La liaison est alors polarisée.Il y a apparition de charge ponctuelles (δ) sur les atomes.

Exemple : $H^{+\delta} \rightarrow Cl^{-\delta}$ de moment dipolaire :

La liaison covalente des molécules hétéronucléaires possède un caractère ionique

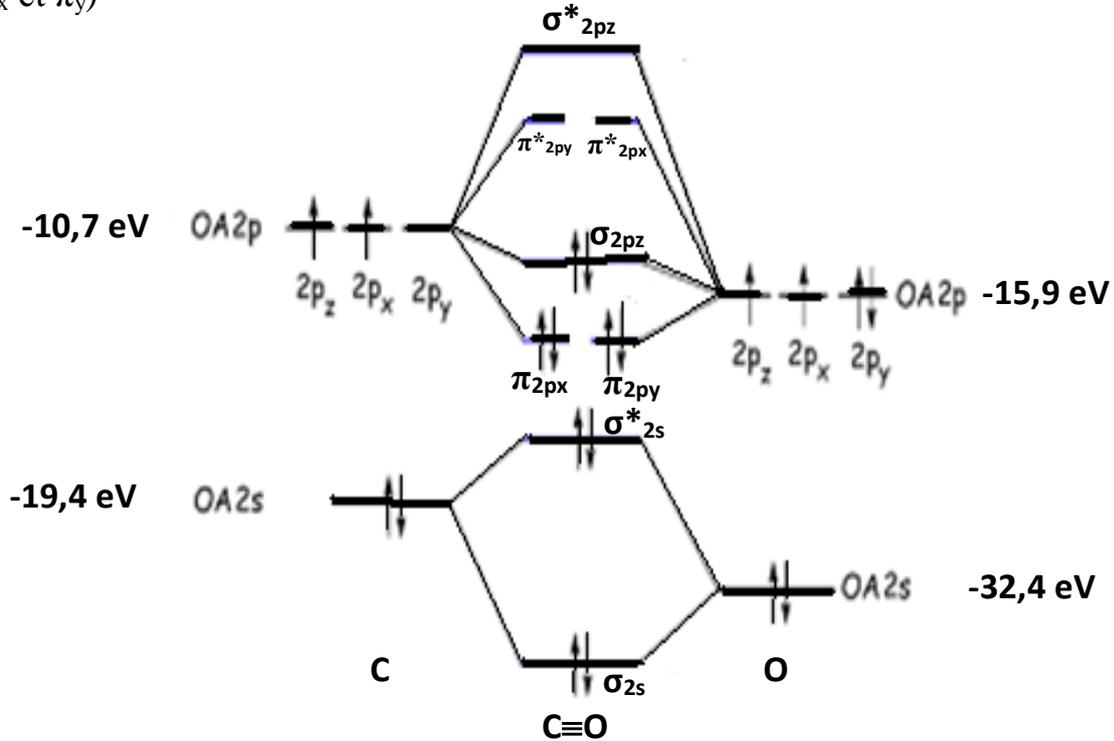
i tel que $i = \frac{\delta}{e} \times 100 = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{réel}} \times 100$

μ en Debye (D) ; $1D = \frac{1}{3.10^{29}}$ (C. m)

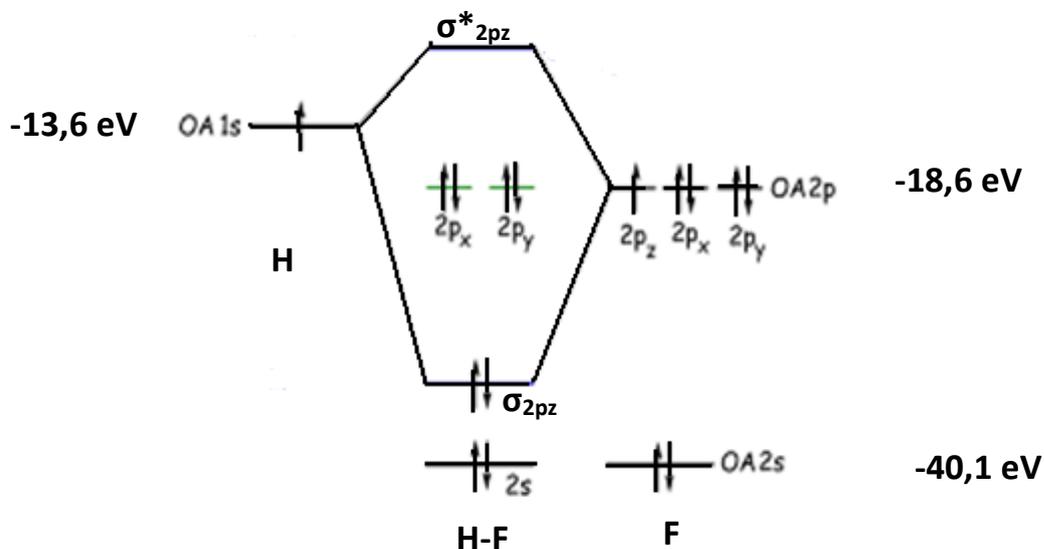
Dans la construction du diagramme, il faut tenir compte de la différence d'électronégativité. Les énergies des OA de l'atome le plus électronégatif sont plus faibles (ou basses) que les énergies de l'atome le moins électronégatif.

Exemple : CO ; HF

Pour CO (10 électrons de valence), on combine les OA de même symétrie et d'énergie voisine ainsi que cela a été fait pour O₂ et F₂. Les écarts en énergie des OA entraînent une modification de l'étagement des niveaux des OM : l'énergie du niveau σ_{2pz} est ici supérieure à celle des niveaux π_{2px} et π_{2py} (notation abrégée: π_x et π_y)



Pour HF (8 électrons de valence), on combine l'OA 1s de l'atome H et l'OA 2pz de l'atome F (pour lequel l'OA 2s, d'énergie trop basse, n'est pas impliquée) : on obtient l'OM liante σ_{2pz} et l'antiliante σ^*_{2pz} . Les niveaux 2s, 2p_x et 2p_y de l'atome F non impliqués dans une combinaison sont non liants. L'ordre de liaison est égal à 1



Remarque : Dans le cas des molécules hétéronucléaires, il y a toujours interaction $\sigma_s - \sigma_p$; d'où inversion des OM σ_p et $\pi_x \pi_y$ avec $E_{\pi_{xy}} < E_{\sigma_p}$

3-Prévision de la géométrie des molécules : théorie de Gillespie

3.1-Géométrie des molécules

La géométrie d'une molécule AX_m est imposée par la structure de la couche de valence. Gillespie a établi la théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion ou théorie de repulsion des paires électronique de valence) pour représenter les molécules.

Les règles qui permettent de trouver la géométrie des molécules ou ions complexes sont les suivantes : Pour une molécule ou ion AX_m où A désigne l'atome central et X un atome ou groupement d'atomes quelconque :

Etape 1 :

On compte le nombre m d'atomes liés à l'atome central A. Ce nombre m est égal au nombre de liaisons si toutes les liaisons sont simples. Lorsque le composé possède des liaisons double ou triple, chaque liaison multiple compte pour 1.

Etape 2 :

On compte ensuite le nombre n de paires d'électrons de valence non engagés dans une liaison. La paire d'électrons de valence non engagée se note E. La molécule se notera donc AX_mE_n

Etape 3 :

On fait la somme $P=m+n$ et le nombre P caractérise la géométrie de la molécule. Ainsi, on a :

$m+n=2 \rightarrow$ type AX_2 : molécule linéaire

$m+n=3 \rightarrow$ type AX_3 : molécule plane triangulaire

$m+n=4 \rightarrow$ type AX_4 : molécule tétraédrique

$m+n=5 \rightarrow$ type AX_5 : molécule bipyramide à base triangulaire

$m+n=6 \rightarrow$ type AX_6 : molécule octaédrique ou bipyramide à base carrée

$m+n=7 \rightarrow$ type AX_7 : molécule bipyramide à base pentagonale

Etape 4 :

Quand $n=0$ (pas de doublet non engagé), $P=m$ et la géométrie du composé correspond exactement aux figures précédentes. Exemple : $\text{CH}_4 \rightarrow \text{AX}_4\text{E}_0$; molécule tétraédrique avec un angle de $109,5^\circ$.

AX_2E_0 : $\alpha = 180^\circ$: molécule linéaire

AX_3E_0 : $\alpha = 120^\circ$: molécule triangulaire

AX_4E_0 : $\alpha = 109,47^\circ$: molécule tétraédrique

AX_5E_0 : $\alpha = 120^\circ$ et $\beta = 90^\circ$: molécule bipyramide à base triangulaire

AX_6E_0 : $\alpha = 90^\circ$: molécule octaédrique

Quand $n \neq 0$, $P=m+n$; chaque doublet non engagé occupe la place qu'occuperait une liaison supplémentaire avec l'atome central.

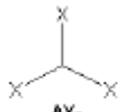
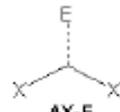
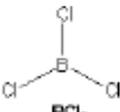
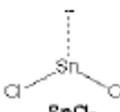
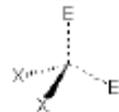
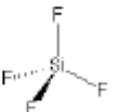
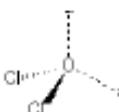
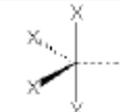
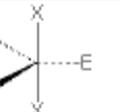
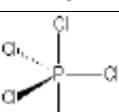
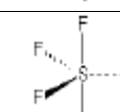
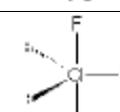
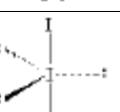
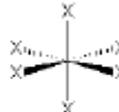
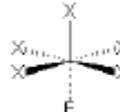
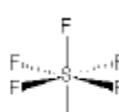
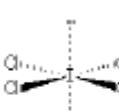
Exemple : Pour $P=3$, deux cas peuvent se présenter :

* $m=3$ et $n=0$, géométrie de type AX_3 ou AX_3E_0 ; c'est-à-dire un triangle équilatéral avec un angle de 120°

* $m=2$ et $n=1$, géométrie de type AX_2E_1 ou AX_2E . Elle est aussi du type AX_3 mais dans ce dernier cas, une des directions de liaison est occupée par un doublet d'électrons non engagé. Ce qui a pour conséquence de réduire l'angle de liaison (du triangle normal, 120°). Cela donne à la molécule une structure en V dite coudée.

On fait de même pour $P=4, 5, 6$ et on obtient toutes les structures géométriques possibles pour chaque grand type géométrique $\text{AX}_4, \text{AX}_5, \text{AX}_6$.

Remarque : les angles observés dans la géométrie (quand $n=0$) diminuent (quand $n \neq 0$)

Désignation	Formes
Molécule de type $n+m=2$ (arrangement linéaire)	$X-A-X$
Molécule de type $n+m=3$ (arrangement triangulaire)	   
Molécule de type $n+m=4$ (arrangement tétraédrique)	     
Molécule de type $n+m=5$ (arrangement pyramidale)	       
Molécule de type $n+m=6$ (arrangement octaédrique)	     

3.2-hybridation des orbitales atomiques (OA)

L'hybridation des OA consiste à faire la combinaison linéaire des fonctions d'ondes du même atome et d'énergie voisine (OA dégénéré). On obtient des OA hybrides généralement équivalentes sauf quand les OA d interviennent. Les OA hybrides sont plus basses que les OA pures.

3.2.1- Hybridation

La théorie d'hybridation permet d'expliquer la géométrie de certaines molécules. Elle donne aussi les valeurs des angles que font entre elles les directions des liaisons dans une molécule polyatomique. Il existe trois types d'hybridation : sp^3 , sp^2 et sp .

3.2.1.1-Hybridation sp^3 : tétragonale

Dans la molécule CH_4 , Les quatre liaisons C-H sont identiques. Elles font un angle de $109^\circ 28'$.

Une structure tétraédrique régulière a été adoptée avec le carbone au centre de polyèdre et les atomes d'hydrogène aux sommets.

Pour expliquer cette forme tétraédrique de CH_4 on procède par étape.

1^{ère} étape

Configuration du carbone à l'état fondamental : $1s^2 2s^2 2p^2$

On ne considère que les électrons de valence. Le carbone possède 2 électrons célibataires. Il ne peut former que deux liaisons.

2^{ème} étape

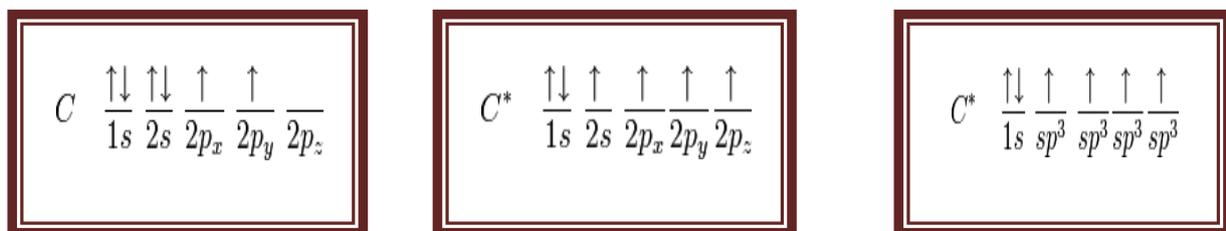
Configuration électronique du carbone à l'état excité : $1s^2 2s^1 2p^3$

Selon l'état excité : Le carbone présente quatre électrons célibataires. On peut donc expliquer quatre liaisons dont seulement trois sont identiques, ce qui est en désaccord avec l'expérience.

3^{ème} étape

Orbitales hybrides sp^3

On considère que le carbone dans son état réactionnel possède quatre orbitales hybrides équivalentes qui sont obtenues en mélangeant les orbitales atomiques de base $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$.



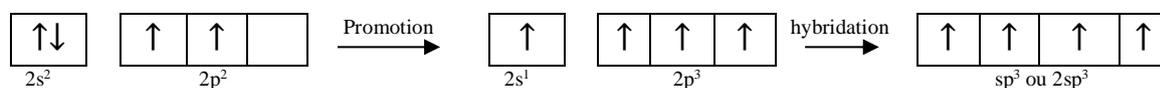
Etat fondamental

⇒ Etat excité

⇒

Etat excité

Ou

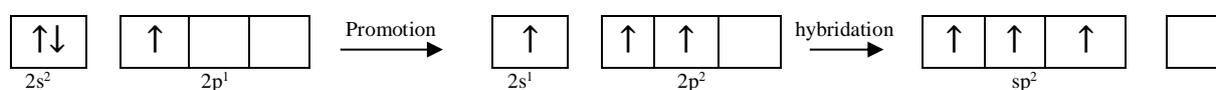


3.2.1.2-Hybridation sp^2 : trigonale

Exemple : BF_3

C'est une molécule plane. Les trois liaisons B-F sont identiques sur le même plan et font un angle de 120° entre elles.

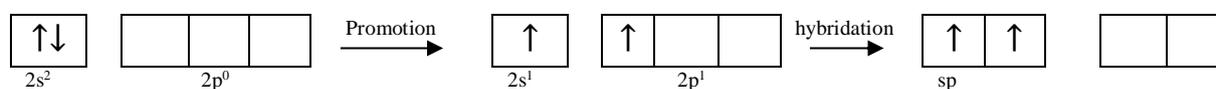
On procède comme précédemment. On considère de la même manière que le bore dans son état réactionnel possède trois orbitales équivalentes contenant chacune un électron. Ces orbitales sont dites hybrides sp^2 . Elles sont obtenues en combinant 2 orbitales p avec une orbitale s. Le bore dans son état garde une orbitale p_z pure.



3.2.1.3-Hybridation sp : digonale ou linéaire

Exemple : l'acétylène C_2H_2

La molécule est linéaire. Les deux liaisons C-H sont identiques et font un angle de 180° entre elles. Les orbitales hybrides sp sont obtenues par combinaison linéaire d'une orbitale s avec une orbitale p (p_x par exemple).



3.2.2-Forme géométriques des OA hybrides

La forme géométrique des OA hybrides s'illustrent comme suit :

Mode	OA concernées par l'hybridation	OA pures non hybrides	Symétrie des OA Hybridées
sp	s, p_z	p_x, p_y	
sp^2	s, p_x, p_y	p_z	
sp^3	s, p_x, p_y, p_z		

Orbitales hybrides	Géométrie	Type de molécule
sp	linéaire	AX ₂ (ex : BeCl ₂)
sp ²	trigonale	AX ₃ (ex : BCl ₃)
sp ³	tétraédrique	AX ₄ (exemple CH ₄)
sp ³ d	bipyramide trigonale	AX ₅ (exemple : PCl ₅)
sp ³ d ²	octaédrique	AX ₆ (exemple : SF ₆); AX ₅ E (exemple:ClF ₅)
sp ² d	plan-carré	(exemple : complexe du cuivre)

4-Formation de liaison ionique

La formation de composé AB avec liaison ionique résulte du fait que le plus électronégatif capte l'électron libéré par le moins électronégatif, donnant un édifice par interaction électrostatique forte.

Exemple : NaCl ; CaCl₂

C

TRAVAUX DIRIGES

TRAVAUX DIRIGES (1)

Atomistique et liaisons chimiques

Exercice 1

Indiquer le nombre de protons, de neutrons et d'électrons qui participent à la composition des structures suivantes : ${}_8^{18}\text{O}$, ${}_8^{18}\text{O}^{2-}$, ${}_{17}^{35}\text{Cl}^-$, ${}_{26}^{56}\text{Fe}^{2+}$, ${}_{20}^{40}\text{Ca}$, ${}_{20}^{40}\text{Ca}^{2+}$, ${}_{16}^{32}\text{S}^{2-}$, ${}_{13}^{27}\text{Al}^{3+}$, ${}_{28}^{59}\text{Ni}$, ${}_{27}^{59}\text{Co}$.

Désigner celles qui présentent des isotopes ou des isobares.

Exercice 2

Les masses du proton, du neutron et de l'électron sont respectivement de 1,6726485.10⁻²⁴, 1,6749543.10⁻²⁴ et 9,109534.10⁻²⁸ g.

- a) Définir l'unité de masse atomique (uma). Donner sa valeur en g avec les mêmes chiffres significatifs que les masses des particules.
- b) Calculer en u.m.a, les masses du proton, du neutron et de l'électron.
- c) Établir le lien entre la masse réelle d'un atome, en u.m.a, et sa masse atomique molaire exprimée en g. On admettra ici que la masse du noyau est égale à la somme des masses des nucléons qui le constituent.
- d) Calculer d'après la relation d'Einstein (équivalence masse-énergie) le contenu énergétique d'une uma exprimé en MeV.

Exercice 3

Considérons l'élément phosphore P (isotopiquement pur, nucléide ${}_{15}^{31}\text{P}$):

- a) Déterminer, en uma et avec la même précision que précédemment, la masse du noyau, puis celle de l'atome de phosphore.
- b) Est-il raisonnable de considérer que la masse de l'atome est localisée dans le noyau?
- c) Calculer la masse atomique molaire de cet élément.
- d) La valeur de la littérature est de 30,9738 g. mol⁻¹. Que peut-on en conclure?

Exercice 4

Deux isotopes constituent l'élément brome: ${}^{79}\text{Br}$ (50,54% et 78,9183 g. Mol⁻¹) et ${}^{81}\text{Br}$ (49,46% et 80,9163 g. mol⁻¹). Déterminer sa masse atomique molaire.

Exercice 5

Dans le cas de l'atome d'hydrogène selon Bohr :

- a) Calculer le rayon de la 1^{ère} orbite, l'énergie totale et la vitesse de l'électron sur cette orbite.

- b) Calculer le rayon et l'énergie totale de l'électron pour $n = 2, 3$ et 4 .
- c) Établir, dans le cadre de la théorie de Bohr, l'expression de l'énergie totale et du rayon de l'orbite de l'électron du nucléide ${}^4_2\text{He}^+$.

Exercice 6

Établir l'expression de la constante de Rydberg à partir de celles de l'énergie totale de l'électron dans la théorie de Bohr et de la fréquence du spectre d'émission dans le cas de l'hydrogène. Calculer sa valeur.

Exercice 7

Calculer les longueurs d'onde des 6 premières raies du spectre de l'hydrogène pour:

- a) $n = 1$ (série de Lyman).
- b) $n = 2$ (série de Balmer).
- c) Dans quel domaine spectral se situent ces séries?

Données générales :

Nombre d'Avogadro : $6.02 \cdot 10^{23}$. Charge de l'électron : $1.6 \cdot 10^{-19}$ C.
 Permittivité du vide : $\epsilon_0^{-1} = 36 \pi \cdot 10^9$ SI. Vitesse de la lumière: $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹.
 Constante de Planck: $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s. 1 Debye (1 D) = $3^{-1} \cdot 10^{-29}$ C.m.
 Masse de l'électron** : $9 \cdot 10^{-31}$ Kg.

TRAVAUX DIRIGES (2)

Atomistique et liaisons chimiques

Exercice 1 : Compléter le texte suivant :

La matière est pratiquement constituée de..... Les constituants de l'atome sont : lesnégatifs, les nucléons : les.....positifs et les, particules non chargées. L'atome est électriquement.....

Toute la masse de l'atome est pratiquement concentrée dans le noyau. La masse d'un électron est environ 2000 fois plus petite que celle d'un.....

Le nombre deou numéro atomique noté Z. Le nombre deou nombre de nucléons noté A.

Des isotopes ont même nombre demais des nombres dedifférents.Les atomes correspondants ont des nombres d'électrons

Le nombre d'éléments dans la classification périodique est voisin de cent. Les éléments d'une même colonne ont la même structureexterne, donc des propriétés chimiques voisines.

Uneest une association d'atomes, l'ensemble est électriquement neutre. Les atomes sont liés par des liaisons de covalence. Unest un atome ou un groupe d'atomes ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons.

Un solide ou une solution ionique est électriquement.....: c'est à dire qu'il y a autant de charges positives que de charges négatives.

Exercice 2 :

On considère un atome dont le noyau contient 30 neutrons. Son noyau a une charge $q = 4,0 \cdot 10^{-18} \text{ C}$. Donnée : charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

1. Quel est le numéro atomique de l'atome ?
2. Quel est son nombre de masse A ?
3. Combien d'électrons comporte cet atome ?

Exercice 3 :

Donner la composition des atomes et ions suivants : ${}^1_1\text{H}$; ${}^{12}_6\text{C}$; ${}^{14}_7\text{N}$; ${}^{16}_8\text{O}$; ${}^{35}_{17}\text{Cl}^-$; ${}^{140}_{58}\text{Ce}^{4+}$

Exercice 4 :

1. Le magnésium est un élément dont le numéro atomique est égal à 12.
 - Donner la structure électronique de l'atome de magnésium.

- Quelle est sa couche électronique externe ?
- Sur quelle ligne du tableau de la classification périodique se trouve-t-il ?
- A quelle colonne du tableau de la classification périodique appartient-il ?

2. Le béryllium Be est un élément chimique placé juste au dessus du magnésium dans le tableau de la classification périodique.

- En déduire la structure électronique de l'atome de béryllium et le numéro atomique de l'élément béryllium.
- Un atome de béryllium a un nombre de masse : $A = 9$. Combien possède-t-il de protons, de neutrons et d'électrons ?

Exercice 5 :

1. On considère deux atomes associés aux symboles ${}^{A_1}X_1$ et ${}^{A_2}X_2$ appartenant au même élément chimique X. Cet élément se trouve sur la troisième ligne du tableau de la classification périodique.

- Quel est le nom de sa couche électronique externe ?
- **Quel est le nombre maximal d'électrons que peut contenir cette couche ?**

2. Cet élément appartient à l'avant-dernière colonne du tableau de la classification périodique.

- A quelle famille appartient-il ?
- Quel nombre d'électrons possèdent les atomes de l'élément X sur leur couche externe ?
- Ecrire la structure électronique des atomes de l'élément X.
- Quel nombre total d'électrons possèdent les atomes de l'élément X ?

3. Quel est le nom de l'élément X ?

- On donne : $A_1 = 35$ et $A_2 = 37$. Donner la constitution des atomes X_1 et X_2 .
- Comment appelle-t-on le lien qui existe entre ces deux atomes ?

Exercice 6 :

1. Définir la liaison covalente.

2. Déterminer le nombre de liaisons covalentes que peut former chacun des atomes suivants : hydrogène ; oxygène ; carbone ; azote ; fluor.

3. Ecrire les formules de Lewis des composés suivants : HF : fluorure d'hydrogène ; CO₂ : dioxyde de carbone ; CH₄ : méthane ; N₂ diazote ; C₂H₄O : éthanal.

4. Ecrire les formules de Lewis des deux isomères de formule brute C₂H₆O.

TRAVAUX DIRIGES (3)

Atomistique et liaisons chimiques

Exercice 1

Le nuage électronique d'un atome neutre est constitué de 33 électrons. Sans consulter le tableau périodique, répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la configuration électronique de cet atome à l'état fondamental ?
- A quel groupe cet élément appartient-il ?
- Combien d'électrons célibataires possède-t-il ?

Exercice 2

En respectant la règle d'exclusion de Pauli et la règle de Hund, prévoir la configuration électronique des atomes et ions suivants à l'état fondamental : O, O²⁻, Fe, Fe²⁺ et Fe³⁺

Exercice 3

Un élément correspond à la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

- De quel élément s'agit-il ?
- Combien de protons et de neutrons possède son noyau si l'on considère l'isotope de masse atomique 64 ?
- Combien d'électrons gravitent autour de ce noyau

Exercice 4

L'énergie d'arrachement de l'électron $5s^1$ du rubidium est de 4,18eV. Calculer la longueur d'onde de la lumière capable de fournir cette énergie.

Exercice 5

Calculer l'énergie de transition d'un électron de l'atome d'hydrogène de l'état $n=2$ à l'état fondamental. Calculer la longueur d'onde de la radiation correspondant à cette transition.

Exercice 6

Quelle est la structure de Lewis des composés suivants ?

- a) CH_2Cl_2
- b) HCN
- c) PO_4^{3-}

Exercice 7

Quelle est la géométrie moléculaire de SnCl_3^- conforme au modèle VSEPR

Exercice 8

Déterminer l'état d'hybridation de l'atome central du composé AX_3 . Décrire le processus d'hybridation et prédire la géométrie de la molécule.