

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Structure de la matière</b>	<b>3</b>
<b>1</b>	<b>Atomistique</b>	<b>5</b>
1.1	Les Constituants de l'atome	5
1.1.1	Le noyau	5
1.1.2	Le Proton	5
1.1.3	Le Neutron	6
1.1.4	L'électron	7
1.1.5	Le numéro atomique, le nombre de masse, les isotopes et les ions :	9
1.1.6	La Masse Atomique ( $m$ )	11
1.1.7	Nombre d'Avogadro ( $N_A$ )	11
1.1.8	La Masse Molaire ( $M$ )	11
1.2	Modèle de Niels Bohr	12
1.2.1	Transition électronique :	15
1.2.2	Radiation d'Emission :	18
1.2.2.1	Equation de Balmer :	19
1.2.3	Hydrogénoïde	22
1.2.4	Atome polyélectronique	23
1.2.4.1	La constante d'écran	23
1.3	L'insuffisance du modèle de Niels Bohr	24
1.3.1	l'équation de Schrödinger :	24
1.3.2	Les nombres quantique :	27
1.4	Présentation des orbitales atomique :	29
1.5	Remplissage des orbitales atomique :	35
1.5.1	La règle de Klechkowski :	35
1.5.2	L'exception de La règle de Klechkowski :	38
1.6	Classification périodique des éléments :	38
1.6.1	Lois et propriétés physicochimique des éléments :	40
1.6.1.1	Rayon atomique :	41
1.6.1.2	Energie d'ionisation :	42
1.6.1.3	Electronégativité :	43
<b>2</b>	<b>Liaison Chimique</b>	<b>48</b>
2.1	Présentation de Lewis d'une liaison chimique	48
2.1.1	La règle de Duet et de l'Octet :	50
2.1.2	Comment réussir la formule de Lewis d'une molécule :	52
2.2	Limites et insuffisance du modèle de Lewis :	54
2.3	Géométrie des édifices covalents modèle de GILLESPIE (VSEPR) :	54
2.3.1	Géométrie diagonal ( $n+m = 1$ ou $2$ ) :	54
2.3.2	Géométrie trigonal ( $n+m = 3$ ) :	54
2.3.3	Géométrie tétraédrique ( $n+m = 4$ ) :	55
2.3.4	Géométrie bipyramidale trigonal ( $n+m = 5$ ) :	56
2.3.5	Géométrie octaédrique ( $n+m = 6$ ) :	57
2.3.6	Géométrie bipyramide pentagonale ( $n+m=7$ ) :	57
2.4	Limites et insuffisances du modèle Gillespie :	58
2.5	Combinaison linéaire des orbitales atomique (LCAO) :	58
2.5.1	La Combinaison linéaire :	58
2.5.2	Les orbitales atomiques et moléculaires :	59

2.6	La Formation d'une liaison chimique :	59
2.6.1	Aspect mathématique d'une liaison chimique :	59
2.6.1.1	Analyse des orbitales moléculaires	63
2.6.1.2	Analyse des énergies	63
2.6.2	Aspect physique d'une liaison chimique :	64
2.6.2.1	Liaisons de type $\sigma$ :	64
2.6.2.2	Liaisons de type $\pi$ :	68
2.6.3	Les propriétés magnétiques des molécules :	70
2.6.4	L'hybridation des orbitales atomiques :	72
2.6.4.1	Hybridation $sp^3$ :	72
2.6.4.2	Hybridation $sp^2$ :	74
2.6.4.3	Les orbitales hybrides $sp$ :	74
2.6.4.4	Les orbitales hybrides $sp^3d$ :	75
2.6.4.5	Les orbitales hybrides $sp^3d^2$ :	75

**Première partie**

**Structure de la matière**

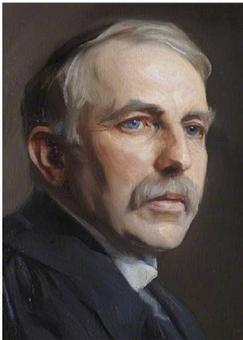
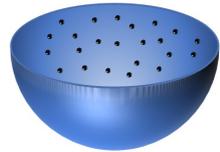
## L'avènement de la chimie quantique : contexte historique



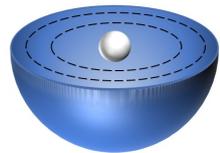
**Model de Jhon Delton (1766-1844)** : ce physicien britannique relance d'idée de Démocrite en déclarant que la matière est composée d'atomes, il dit " l'atome est une sphère simple et indivisible semblable à une boule de billard" **1803**



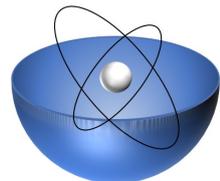
**Le Modèle de Joseph John Thomson (1858-1940)** : Un atome contient des particules négatives que j'appellerais électrons. Dans mon modèle, l'atome est constitué d'une boule pleine remplie d'une substance électriquement positive collée à des électrons (**1901** : la découverte de l'électron).



**Le Modèle de Ernest Rutherford (1871-1937)** : En bombardant une feuille d'or avec des particules positives, j'ai remarqué que la plupart de ces particules traversent la matière sans rebondir. J'en déduis un nouveau modèle : l'atome est constitué d'un noyau central, chargé positivement, autour duquel se déplacent des électrons négatifs. Entre les deux, il y a du vide (**1911** : mise en évidence du noyau).



**Model de Niels Henrik David Bohr (1885-1962)** : Dans ce modèle semi-classique, l'électron tourne autour du noyau dans une orbite circulaire, comme une planète autour du Soleil (**1913**).



**Le Model d'Erwin Schrödinger (1887-1961)** il est impossible de connaître la quantité de mouvement des électrons situés autour du noyau. Autrement dit, il est impossible de connaître à la fois la position et la vitesse d'un électron. Ce qui au départ peut être interprété comme un recul est en réalité une évolution fondamentale. Le cortège électronique devient "nuage électronique" (**1927** la théorie quantique)



# Chapitre 1

## Atomistique

Le questionnement sur la nature de la matière remonte aussi loin qu'à l'Antiquité. le philosophe grec **Démocrite** formula l'hypothèse que toute la matière était constituée de particules très petites, qu'il nomma "**átomos**" (c'est-à-dire insécable ou indivisible). cette théorie était loin de faire l'unanimité auprès de ses contemporains. Ce fut plutôt la théorie d'**Aristote**, selon laquelle seuls quatre éléments (l'air, la terre, l'eau et le feu) formaient la matière, qui prévalut durant plusieurs siècles. Il fallut attendre vers les années 1600 avant d'avoir accès à l'expérimentation scientifique. Les expériences permirent d'établir certaines lois qui sont à l'origine de la chimie moderne. Quatre lois, connues sous le nom de "lois pondérales de la chimie», furent établies vers la fin du 18<sup>ième</sup> siècle et le début du 19<sup>ième</sup>.

Selon la théorie atomique de **Dalton**, l'atome est la plus petite partie d'un élément qui peut se combiner chimiquement. Cependant, une série d'études, commencées dans les années 1850 et qui se sont poursuivies au 20<sup>ième</sup> siècle, ont clairement montré que les atomes possèdent une structure interne, c'est-à-dire qu'ils sont faits de particules encore plus petites, appelées particules subatomiques. Ces recherches ont conduit à la découverte de trois de ces particules : les électrons, les protons et les neutrons, il faut noter que Contrairement aux électrons, les protons et les neutrons ne sont pas des particules élémentaires puisqu'ils sont constitués de particules encore plus petites appelées « quarks ».

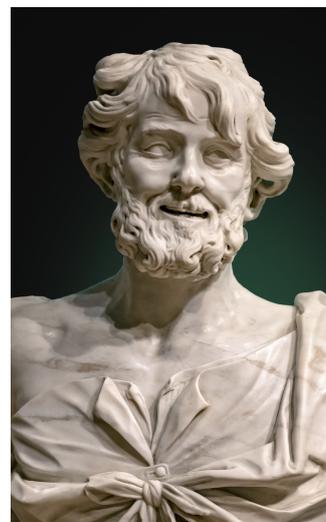


Figure 1.1 – Democrite

### 1.1 Les Constituants de l'atome

#### 1.1.1 Le noyau

Le noyau atomique est le centre de l'atome, constitué de protons ( $Z$ ) et de neutrons ( $N$ ). appelé également nucléons ( $A$ ) (avec  $A = Z + N$ ). La taille du noyau est environ 100 000 fois plus petite que celle de l'atome ( $10^{-15}m$ ) et contient 99,97 % de sa masse. chaque atome est désigné par un élément  $X$ , est caractérisé par son nombre de protons  $Z$  et de nucléon  $A$ . Il s'écrit sous la forme  ${}^A_ZX$ .

#### 1.1.2 Le Proton

En 1909, **Ernest Rutherford** eut l'idée d'utiliser les particules  $\alpha$  (il faut savoir que ces particules sont constituées de deux protons et deux neutrons combinés en une particule identique au noyau d'hélium) comme projectiles afin de vérifier le modèle atomique de **Thomson**, son ancien professeur. L'expérience, qu'il réalisa avec l'aide de son jeune collègue **Hans Geiger** (qui plus tard inventa un compteur de particules) et d'**Ernst Mardsen**, révéla des résultats inattendus. L'objectif était d'étudier la trajectoire des rayons  $\alpha$  lorsque ces derniers étaient lancés sur les atomes

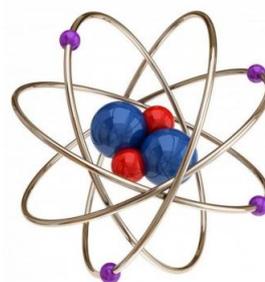
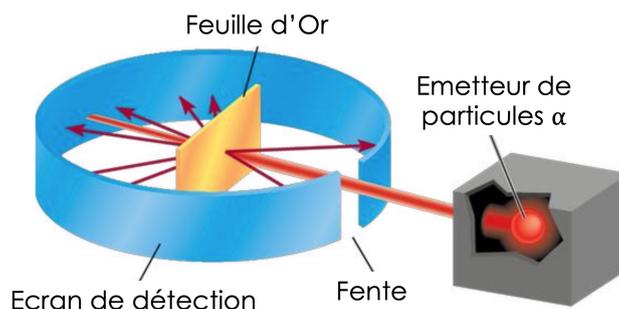


Figure 1.2 – L'atome

(voir Fig. 1.3). Ils bombardent une mince feuille d'or avec un faisceau de particules  $\alpha$ , s'attendant à peu de déviations de celles-ci étant donné la dispersion de la masse et de la charge selon le modèle de **Thomson**. Or, la grande majorité des particules traversèrent la feuille de métal sans être déviées de leur trajectoire initiale ou en déviant très légèrement. Cependant, quelques particules furent fortement déviées, certaines même au point de retourner d'où elles venaient. Ce dernier phénomène était le plus surprenant, car selon le modèle de **Thomson**, les charges positives de l'atome étaient si dispersées que l'on s'attendait à voir les particules  $\alpha$  les traverser sans que leur trajectoire soit grandement modifiée. En prenant connaissance de ces résultats, **Rutherford** affirma : « C'est aussi incroyable que de tirer un obus de 35 cm sur une feuille de papier et de le voir rebondir vers soi. » Cette dernière observation fut cruciale, elle permit de réfuter le modèle proposé par **Thomson**. En effet, avec ces résultats, il était dorénavant impossible de continuer à croire que l'atome était constitué d'une charge positive diffuse.



**Figure 1.3** – L'expérience de Rutherford sur la dispersion des particules  $\alpha$  par une feuille d'or

**Rutherford** émit donc l'hypothèse que la majorité des particules  $\alpha$  n'étaient pas déviées de leur trajectoire puisque l'atome est en grande partie vide. Quant aux charges positives, il proposa qu'elles sont concentrées dans un noyau, un corps dense situé au centre de l'atome et contenant toute la charge positive de l'atome. Comme les particules  $\alpha$  sont beaucoup plus lourdes et plus énergétiques que les électrons, elles peuvent facilement les bousculer, mais en passant près du noyau, elles sont fortement repoussées, d'où les déviations observées, d'autant plus grandes lorsque les particules s'approchent davantage du noyau.

Les expériences de **Rutherford** et de ses collaborateurs ont permis de mettre en évidence la densité du noyau de l'atome par rapport à sa taille. Le modèle atomique de **Rutherford** peut être imagé comme un système solaire en miniature (comme le chimiste **Jean Perrin** en a eu l'idée en 1901), ou les électrons tournent autour du noyau comme le font les planètes autour du Soleil, d'où son nom de « modèle planétaire ». L'existence des protons, ces particules positives constitutives du noyau de l'atome, fut mise en évidence en 1919 par **Rutherford** lui-même. À la suite d'études subséquentes, il fut établi que la charge d'un proton était positive et égale, en valeur absolue, à la charge d'un électron et que sa masse était environ 1800 fois supérieure à celle d'un électron. Alors que l'atome a un rayon de l'ordre de  $10^{-10}$  m, celui du noyau est environ 10 000 fois plus petit, soit de  $10^{-14}$  m.

### 1.1.3 Le Neutron

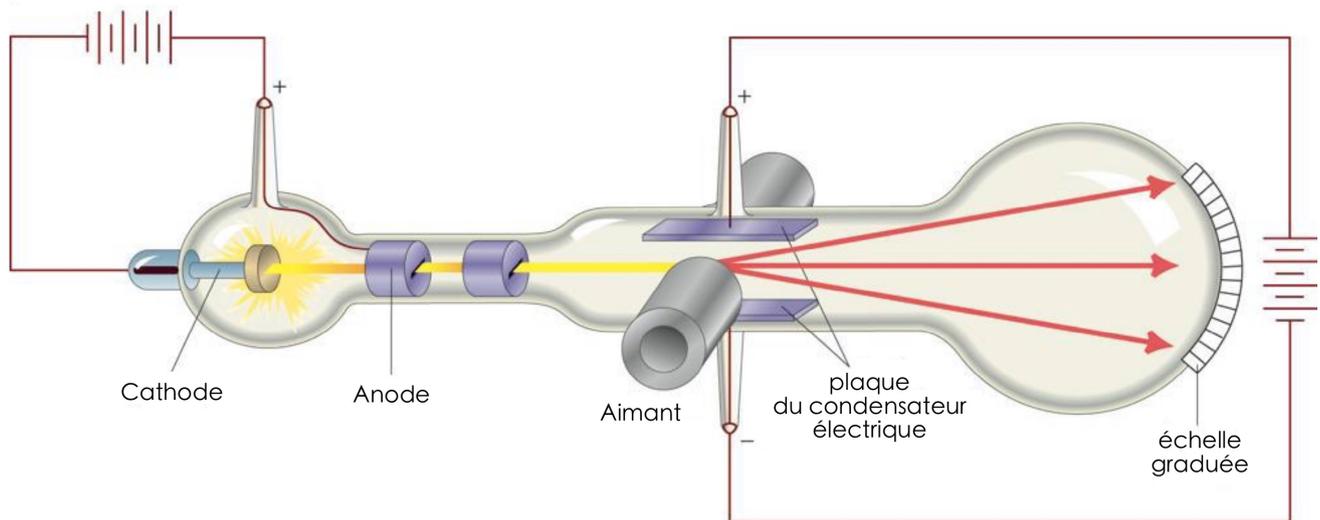
Le modèle atomique de **Rutherford** comportait cependant un problème important, on savait que l'hydrogène, l'atome le plus simple, ne contenait qu'un proton et que l'atome d'hélium en contenait deux, on pouvait alors s'attendre à ce que le rapport entre la masse d'un atome d'hélium et celle d'un atome d'hydrogène soit de 2 : 1 (à cause de leur faible masse, on peut négliger les électrons), mais on savait que ce rapport était de 4 : 1. **Rutherford** prédit alors l'existence d'autres particules exemptes de charge électrique présentes dans le noyau, ce qui fut prouvé en 1932 par le physicien anglais **James Chadwick**. Quand il bombarde une mince feuille de béryllium de particules  $\alpha$ , le métal émet une radiation à très haute énergie semblable aux rayons  $\gamma$ . Les expériences ultérieures révélèrent que ces rayons étaient en fait formés de particules électriquement neutres ayant une masse légèrement supérieure à celle des protons. **Chadwick** nomma ces particules neutrons. Le mystère du rapport des masses pouvait maintenant s'expliquer. Dans le noyau d'un atome d'hélium, il y a deux protons et deux neutrons, tandis que, dans celui d'un atome d'hydrogène, il n'y a qu'un proton et aucun neutron, d'où le rapport 4 : 1. La figure Fig. 1.7 montre les protons et les neutrons dans le noyau de l'atome. Il existe aussi d'autres particules subatomiques, mais l'électron, le proton et le neutron sont les trois particules subatomiques qui sont importantes en chimie. Table 1.1 présente les masses et les charges de ces particules.

## 1.1.4 L'électron

Pendant que les chimistes déterminaient des masses atomiques et découvraient de nouveaux éléments dont ils étudiaient les propriétés, les physiciens exploraient la matière en travaillant avec des tubes à décharge (rayonnement cathodique) et en mesurant les spectres des éléments. Cela permit de faire petit à petit la lumière sur la structure interne des atomes et contribua à faire accepter la théorie atomique tout en modifiant l'idée d'un atome indivisible comme le concevait **Dalton**. C'est en étudiant les rayons cathodiques que sir **Joseph John Thomson** fit une découverte qui amena la science vers l'atome tel qu'on le connaît aujourd'hui. Le rayonnement cathodique fut expérimenté pour la première fois par **Faraday** en 1838. Lorsqu'un courant passe à travers un gaz à basse pression dans un tube de verre contenant deux plaques de métal, la cathode émet un rayonnement invisible. Lorsque le rayon, attiré par l'anode perforée, frappe une surface enduite d'un matériau spécial, une lumière vive (fluorescence) est observée, comme le montre la figure (voir Fig. 1.4 à droite).

En 1897, **Thomson** apporta une variante à l'expérimentation classique du rayonnement cathodique en appliquant un champ électrique en dehors du faisceau du rayon. Le rayonnement cathodique fut immédiatement dévié vers la plaque positive et la déviation mesurée s'avéra indépendante de la nature de la cathode, de l'anode et du gaz contenu dans le tube (voir Fig. 1.4 à gauche). **Thomson** en conclut que le rayonnement était formé de particules négatives qui furent par la suite nommées électrons et que ces électrons étaient des constituants de toute matière. De

Source de courant électrique



**Figure 1.4** – Dispositif utilisé par Thomson pour déterminer le rapport entre la masse et la charge,  $m/e$ , des rayons cathodiques

plus, puisque sous l'effet d'un champ électrique les électrons subissent une déviation proportionnelle à leur charge ( $e$ ) et inversement proportionnelle à leur masse ( $m$ ), **Thomson** put déterminer expérimentalement le rapport charge électrique / masse ( $e/m$ ) de l'électron, soit  $-1,76 \times 10^8 \text{ C/g}$ , où  $C$  est le symbole du coulomb, l'unité de charge électrique. La figure 2.5 montre l'effet d'un aimant sur le rayonnement cathodique.

En 1909, le physicien américain **Robert Millikan** fut en mesure de déterminer la charge d'un électron en étudiant l'effet d'un champ électrique sur le parcours de gouttelettes d'huile ionisées Fig. 1.5. La charge de l'électron fut ainsi établie à  $-1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$ . Cette charge (en valeur absolue), combinée au rapport  $e/m$  de l'électron trouvé par **Thomson**, permit à **Millikan** d'obtenir la masse de l'électron  $9,11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ .

Dans cette expérience **Millikan** observa le comportement dans l'air de gouttelettes d'huile préalablement chargées à l'aide d'électricité statique créée par ionisation de l'air. Ces gouttelettes étaient suspendues dans l'air en présence d'un champ électrique, **Millikan** pouvait suivre leur mouvement à l'aide d'un microscope.

Après avoir démontré la présence d'électrons, **Thomson** se dit que, puisque des électrons pouvaient être produits par plusieurs types de métaux (utilisés comme électrodes), les électrons devaient faire partie intégrante de l'atome. En revanche, il comprit aussi qu'un atome ne pouvait être constitué seulement de particules négatives. Il imagina donc un atome comme une sphère uniformément positive, dans laquelle étaient dispersés des électrons, un peu à la manière de raisins secs dans un

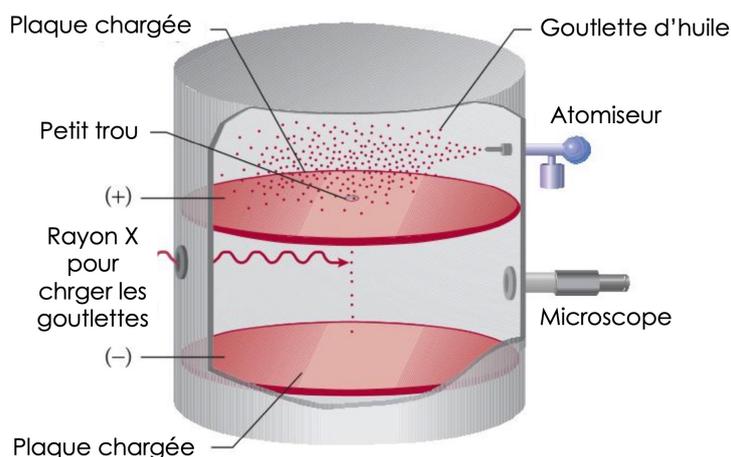


Figure 1.5 – Schéma de l'expérience de Millikan

gâteau. Le modèle atomique de Thomson porte donc le nom du populaire dessert britannique qui l'a inspiré : le Plum Pudding. En français, on l'appelle à l'occasion le modèle du «pain aux raisins».

TABLE 1.1 – Masse et charge des particules subatomiques

Particule	Masse (Kg)	Charge (Coulomb)	Auteur
Proton	$1.6726 \times 10^{-27}$	$+1.6022 \times 10^{-19}$	E. Rutherford (1910)
Neutron	$1.6748 \times 10^{-27}$	0	J. Chadwick (1932)
Electron	$9.1094 \times 10^{-31}$	$-1.6022 \times 10^{-19}$	J. J. Thomson (1897)

### La radioactivité :

L'étude du rayonnement cathodique mena à deux autres découvertes majeures pour la chimie moderne. En 1895, **Wilhelm Röntgen** observa l'émission d'un rayonnement inhabituel de haute énergie produit par les rayons cathodiques sur le verre et le métal. Ne connaissant pas la nature de ces rayons, il les nomma «rayons X». Presque simultanément, le physicien français **Antoine Henri Becquerel** découvrit pour sa part (par accident) que certains éléments émettaient un rayonnement semblable, sans toute fois nécessiter l'apport de rayons cathodiques ou d'aucune radiation extérieure.

Il s'aperçut qu'un morceau d'uranium, par exemple, pouvait imprimer sa propre image sur une plaque photographique, et ce, en l'absence de tout rayonnement connu. **Marie Curie**, qui étudiait alors avec **Becquerel**, suggéra le terme radioactivité pour décrire l'émission spontanée de particules ou de radiation. Par conséquent, tout élément qui émet spontanément des radiations est dit «radioactif».

Des travaux subséquents de **Becquerel**, de **Pierre** et **Marie Curie** ainsi que d'**Ernest Rutherford** démontrèrent que le phénomène de la radioactivité est beaucoup plus complexe que l'émission de rayons X. Il fut en effet établi que la radiation émise par la désintégration de l'uranium était constituée de trois faisceaux (ou trois rayons distincts) : les rayons  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Deux de ces trois types de rayons sont déviés par des plaques de métal de charges opposées (voir Fig. 1.6). Les rayons alpha ( $\alpha$ ) sont constitués de particules alpha ( $\alpha$ ), des particules de charge positive (qui correspondent en tout point à des ions  $\text{He}^{2+}$ ). Les rayons  $\alpha$  sont donc repoussés par une plaque chargée positivement. Les rayons bêta ( $\beta$ ), ou particules bêta ( $\beta$ ), sont des électrons, par conséquent, ils sont repoussés par une plaque chargée négativement. C'est à Ernest Rutherford que l'on doit l'identification des particules  $\alpha$  et  $\beta$  en 1899.

Découvert en 1900 par le chimiste **Paul Villard**, le troisième type de radiation radioactive est constitué de rayons à haute énergie appelés rayons gamma ( $\gamma$ ). Comme les rayons X, ces derniers n'ont pas de charge, ils ne sont donc influencés ni par un champ électrique ni par un champ magnétique extérieur. Durant les années qui suivirent l'identification des rayons  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , plusieurs éléments radioactifs furent découverts, la plupart par **Pierre** et **Marie Curie**.

Des recherches effectuées à l'Université **McGill** par **Ernest Rutherford** et **Frederick Soddy** démontrèrent que la radioactivité implique des changements fondamentaux au niveau subatomique, c'est-à-dire que des éléments chimiques se transforment en d'autres éléments. De telles transformations sont appelées désintégrations radioactives.

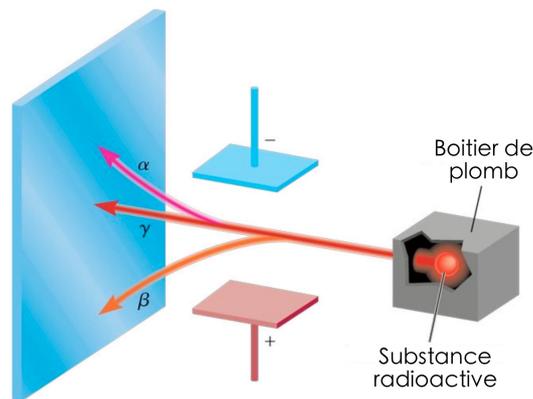


Figure 1.6 – Les trois types de rayons émis par des éléments radioactifs.

Ces travaux valurent à **Rutherford** le prix Nobel de chimie en 1908. Fait intéressant : il en garda toujours une petite déception, lui qui se considérait avant tout comme un physicien.

Quant à **Soddy**, il fut à son tour lauréat du prix Nobel de chimie, quelques années plus tard (en 1921), pour ses contributions à la chimie des substances radioactives et à la chimie des isotopes.

### 1.1.5 Le numéro atomique, le nombre de masse, les isotopes et les ions :

Tous les atomes peuvent être identifiés selon le nombre de protons et de neutrons. Le nombre de protons contenus dans le noyau de chaque atome d'un élément s'appelle numéro atomique ( $Z$ ). La nature d'un élément chimique peut être déterminée par son seul numéro atomique. Par exemple, le numéro atomique de l'azote **N** est 7, ce qui signifie que chaque atome d'azote possède sept protons. Autrement dit, chaque atome de l'Univers qui possède sept protons est de l'azote. Un changement dans le numéro atomique engendre un changement dans la nature de l'élément. Par exemple, si un atome d'azote arrivait à perdre un proton par désintégration spontanée, il ne serait plus de l'azote, il deviendrait du carbone **C**, puisque tous les éléments qui contiennent 6 protons sont du carbone. Pour un même élément, le nombre de protons ne change donc jamais. Dans un atome électriquement neutre, le nombre de protons et le nombre d'électrons sont égaux. Un atome d'oxygène **O** ( $Z = 8$ ) contient donc huit protons et huit électrons. Contrairement au nombre de protons, le nombre d'électrons peut changer pour un même élément.

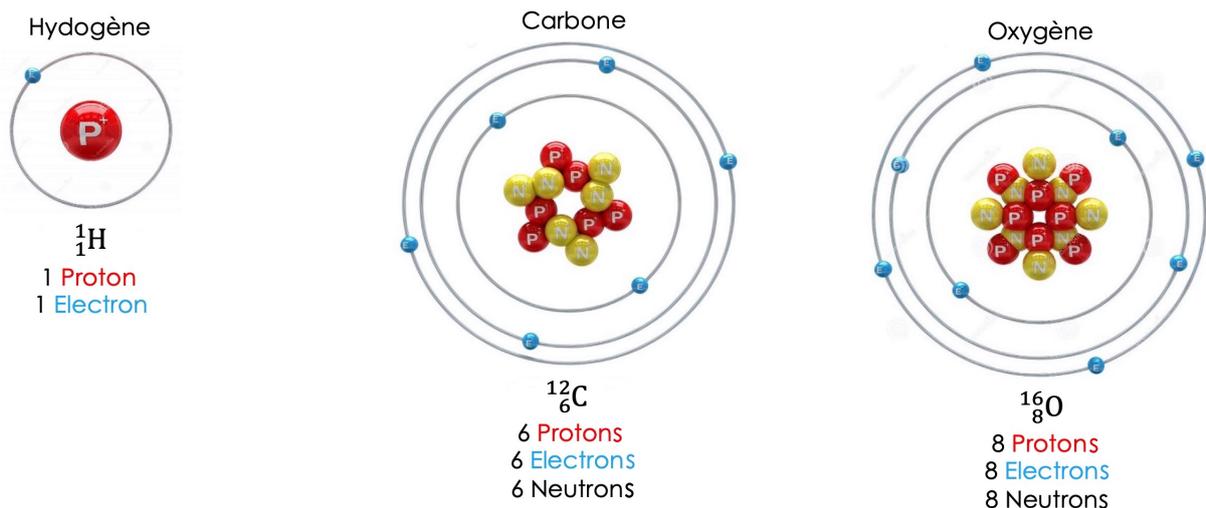
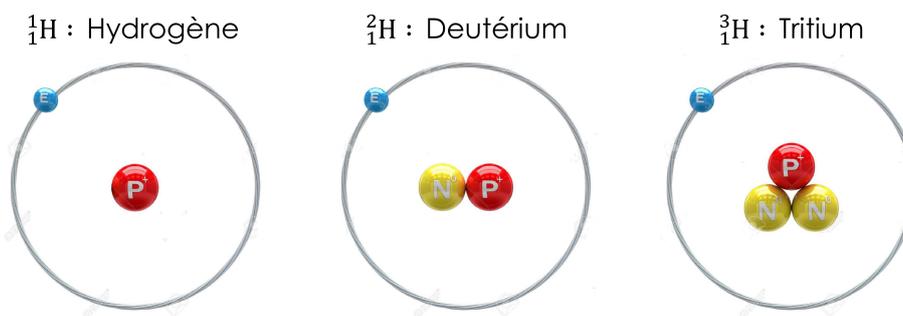


Figure 1.7 – Position des particules dans l'Hydrogène Carbone et Oxygène.



**Figure 1.8** – Isotopes d’hydrogène

Les atomes peuvent donc gagner ou perdre des électrons, selon leurs propriétés et l’expérience effectuée. Bien évidemment, le nombre de protons restera intact. Lorsque le nombre de protons et d’électrons diffère, l’atome n’est plus électriquement neutre, il s’agit des ions.

ce sont des éléments ayant le même nombre de protons **A**, mais qui diffère par leur nombre d’électrons, nous avons deux possibilités, cation et anion, gain et perte d’électrons respectivement, dans les deux cas les éléments conservent le même nom.

**Exemple** :  ${}^A_Z\text{X}$  l’atome **X** avec **Z** électrons (**Z** indépendant du proton juste dans cet exemple). Les électrons étant des particules négatives, un atome qui perd des électrons aura une charge résiduelle positive, puisqu’il sera en déficit d’électrons : il s’agira d’un cation. Par exemple, un atome de sodium (*Na*) peut facilement perdre un électron et devenir un cation sodium, représenté par  $\text{Na}^+$  :  
**Cation** :  ${}^A_{Z-i}\text{X}^{i+}$  perte d’un ou plusieurs électrons (*i* : nombre d’électrons),  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

à l’inverse, un atome qui gagne des électrons aura une charge résiduelle négative (un surplus d’électrons) : il s’agira d’un anion. Par exemple, un atome de chlore (*Cl*) peut gagner un électron et devenir un ion chlorure  $\text{Cl}^-$  :  
**Anion** :  ${}^A_{Z+i}\text{X}^{i-}$  Gain d’un ou plusieurs électrons (*i* nombre d’électrons),  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Alors que les électrons occupent pratiquement tout l’espace atomique et ne pèsent presque rien, les protons et les neutrons n’occupent que très peu d’espace et confèrent à peu près toute sa masse à l’atome. Le nombre de masse (*A*) correspond donc à la somme du nombre de protons et du nombre de neutrons contenus dans le noyau d’un atome. On appelle aussi nucléons l’ensemble des protons et des neutrons du noyau. Le nombre de masse d’un atome est donc égal à son nombre de nucléons.

Il est donc possible de connaître le nombre de neutrons contenus dans un atome d’après son numéro atomique et son nombre de masse. Par exemple, un atome d’oxygène ( $Z = 8$ ) dont le nombre de masse est 16 contient 8 neutrons ( $16 - 8 = 8$ ). Tous les atomes d’un même élément ont le même nombre de protons, mais ils n’ont pas tous la même masse. Cela revient à dire qu’ils n’ont pas tous le même nombre de neutrons. En effet, bien que la plupart des atomes d’hydrogène rencontrés dans la nature n’aient pas de neutrons, certains en ont un ou deux, il s’agit respectivement du deutérium et du tritium.

Des atomes d’un même élément qui diffèrent par leur nombre de neutrons sont appelés **isotopes**. L’hydrogène a donc trois isotopes naturels, qui portent tous le numéro atomique 1, mais qui ont des nombres de masse de 1, 2 et 3 respectivement **Fig. 1.8**.

Les deux isotopes courants de l’uranium ayant respectivement des nombres de masse de 235 et de 238. Le premier de ces isotopes est utilisé dans les réacteurs nucléaires et les bombes atomiques. Les isotopes des éléments sont identifiés par leur nombre de masse. Les deux isotopes nommés précédemment sont généralement appelés « Uranium 235 » et « Uranium 238 », contrairement à l’hydrogène ou chaque isotope a son propre nom **Fig. 1.8**.

Les propriétés chimiques d’un élément sont déterminées principalement par les protons et les électrons contenus dans ses atomes, les neutrons ne participent pas aux réactions chimiques dans des conditions normales. C’est pourquoi les isotopes d’un même élément ont des propriétés chimiques identiques, ils forment les mêmes types de composés et réagissent de la même façon.

### 1.1.6 La Masse Atomique ( $m$ )

La masse atomique (ou poids atomique) est la masse d'un atome en particulier ou un élément chimique en général. En effet la masse d'un atome est proportionnelle en première approximation au nombre de ses nucléons, dit nombre de masse. autrement dit, La masse d'un atome est la somme des masses de ses divers constituants (exprimée en Kg où unité de masse atomique u.m.a).

$$m_{\text{atome}} = \sum m_{\text{proton}} + \sum m_{\text{neutron}} + \sum m_{\text{électron}}$$

La masse des atomes étant très faible, on préfère souvent utiliser une échelle de masses adaptée. La référence de cette échelle relative est l'atome  $^{12}_6\text{C}$  pour lequel la masse atomique vaut 12 u.m.a (avec 1 u.m.a =  $1.66 \times 10^{-27}$  kg). Toutes les masses atomiques sont ensuite définies par rapport à cette valeur.

La masse élémentaire de référence, appelée unité de masse atomique, est définie depuis les années 1960 comme le douzième de la masse de l'atome de carbone 12 (Atome de référence).

$$m = 6 \times (9.1094 \times 10^{-31} + 1.6726 \times 10^{-27} + 1.6749 \times 10^{-27}) = 1.99625 \times 10^{-26} \text{Kg}$$

ça correspond à 12 uma donc 1 uma =  $1.99625 \times 10^{-26} / 12 = 1.66 \times 10^{-27}$  Kg.

### 1.1.7 Nombre d'Avogadro ( $N_A$ )

Le nombre d'Avogadro est le nombre d'entités élémentaires (atomes, ions ou molécules) contenues dans une mole de ces mêmes entités. En d'autres termes, il correspond au nombre d'atomes de carbone contenus dans 12 grammes de carbone  $^{12}\text{C}$ , soit approximativement  $6.022 \times 10^{23}$ , unité (atome, ou molécule)

Si une mole de Carbone pèse 0.012 Kg, et le poids d'une atome fait  $1.99625 \times 10^{-26}$  Kg, dans ce cas on a combien d'atomes par mole ?

$$N_A = 0.012 \text{ (Kg/mole)} / 12 \cdot 1.66 \times 10^{-27} \text{ (Kg)} = 6.022 \times 10^{23}$$

**Remarque :** La mole est la grandeur qui permet de quantifier la matière. Les atomes et les molécules étant très petits et donc très légers, l'idée est d'en faire un « paquet », pour arriver à travailler sur des masses comprises entre 1 et des dizaines de grammes.

### 1.1.8 La Masse Molaire ( $M$ )

La masse molaire d'une espèce chimique (atomique, moléculaire ou ionique) est la masse d'une mole de cette dernière, ou autrement dit, c'est la masse de  $6.022 \times 10^{23}$  atomes, et l'unité est exprimée en g/mole (dans le système d'unité cgs) ou Kg/mole (système mKs).

- a) Dans le cas des atomes, elle est donnée par le nombre de masse **A** d'élément figurant sur le tableau périodique.

**En générale :** La masse molaire atomique d'un élément est déterminée en tenant compte de l'abondance naturelle des isotopes de cet élément (définition des isotopes [Page 10](#)).

$$M = \sum(x_i M_i) / 100$$

**Avec :**  $x_i$  désignant l'abondance naturelle de l'isotope  $i$  de masse molaire  $M_i$ .

**Exemple :** L'exemple classique est celui de l'élément Magnésium, présent dans la nature en trois isotopes, à 78.6 % sous forme  $^{24}_{12}\text{Mg}$ , à 10.1 % sous forme  $^{25}_{12}\text{Mg}$  et à 11.3 % de  $^{26}_{12}\text{Mg}$ , dans ce cas quelle est la masse molaire moyenne de Magnésium ?

$$M_{\text{Mg}} = [(78,6 \times 24) + (10,1 \times 25) + (11,3 \times 26)] / 100 = 24,33 \text{ g/mole}$$

- b) Dans le cas des molécules, elle est obtenue en additionnant toutes les masses molaires des atomes constitutifs de la molécule.

**Exemple :** Quelle est la masse molaire du composé suivant  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ?

$$M = 24,33 + (14 \times 2) + (16 \times 6) = 144,33 \text{ g/mole}$$

**Exercice (1) :**

- On pèse à l'aide d'une balance 10g de  $NaCl$ . Quelle est la quantité en moles de  $NaCl$  de la masse pesée ?
- Les 10 g de  $NaCl$  sont placés dans une fiole de 250 mL . Quelle est la concentration molaire de la solution ? on donne  $M_{NaCl} = 58,5 \text{ g/mole}$

**Exercice (2) :** On souhaite préparer une solution de 250 mL à 2,5 mole/L de sulfate de cuivre  $CuSO_4$ . On donne  $M_{Cu} = 63,55 \text{ g/mole}$  et  $M_S = 32 \text{ g/mole}$  et  $M_O = 16 \text{ g/mole}$

- Quelle masse de  $CuSO_4$  faut-il peser ?
- On prélève à la pipette 10 mL de cette solution que l'on place dans une fiole jaugée de 250 mL. Quelle est la concentration de la solution obtenue ?

**Exercice (3) :** On a mis en solution 5 g de  $FeCl_3$  dans une fiole jaugée de 250 mL. On donne  $M_{Fe} = 55,9 \text{ g/mole}$  et  $M_{Cl} = 35,5 \text{ g/mole}$ .

- Calculer la masse molaire de  $FeCl_3$
- quelle est la concentration molaire de la solution en  $FeCl_3$
- quelle est la concentration molaire en ions  $Cl^-$  ?

**Solution (1) :** a) 0,171 mole. b) 0,684 mole/L  
**Solution (2) :** a) m= 99,72 g. b) C= 0,1 mole/L  
**Solution (3) :** a) 162,4 g/mole. b) 0,123 mole/L. c) 0,369 mole/L.

L'étude des particules microscopiques est totalement différente de ce qui sont observés à l'échelle macroscopique, d'où la nécessité d'utiliser la physique quantique au lieu de la mécanique classique. on trouve que l'énergie de l'électron ne peut prendre que des valeurs discrètes. On dit alors qu'elle est quantifiée. L'équation de **Schrödinger** qui nous aide a rationaliser d'avantage l'observation expérimentale , par contre Les traitements mathématiques associés à la résolution de cette équation sont souvent assez complexes.

## 1.2 Modèle de Niels Bohr

L'image la plus facilement reconnaissable d'un atome est celle d'un système solaire miniature dans lequel les électrons suivent des trajectoires concentriques semblables aux orbites planétaires et le noyau se trouve au centre comme le Soleil. **Niels Bohr** a suggéré que les électrons ne s'agitent pas au hasard autour du noyau, mais suivent des orbites ( trajectoire circulaire, ou Orbites permises ce sont des orbites stationnaires) à une distance fixe du noyau (rayon atomique) qui s'exprime avec cette fonction.

$$2\pi r = n\lambda$$

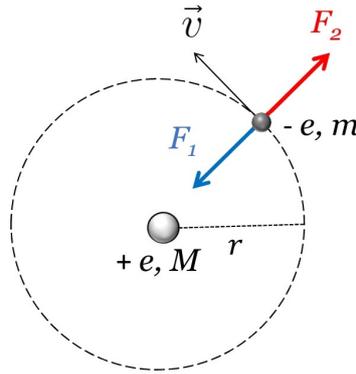
$n$  : exprime le niveau ou se trouve l'électron, (avec  $n \in \mathbb{N}$ )  $n = \{1, 2, 3, \dots\}$

$2\pi r$  : exprime la circonférence d'un cercle (la trajectoire de l'électron.

$\lambda$  : longueur d'onde.

Dans ce modèle, chaque orbite est associée à une énergie particulière, et l'électron peut changer d'orbite en émettant ou en absorbant de l'énergie par quantités fixes appelées quanta  $\Delta E$  Fig. 1.11.

L'objectif de **Niels Bohr**, est d'étudier le comportement et l'énergie qui régit l'atome d'hydrogène, afin de s'approcher le mieux au modèle expérimentale. de ce fait il posa des hypothèses :



**Figure 1.9** – Présentation schématique du modèle de Bohr

- L'électron décrit une trajectoire circulaire autour du noyau (orbite) de rayon ( $r$ ) (Fig. 1.9).
- L'électron est soumis à une force d'attraction coulombienne ( $F_1$ ).

$$F_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{+e \cdot -e}{r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$$

**Avec :**

- $\epsilon_0$  : Permittivité du vide, c'est une mesure du degré auquel le matériel est sensible au champ électrique dans lequel il se trouve ( $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} C^2 \cdot N^{-1} \cdot m^{-2}$ ).
- $e$  : Charge d'électrons ( $-1.602 \times 10^{-19} C$ ).
- L'électrons est soumis à une force centrifuge ( $F_2$ ).

$$F_2 = \frac{mv^2}{r}$$

**Avec :**

- $v$  : Vitesse d'électron.
- $m$  : masse d'électrons ( $9.1094 \times 10^{-31} Kg$ ).

L'énergie globale ou total de n'importe quel système (macroscopique ou microscopique) obéit à l'équation suivante :

$$E_{total} = E_{cinétique} + E_{potentielle}$$

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, Considérons un électron en mouvement circulaire uniforme autour du noyau de l'atome supposé fixe et pris comme origine du référentie (un point solide qui comporte trois axes orthogonaux).

L'énergie totale  $E_{total}$  de cet électron est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. Elle est constante au cours du temps. La stabilité de l'atome en dépend évidemment. L'énergie cinétique est liée à la vitesse et l'énergie potentielle est de type coulombienne. Il vient alors :

$$E_{potentiel} = \int_r^{\infty} F_1 dr = \int_r^{\infty} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot e^2 \int_r^{\infty} \frac{1}{r^2} dr = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot e^2 \left[ -\frac{1}{r} \right]_r^{\infty} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

Donc :

$$E_{total} = \frac{1}{2} \cdot mv^2 + \left( -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \right)$$

Puisque l'électron est, pendant son mouvement, en équilibre sur une orbite stable, il y a donc l'égalité entre la force centripète, liée à l'accélération radiale que subit l'électron en déplacement uniformément accéléré sur son orbite circulaire, et la force d'attraction liée aux charges opposées entre électrons et proton.

$$|\vec{F}_1| = |\vec{F}_2| \iff \frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \iff mv^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

Donc :

$$E_{total} = \left( \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \right) + \left( -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \right)$$

$$E_{total} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

Pour trouver l'énergie total il faut d'abord connaître la valeur du rayon ( $r$ ), pour trouver ce dernier il faut respecter la seule condition, la force d'attraction vau la force centrifuge ( $|F_1| = |F_2|$ ).

$$|\vec{F}_1| = |\vec{F}_2| \iff \frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \implies r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{mv^2}$$

On remarque que l'équation du rayon est en fonction de la vitesse, un nouveau paramètre qu'on doit le déterminer aussi. l'équation de **Louis Victor De Broglie** nous sera très utile. elle dit que toute particule de masse ( $m$ ) qui se déplace à une vitesse ( $v$ ) on lui associe une longueur d'onde ( $\lambda$ ). Avec : ( $h$ ) une grandeur scalaire qui exprime la quantité d'énergie (la quanta  $\Delta E$ ) qui est relie à sa fréquence ( $\nu$ ), on donne  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Joule.s}$ .

$$\lambda = \frac{h}{mv} \implies v = \frac{h}{m\lambda}$$

$$r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2 m}{h^2} \cdot \lambda^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2 m}{h^2} \left( \frac{2\pi r}{n} \right)^2 \implies r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \left( n^2 \right)$$

On remarque que le rayon dépend du niveau  $n$ , à l'état fondamental, l'électron dans l'atome d'hydrogène se trouve au niveau  $n=1$  donc :

$$r = \frac{(6.626 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12}}{3.14 \cdot 9.1094 \cdot 10^{-31} \cdot (1.602 \cdot 10^{-19})^2} \cdot 1^2 = 0.53 \cdot 10^{-10} m$$

Dans le modèle de **Bohr** qui s'intéresse à l'élément le plus simple, la distance entre noyau et le seul électrons est 53 pm (picomètre). si on admet que le noyau de l'hydrogène (le proton) fait un centimètre (1 cm) de diamètre, alors la distance qui lui sépare de l'électron seras 1 Km (de vide ou lacune entre les deux), l'atome a un caractère lacunaire (y a du vide entre noyau et l'électron).

Puisque l'énergie du système est en fonction rayon donc :

$$E_{total} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{\pi m e^2}{h^2 \epsilon_0} \cdot \frac{1}{n^2} \right) \iff E_{total} = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n^2} \right)$$

On remarque là aussi que l'énergie dépend du niveau  $n = 1$ , l'électron d'hydrogène au niveau  $n=1$  possède une énergie qui vau :

$$E_{total} = -\frac{9.1094 \cdot 10^{-31} \cdot (1.602 \cdot 10^{-19})^4}{8 \cdot (8.85 \cdot 10^{-12})^2 \cdot (6.626 \cdot 10^{-34})^2} \cdot \left( \frac{1}{1^2} \right) = -2.18 \cdot 10^{-18} \text{ Joule}$$

**Remarque** : On sait qu'on peut exprimer l'énergie par une unité de *Joule*, mais dans le cas des électrons nous avons des valeurs trop petites avec cette unité, il est préférable de passer à une unité similaire en l'occurrence *eV* (électron-Volt, une valeur qui est définie comme étant l'énergie cinétique acquise par un électron accéléré depuis le repos par une différence de potentiel d'un volt), sachant que  $1eV = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Joule}$ .

$$E_{total} = -2.18 \cdot 10^{-18} \left( \frac{1}{n^2} \right) \text{ Joule} = -13.6 \left( \frac{1}{n^2} \right) eV$$

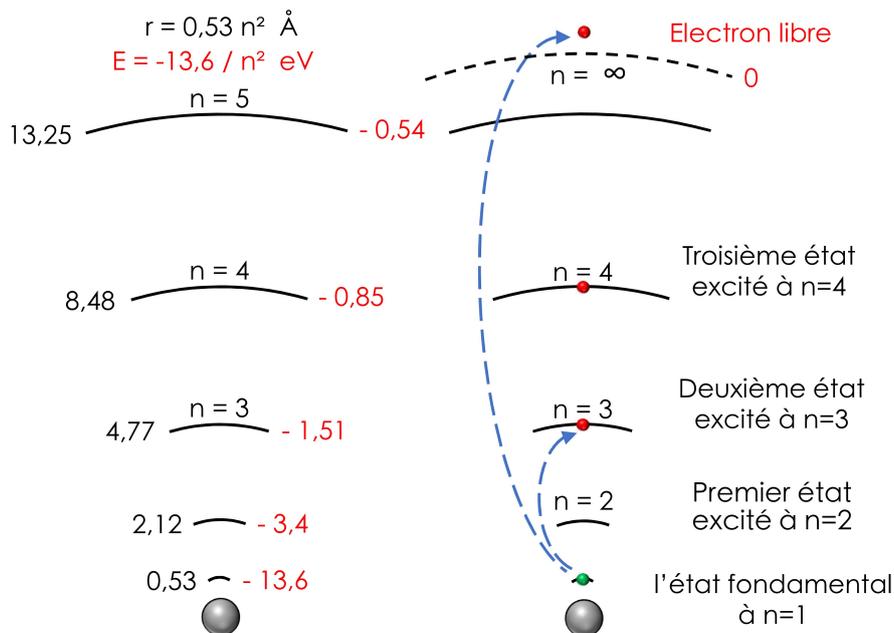


Figure 1.10 – L'excitation de l'électron

- l'électron au premier niveau ( $n=1$ ) est dans son état fondamental ou état stable, son énergie vaut  $-13,6$  eV et il se trouve à  $0,53 \text{ \AA}$  de distance par rapport au noyau (le proton dans notre cas).
- Si l'électron change de niveau par exemple passe au niveau trois ( $n=3$ ) nous avons un :
  - Electron qui a absorbé de l'énergie, il est dans un état excité (instable).
  - Electron lié, toujours dans le champ d'attraction du noyau
  - Electron qui conserve toujours une énergie négative.
  - Electron est dans le quatrième état excité.
- Si l'électron change de niveau mais cette fois passe au niveau infini ( $n=\infty$ ) nous avons un :
  - Electron qui a absorbé la plus grande quantité d'énergie, donc on dit état ionisé (atome ionisé).
  - Electron libre, il ne dépend plus de noyau, aucune interaction entre les deux.
  - Electron possède une énergie positive.

### 1.2.1 Transition électronique :

Une transition électronique décrit le passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre. Dans le cas le plus simple celui d'atome d'hydrogène (un électron et un proton), l'électron est piégé dans le champ électrique créé par le proton.

**Absorption :** L'électron du niveau d'énergie  $E_i$ , excité par un rayonnement électromagnétique (exprimé en  $\Delta E_{f-i}$ , ou  $\lambda_{f-i}$ ) passe au niveau d'énergie supérieur  $E_f$ , l'électron ou l'atome se trouve dans un état excité, énergétiquement instable (durée de vie très courte), ce dernier revient à l'orbite initiale et émet des photons (émission).

**Émission :** L'électron du niveau d'énergie  $E_i$  (niveau supérieur), désexcité revient au niveau d'énergie inférieur  $E_f$ , dans ce cas l'électron perd l'énergie sous forme de photon (exprimé toujours en  $\Delta E_{f-i}$ , ou  $\lambda_{f-i}$  par exemple  $\Delta E_{1-2}$ , ou  $\lambda_{1-2}$ ).

On exprime les transitions électroniques par une différence d'énergie, on rappelle que le passage d'un électron d'une orbite  $n_i$  à une orbite  $n_f$  se fait par un échange d'énergie  $\Delta E_{f-i}$  (La seconde hypothèse de Bohr).

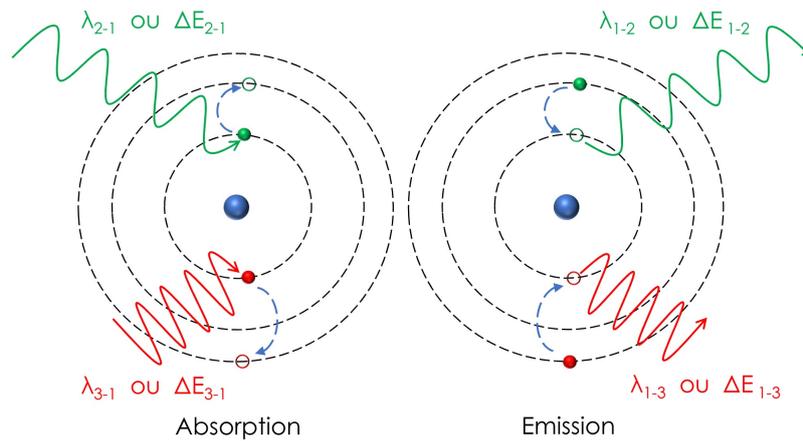


Figure 1.11 – La différence entre les transitions électronique

$$\Delta E_{f-i} = E_f - E_i = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = 2.18 \cdot 10^{-18} \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \text{ Joule}$$

**Remarque :** Il y a absorption d'un photon lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur, c'est-à-dire lorsque  $n_i < n_f$ . La valeur de  $\Delta E$  est alors positive (l'énergie est absorbée par l'électron). à l'inverse, il y a émission d'un photon lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie supérieur vers un niveau d'énergie inférieur, c'est-à-dire lorsque  $n_i > n_f$ . Par conséquent, la valeur de  $\Delta E$  est négative (l'énergie est libérée dans le milieu extérieur). Chaque raie du spectre d'émission correspond alors à une transition particulière dans l'atome d'hydrogène. Quand on étudie un grand nombre d'atomes d'hydrogène à la fois, on peut provoquer toutes les transitions possibles, et cela permet d'observer les raies spectrales correspondantes. L'intensité d'une raie spectrale dépend du nombre de photons d'une même longueur d'onde qui sont émis.

Grace à l'équation de **Planck**, il est possible de déterminer la fréquence de la raie correspondante. L'énergie d'un photon étant une valeur positive, on utilise la valeur absolue de  $\Delta E$  dans l'équation de **Planck**.

$$|\Delta E_{\text{photon}}| = h\nu$$

Les résultats des travaux de **Bohr** concordent parfaitement avec les lois empiriques développées par **Balmer** pour le spectre d'émission de l'hydrogène.

$$|\Delta E_{(J)}| = h\nu = h \cdot \frac{C}{\lambda} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{\lambda_{(m)}}$$

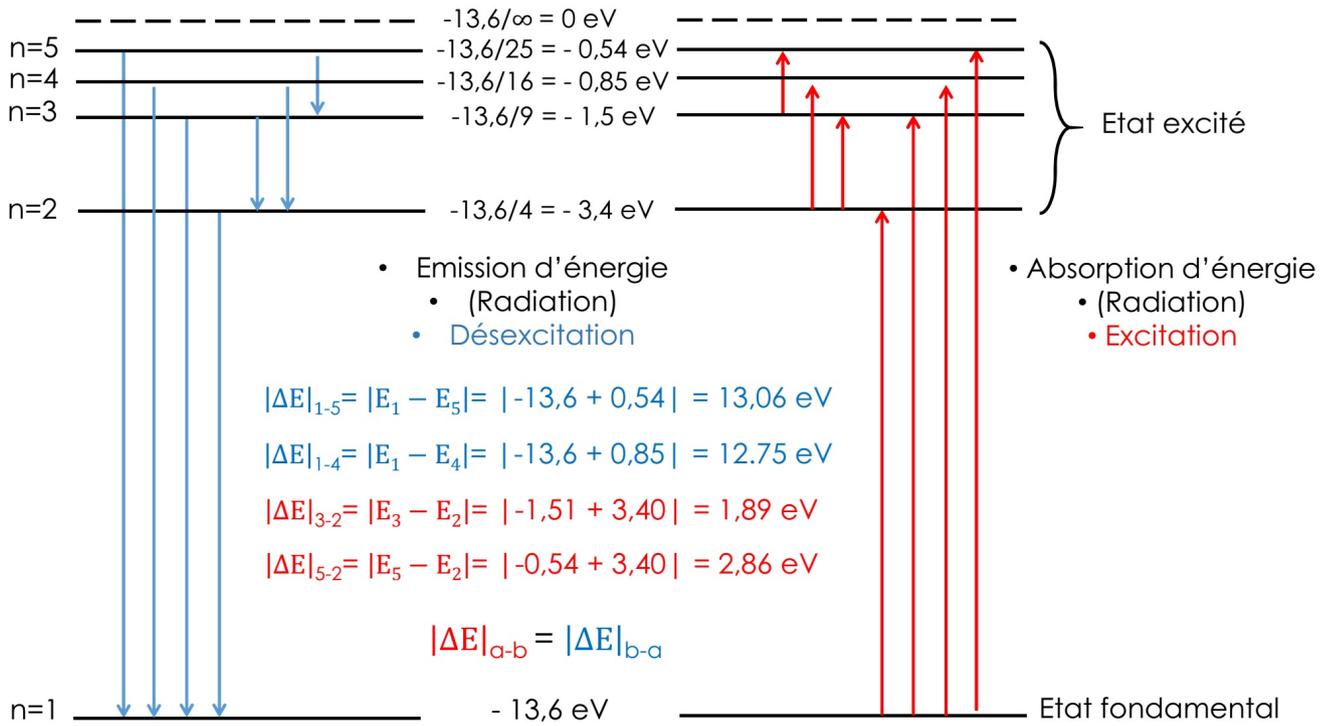
$$|\Delta E_{(eV)}| = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot \lambda_{(m)}} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot \lambda_{(m)} \cdot 10^{-10}} = \frac{12400}{\lambda_{(\text{\AA})}}$$

**Remarque :** Les transitions électronique avec ces deux types (Absorption ou Emission) (Fig. 1.11), sont exprimés avec une différence d'énergie entre deux niveau énergétique ( $\Delta E$  entre niveau final et initial).

Chaque transition électronique peut aussi être exprimée avec une longueur d'onde  $\lambda$  ou une fréquence  $\nu$ . il faut noter aussi qu'il y a une relation très étroite entre ces grandeurs.

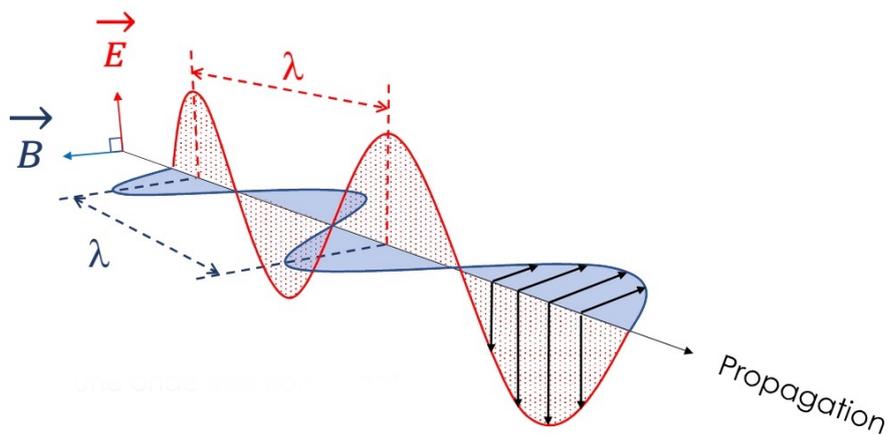
La longueur d'onde  $\lambda$  est une grandeur définie pour toutes les ondes périodiques, elle représente la distance parcourue par l'onde pendant la durée d'une période  $T$ . Elle correspond aussi à la distance sur laquelle s'étend le motif élémentaire de l'onde.

La lumière émise par les atomes est bien décrite par une onde monochromatique, La théorie ondulatoire décrit les phénomènes lumineux comme la propagation d'un champ électromagnétique,



**Figure 1.12** – Transitions électronique pour l'hydrogène, absorption (bleu) et émission (rouge).

c'est-à-dire à la fois un champ électrique  $\vec{E}$  et un champ magnétique  $\vec{B}$ . Ces ondes sont dans la majorité des cas des ondes progressives (couplage temps/espace) se propageant à la vitesse  $C$  (Célérité de la lumière ou du photon dans le vide) ( $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ).



**Figure 1.13** – Une onde électromagnétique

La fréquence  $\nu$  est le nombre de fois qu'un phénomène périodique se reproduit (dans notre cas, une onde) par unité de mesure du temps. Son unité dans le Système international d'unités est le hertz (Hz).

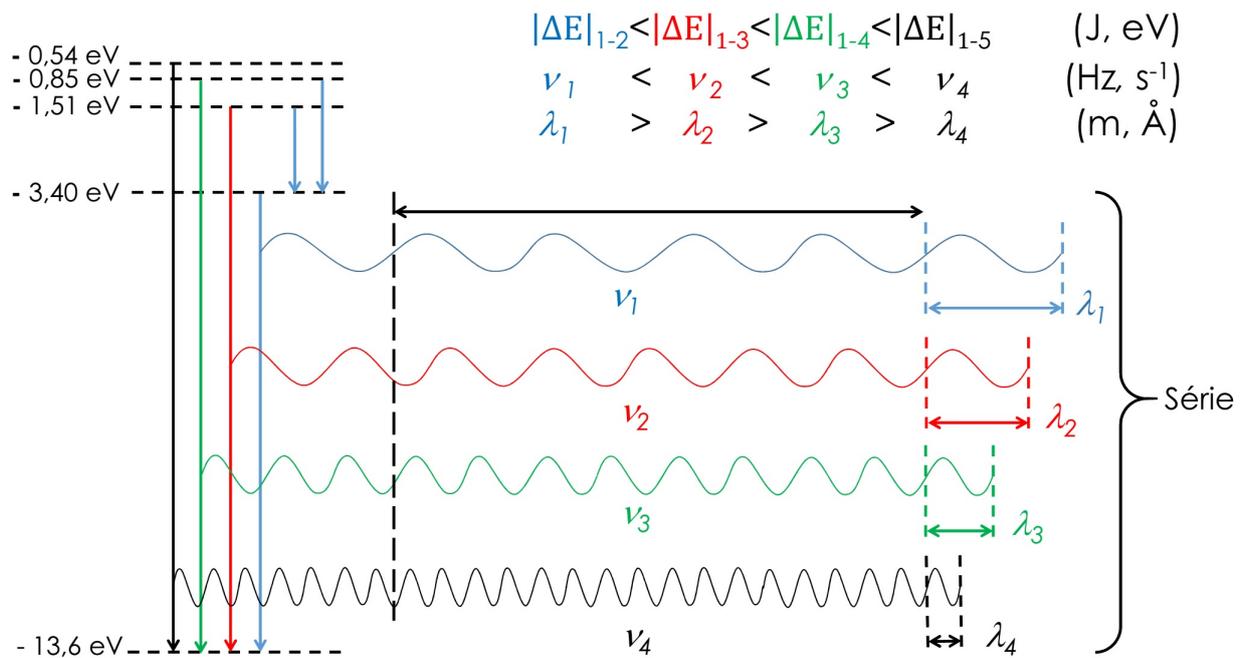


Figure 1.14 – Relation entre fréquence et longueur d’onde

### A retenir :

L’énergie d’un l’atome peut changer, via des transitions électroniques. Concrètement, cela concerne (au moins) un de ses électrons, qui effectue une transition d’un état d’énergie à un autre. Dans le cadre d’une interaction lumière/matière, ces transitions font intervenir des particules lumineuses (les photons).

#### Absorption :

Un électron est dans un état d’énergie, nommé ici  $E_i$ . Si un photon lui apporte exactement l’énergie  $\Delta E$  correspondant à la différence d’énergie avec un état  $E_f$ , alors le photon est absorbé par l’atome, et l’électron effectue une transition  $E_i - E_f$ . La transition ne peut se faire qu’avec un seul photon en même temps.

Si l’énergie du photon est suffisante, il peut ioniser l’atome, en amenant l’électron dans le continuum des états non liés. Une part de l’énergie du photon sert ainsi à ioniser l’atome, l’énergie restante est emportée par l’électron sous forme d’énergie cinétique.

#### Emission spontanée :

Quand un électron est dans un état excité, dans notre exemple, il peut effectuer une transition vers un état de plus basse énergie. Dans le cas d’une transition dite radiative, un photon est émis, emportant l’excédent d’énergie, c’est à dire l’écart entre les deux états. Comme son nom l’indique, cette émission se fait spontanément, sans intervention extérieure sur l’atome, de manière aléatoire. Le photon est également émis selon une direction aléatoire.

Le phénomène d’émission est considéré comme le plus important vue le nombre d’information qu’il peut nous donner.

Plusieurs chercheurs se sont penché sur l’étude des raies spectrale qui résulte d’un phénomène d’émission, parmi eux le physicien **Johann Jakob Balmer**.

## 1.2.2 Radiation d’Emission :

il y a une correspondance directe entre une radiation et sa longueur d’onde. une Radiation c’est un rayonnement qui désigne le processus d’émission ou de transmission d’énergie impliquant une onde. il existe plusieurs façon de calculer la longueur d’onde.

Pour obtenir la longueur d’onde d’une radiation, il vous suffit de diviser sa vitesse de propagation

par sa fréquence (très important d'utiliser des unités adaptées) :

$$\nu = \frac{C}{\lambda} \implies \lambda = \frac{C}{\nu}$$

dans ce partie nous avons une onde électromagnétique qui résulte d'une transition électronique, donc nous allons Calculer la longueur d'onde en fonction de l'énergie d'un photon :

$$\lambda = \frac{hC}{\Delta E}$$

### 1.2.2.1 Equation de Balmer :

En mécanique quantique la différence d'énergie s'écrit en fonction des niveaux (niveau final et initial).

$$|\Delta E_{f-i}| = h \cdot \frac{C}{\lambda}$$

Et

$$|\Delta E_{f-i}| = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = 2.18 \cdot 10^{-18} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Donc :

$$\implies \frac{1}{\lambda} = \frac{2.18 \cdot 10^{-18}}{hC} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = 1,097 \cdot 10^7 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Avec  $R_H$  constante de **Rydberg** qui vaut  $1,097 \cdot 10^7 m^{-1}$

La relation de **Balmer** nous permet de connaître les longueurs d'onde des photons émis lors des transitions des niveaux excités  $n > 2$  de l'atome d'hydrogène vers  $n = 2$ .

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

le physicien suédois **Johannes Rydberg** s'est inspiré par la relation de **Balmer** (découverte en 1885) pour la généraliser afin de déterminer le spectre complet de la lumière émise par l'hydrogène (1888). Elle fut plus tard généralisée aux hydrogénoïdes par le physicien suisse **Walther Ritz** en 1908.

$$\frac{1}{\lambda} = R_M \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{avec } R_M = R_H \cdot Z^2$$

$R_M$  c'est la constante de Rhydberg d'un élément chimique et  $Z$  c'est son numéro atomique.  $n, p \in \mathbb{N}^2$ ,  $n$  c'est l'indice de la raie, et  $p$  c'est l'indice de la série, il faut savoir qu'une série c'est un ensemble des raies (voir la partie du haut de la figure [Fig. 1.16](#)).

$p$	$n$	La série	Domaine	$p$	$n$	La série	Domaine
1	2,3,4 ...	Lyman (1906)	Ultrat-Violet	4	5,6,7 ...	Brackett (1922)	IR moyen
2	3,4,5 ...	Balmer (1885)	Lumiere Visible	5	6,7,8 ...	Pfund (1924)	IR lointain
3	4,5,6 ...	Paschen (1908)	Infra-Rouge (IR) proche	6	7,8,9 ...	Humphreys (1953)	IR lointain

Nous appelons spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est l'ensemble des ondes électromagnétiques pouvant être émises par un atome d'hydrogène excité (ayant reçu une énergie). Celui-ci est obtenu expérimentalement dans un tube contenant du dihydrogène et muni de deux électrodes métalliques. une décharge est opérée et ionise partiellement le dihydrogène, les ions générés sont accélérés par la différence de potentiel régnant entre les deux électrodes et percutent à grande vitesse les molécules de dihydrogène en provoquant la dissociation en atomes d'hydrogène, ainsi que l'excitation des atomes formés. Les atomes ne gardent que très peu de temps cet excédent d'énergie, ils le libèrent sous forme de lumière (on dit qu'ils se désexcitent). Le rayonnement émis

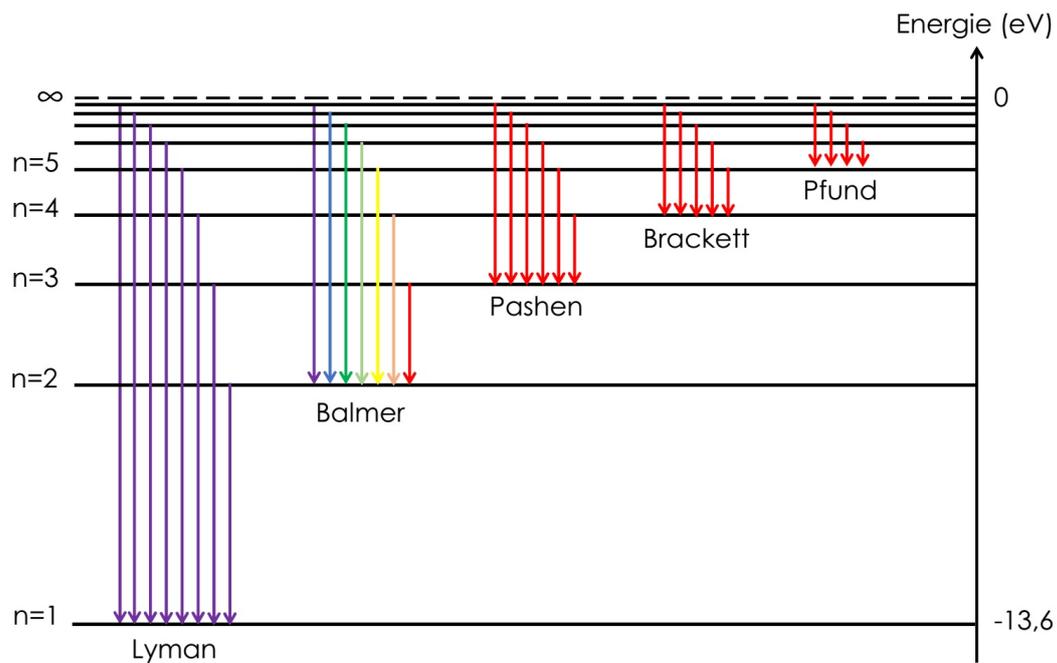


Figure 1.15 – Séries spectrales de l'atome d'hydrogène

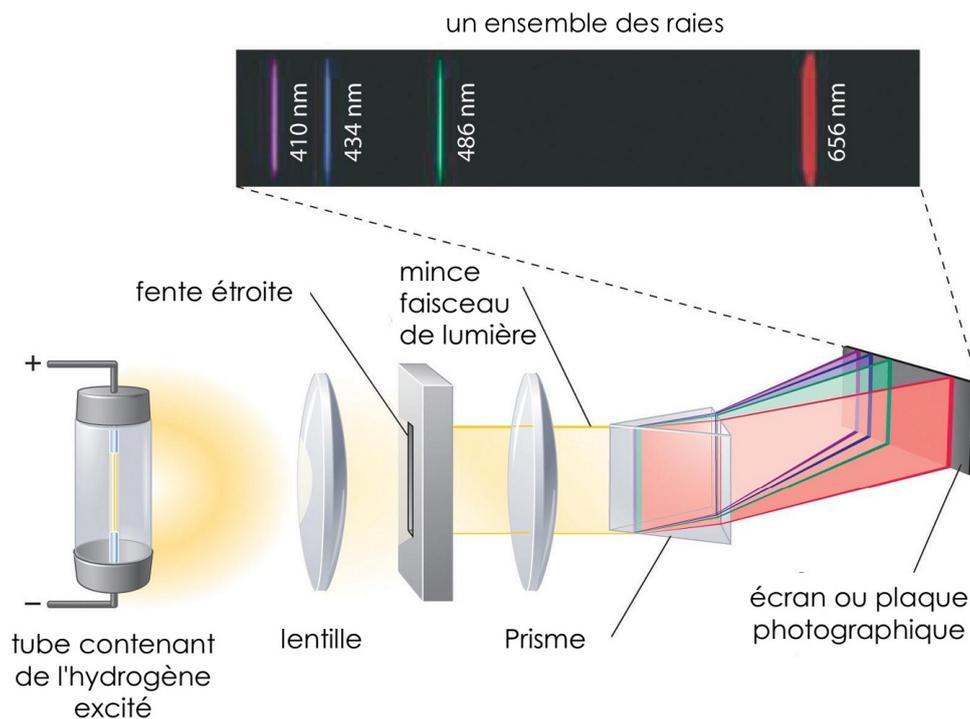


Figure 1.16 – L'expérience de Balmer sur les raies spectrales.

est constitué d'une série de raies de longueurs d'onde différentes. C'est le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (Fig. 1.17).

**Les observations expérimentaux** En examinant le résultat de l'expérience, nous constatons les faits suivants.

- Seuls certains rayonnements, d'énergies toutes particulières, sont émis par l'atome d'hydrogène. Représenté selon un axe gradué en longueur d'onde, le spectre prend la forme d'un ensemble des raies (Fig. 1.16). Usuellement le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est qualifié de spectre de raies. L'énergie des rayonnements émis est quantifiée (notion introduite par **Planck** dès 1900).

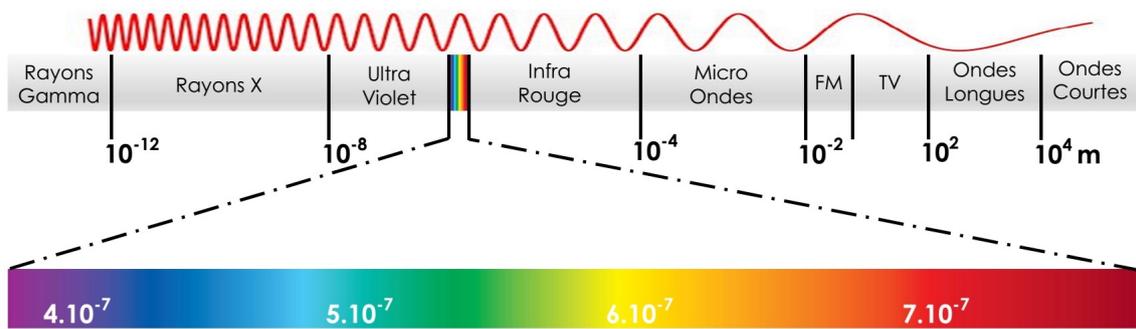


Figure 1.17 – Spectroscopie électronique

- Les raies apparaissent par groupes : le spectre est composé de plusieurs séries de raies. La première série est observée par **Balmer** (série située dans le domaine visible). **Lyman** découvre une série dans l'ultra-violet, puis **Paschen** localise une nouvelle série dans le domaine infra-rouge. De façon postérieure aux théories de **Bohr**, **Bracket** et **Pfund** identifient deux nouvelles séries.
- Au sein d'une même série les raies ne sont pas séparées d'une même longueur d'onde : les raies se rapprochent quand la longueur d'onde diminue et semblent tendre vers une raie limite

Il est possible d'observer le spectre d'absorption d'un atome. Pour obtenir le spectre d'absorption atomique, un échantillon contenant des atomes de cet élément à l'état gazeux est soumis à un rayonnement incident. Ce dernier est constitué par un spectre continu (il contient toutes les longueurs d'onde). Le rayonnement est analysé après son passage dans l'échantillon, il ne contient plus les longueurs d'onde qui ont été absorbées (ces longueurs d'onde sont les mêmes que celles mises en évidence par un spectre d'émission atomique du même élément). En pratique, un spectre d'absorption se présente sous forme d'un spectre continu dont certaines radiations sont manquantes (absorbées). Les radiations absorbées apparaissent sous forme de fines raies noires. De façon tout à fait empirique, les spectroscopistes ont constaté que la fréquence ou le nombre d'onde  $\sigma$  des radiations émises (ou absorbées) dans le cas de l'atome d'hydrogène vérifie la relation suivante, dite de **Ritz-Rydberg** :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

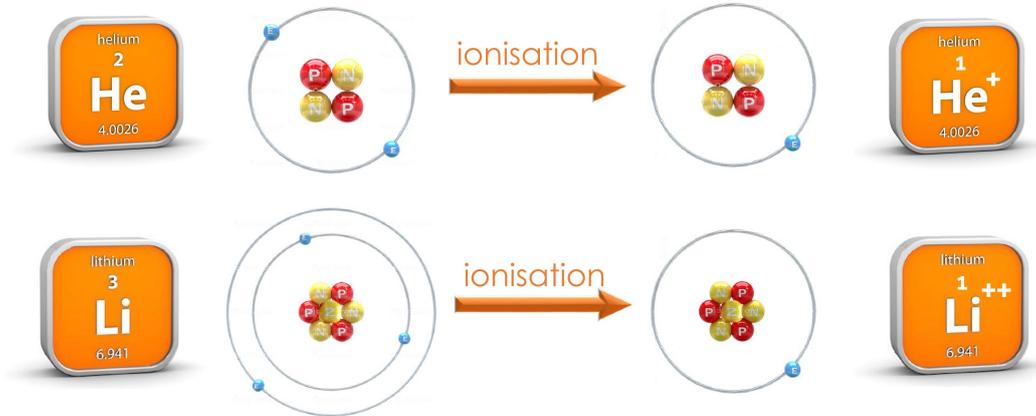
**Attention** : La constante  $R_H$  ne s'applique qu'au cas du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Par ailleurs, il faut prendre garde aux unités, si elle est en  $cm^{-1}$ , le nombre d'onde sigma sera en  $cm^{-1}$  et par la suite  $\lambda$  en  $cm$ . si vous avez l'unité en mètre ou nanomètre, il faut convertir bien-sûr.

**Les équations clé a retenir :**

Relation entre l'énergie d'un photon et sa fréquence	$E = h\nu$
Relation entre l'énergie d'un photon et sa longueur d'onde	$E = h \frac{C}{\lambda}$
Energie d'un électron dans le nième état d'énergie d'un atome d'hydrogène (eV)	$E_n = \frac{-13.6}{n^2}$
Variation d'énergie lors d'une transition électronique du niveau $n_i$ au niveau $n_f$	$\Delta E_{f-i} = -13.6 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$
Relation entre l'énergie d'un photon et la variation d'énergie lors d'une transition électronique	$E_{photon} =  \Delta E_{f-i} $
Distance entre électron sur son nième niveau et le Noyau d'hydrogène (Å)	$r_n = 0.53 \cdot n^2$
Relation entre les niveaux de transition électronique et la longueur d'onde (cm)	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$

### 1.2.3 Hydrogéoïde

Un hydrogéoïde ou ion hydrogéoïde est un cation monoatomique qui possède un seul électron comme l'hydrogène (Il a une structure électronique semblable à celle de l'atome d'hydrogène :  $1s^1$ ). C'est donc un atome auquel on a arraché les  $(Z-1)$  électrons, sauf que le noyau contient toujours  $Z$  proton, ce dernier peut influencer la force d'attraction  $F_1$  entre noyau et électron (NB :  $Z$  est également appelé nombre de charge). la figure suivante traduit cette définition :



Grandeur	Hydrogène	Hydrogéoïde
Force d'attraction	$F_1 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$	$F'_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{(Z \cdot +e) - e}{r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z e^2}{r^2}$
Rayon	$r = \frac{h^2\epsilon_0}{\pi m e^2} (n^2)$	$r' = \frac{h^2\epsilon_0}{\pi m Z e^2} (n^2) = \frac{r}{Z}$
Energie	$E = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2}\right) = -13.6 \cdot \left(\frac{1}{n^2}\right)$	$E' = -\frac{m Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2}\right) = -13.6 \cdot \left(\frac{Z^2}{n^2}\right)$
Ecart d'énergie	$\Delta E = -13.6 \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$	$\Delta E' = -13.6 Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$
Longueur d'onde	$\lambda = \left[ R_H \cdot \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}\right) \right]^{-1}$	$\lambda' = \left[ Z^2 R_H \cdot \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}\right) \right]^{-1}$

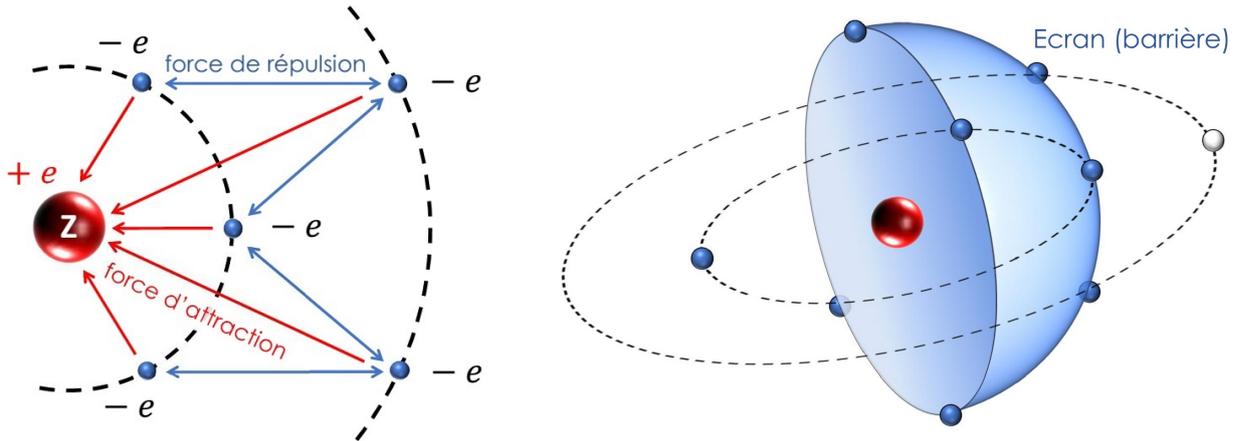
## 1.2.4 Atome polyélectronique

L'électron est l'élément responsable des émissions (spectre des raies), ce dernier est séparé du noyau par d'autres électrons, ces derniers forment comme une barrière (effet d'écran), par la suite, la force d'attraction du noyau sera plus faible qu'un modèle monoélectronique c'est l'effet de **Zeeman**.

On considère qu'un électron donné est soumis à l'action d'un noyau ayant un nombre de charge dit nombre de charge effectif  $Z^*$  inférieur au nombre de charge  $Z$  du noyau de l'atome.

$$Z^* = Z - \sum \sigma_{j-i}$$

ou  $\sigma$  appelée constante d'écran, représente l'effet moyen exercé par les autres électrons sur l'électron donné (la sphère blanche dans notre exemple). Par abus de langage,  $Z^*$  est également appelée charge effective (en réalité la charge effective est  $Z^* \cdot e$ ).



Dans le modèle polyélectronique, et dans ces fonction on remplace le  $Z$  (nombre de charge) par  $Z^*$  (charge effective) alors :

$$F_1 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z^* e^2}{r^2}$$

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m Z^* e^2} (n^2)$$

$$E = -\frac{m Z^{*2} e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n^2} \right) = -13.6 \cdot \left( \frac{Z^{*2}}{n^2} \right)$$

$$|\Delta E| = 13.6 Z^{*2} \cdot \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\lambda = \left[ Z^{*2} R_H \cdot \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) \right]^{-1}$$

### 1.2.4.1 La constante d'écran

Dans beaucoup d'atomes, la charge que perçoit chaque électron est inférieure à la charge nucléaire  $Z$ . En appliquant la règle de **Slater**, nous pouvons calculer la constante d'écran, désignée par la lettre  $\sigma$ . L'effet d'écran  $\sigma_j$  de l'électron  $j$  est la somme des effets d'écran  $\sigma_{j,i}$  exercés par l'électron  $i$  sur  $j$  :

Pour un électron de niveau  $n$  la constante  $\sigma$  est la somme des contributions suivantes :

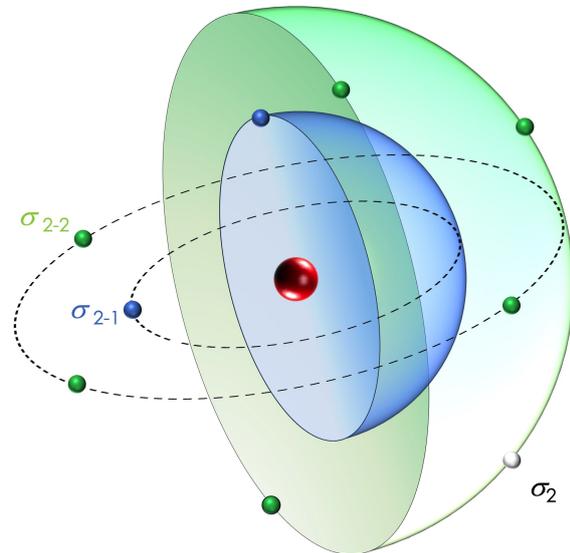
- 0 pour les électrons d'énergie supérieure à celle de l'électron étudié, ( $n + 1$  ou  $n + 2$ ).
- 0,35 en général pour tous les électrons du groupe d'orbitales ayant la même niveau  $n$ .
- 0,85 pour les électrons du premier sous niveau ( $n - 1$ ).
- 1 pour tous les électrons des niveaux ( $n - 2$ ) ou ( $n - 3$ ) ...

niveau $j$ \ niveau $i$	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d
1s	0.31	0	0	0	0	0
2s 2p	0.85	0.35	0	0	0	0
3s 3p	1	0.85	0.35	0	0	0
3d	1	1	1	0.35	0	0
4s 4p	1	1	0.85	0.85	0.35	0
4d	1	1	1	1	0.85	0.35

**Exemple :** On prend un atome X qu'on désire calculer une constante d'écran ( $\sigma_2$ ) de l'un de ses électrons périphérique (sphère blanche, qui se trouve sur le dernier niveau, dans cet exemple  $j = 2$ ), ce dernier va subir une influence (des forces de répulsion) exercer par les électrons  $i$  du niveau  $j$  et  $j - 1$  :

$$\sigma_j = \sum \sigma_{j-i} \iff \sigma_2 = \sigma_{2-1} + \sigma_{2-2}$$

$$\sigma_2 = 2 \cdot (0.85) + 6 \cdot (0.35) \quad \sigma_2 = 3.8$$



### 1.3 L'insuffisance du modèle de Niels Bohr

Le modèle de Bohr fût parfait pour décrire l'atome d'hydrogène et les autres systèmes à un seul électron (systèmes dits hydrogénoïdes) tels que l'ion hélium  $\text{He}^+$ .

Malheureusement, il ne s'applique pas au spectre des atomes plus complexes (atome polyélectronique), de plus, le modèle de **Bohr** n'explique pas du tout pourquoi des raies sont plus intenses que d'autres, ni pourquoi certaines raies se séparent en plusieurs raies en présence d'un champ magnétique c'est à dire l'effet **Zeeman**.

Dans les décennies qui ont suivi, les travaux de scientifiques comme **Erwin Schrödinger** prouvèrent que les électrons se comportaient à la fois comme des ondes et comme des particules. Cela signifie qu'il n'est pas possible de connaître précisément en même temps à la fois la position et la quantité de mouvement d'un électron donné dans l'espace, concept connu sous le nom de principe d'incertitude de **Heisenberg**.

Le principe d'incertitude contredit l'hypothèse de **Bohr** selon laquelle les électrons évoluent sur des orbites spécifiques, avec une vitesse et un rayon orbital connus. À la place, on ne peut que calculer des probabilités de trouver l'électron dans une certaine région de l'espace autour du noyau.

Le modèle moderne issu de la mécanique quantique peut sembler très éloigné du modèle de **Bohr**, mais en fait l'idée principale reste la même, la physique classique ne suffit pas pour expliquer tous les phénomènes au niveau atomique. **Bohr** fût le premier à la reconnaître en introduisant l'idée de quantification dans son modèle de la structure de l'atome d'hydrogène, et il fût ainsi capable d'expliquer le spectre d'émission de l'hydrogène et des autres systèmes hydrogénoïdes.

#### 1.3.1 l'équation de Shrödinger :

En 1926 **Shrödinger** établit l'équation du mouvement associé à l'électron de l'atome d'hydrogène.

$$(E_c + E_p)\Psi = (E_t)\Psi \iff -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2\Psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \Psi = E_t\Psi$$

ou, elle s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2\Psi + (E_p - E_t)\Psi = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + (E_p - E_t)\Psi = 0$$

**Avec :**

- $\Psi$  : fonction d'onde, dépend de trois variables  $x, y, z$  que l'on appelle les variables d'espace.
- $\nabla$  : l'opérateur de Laplace, énergie cinétique associé au mouvement de l'électron.
- $\hbar$  : Constante de Plank.
- $E_t$  : énergie totale.
- $E_p$  : énergie potentielle.
- $m$  : masse de l'électron.

**Remarque :** un nouveau terme apparaît  $\Psi$  que nous écrivons  $\Psi(x, y, z)$ , c'est la fonction d'onde associée à l'électron ou onde associée à l'électron, conformément au postulat de **Louis Victor De Broglie**.

Avec cette approche on va remplacer la notion classique de position exacte à un instant  $t$ , par la notion de probabilité de présence élémentaire  $dP$  à l'intérieur de ce volume  $dV$ , Cette probabilité s'exprime par la relation suivante .

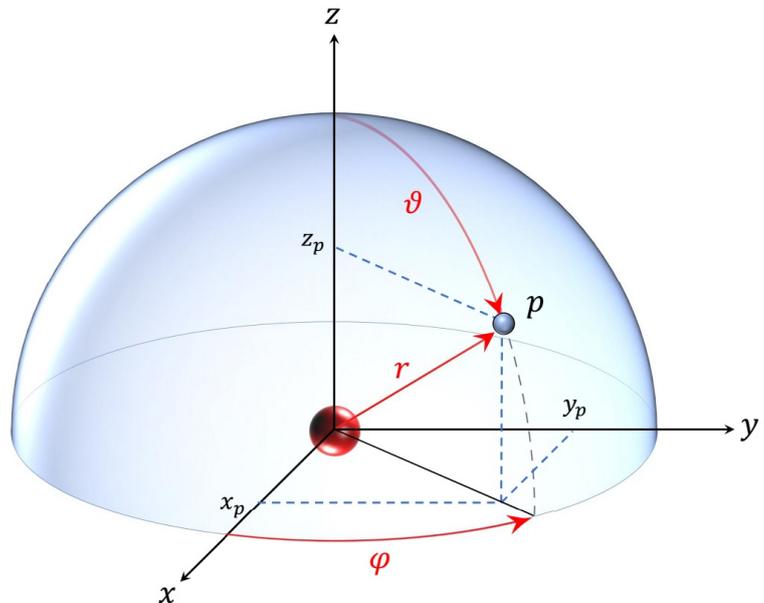
$$\frac{dP}{dV} = |\Psi(x, y, z)|^2$$

Si on veut calculer la probabilité de présence de la particule  $P(V)$  à l'intérieur d'un volume fini, il faut procéder à une intégration sur ce volume de la probabilité élémentaire.

$$P(V) = \int_v |\Psi(x, y, z)|^2 dv$$

Pour résoudre cette équation différentielle à trois variables, il faut remplacer les coordonnées cartésiennes  $(x, y, z)$  par des coordonnées sphérique polaires  $(r, \vartheta, \varphi)$ .

$$\begin{cases} x = r \sin \vartheta \cos \varphi & 0 \leq r \leq \infty \\ y = r \sin \vartheta \sin \varphi & 0 \leq \vartheta \leq \pi \\ z = r \cos \vartheta & 0 \leq \varphi \leq 2\pi \end{cases}$$



Cette figure présente les coordonnées polaires sphériques pour une particule confinée à la surface d'une sphère.

**Remarque :**  $\Psi(x, y, z)$  la fonction d'onde n'a pas de signification physique.

En Cartésienne :

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

En sphérique :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

pour rendre l'équation plus simple à résoudre on sépare ses variables et on aura trois équations différentielle à une seul variable, pour l'atome d'hydrogène par exemple.

$$E_t \Psi(r) = E_c + E_p = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \Psi(r)$$

$$E_t \Psi = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \left[ \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \Psi(r)$$

l'expression mathématique de la fonction d'onde de l'hydrogène s'écrit en deux parties la Radial  $R(r)$  et L'angulaire  $Y(\vartheta, \varphi)$ .

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = \underbrace{R(r)}_{n,\ell} \overbrace{P(\vartheta)F(\varphi)}^{\ell,m} = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$$

$$R_{n,\ell}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}} \cdot e^{-\left(\frac{r}{na_0}\right)} \cdot \left(\frac{r}{na_0}\right)^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}$$

$$Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!}} \cdot P_\ell^{|m|}(\cos\vartheta) \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\varphi}$$

**Avec :**

- $a_0$  : Rayon de Bohr .
- $r$  : distance électron - noyau à l'instant  $t$
- $L_{n+\ell}^{2\ell+1}$  et  $P_\ell^m$  : Polynômes de Legendre (des solutions particulières de l'équation).
- $n, m, \ell$  des nombres quantiques.

il existe une infinité de solutions à cette équation, et les seules retenues sont celles qui ont une signification physique, ce qui impose des propriétés bien précises à cette densité de probabilité dans son domaine de définition. les solutions de l'équation de **Shrödinger** :  $\Psi_1, \Psi_2, \dots \Psi_n$ , sont admet pour certaines valeurs bien définies de l'énergie électronique totale  $E_1, E_2 \dots E_n$ .

Au niveau d'énergie  $E_1$  (état fondamental) caractérisé par  $n = 1$  la solution de l'équation fait correspondre la fonction d'onde  $\Psi_1$ .

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{m\pi e^2} \quad E_1 = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \quad \Psi_1 = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \cdot e^{-\left(\frac{r}{a_0}\right)}$$

On constate que la fonction d'onde  $\Psi_1$  ne dépend que d'une seule variable d'espace  $r$ , puisque les deux autres variables d'espace  $\vartheta, \varphi$  n'apparaissent pas dans son expression. Mais les autres solutions de l'équation de Shrödinger, associées aux niveaux d'énergie  $n = 2, 3 \dots$ etc, sont de la forme  $\Psi_i(r, \vartheta, \varphi)$ . Cette dépendance en  $\vartheta, \varphi$  introduit au cours de la résolution de l'équation deux autres nombres quantiques appelés  $\ell$  et  $m$ , associés respectivement à chacune de ces variables.

**donc** : la fonctions  $\Psi$  c'est la solution de l'équation de **Shrödinger**, elle dépend des trois variables  $n, \ell$  et  $m$ , nommées les nombres quantiques.

### 1.3.2 Les nombres quantique :

la fonction d'onde de l'électron dépend de trois coordonnées dans l'espace, soit cartésiennes  $(x, y, z)$  ou sphérique  $(r, \vartheta, \varphi)$ , ces derniers utilisées lors de sa résolution de l'équation de **Shrödinger** et les nombres quantique furent introduits. L'orbitale est définie par les trois premiers nombres quantiques :

- **Nombre quantique principal  $n$**  : c'est un nombre entier qui peut prendre des valeur non nul ( $n \in \mathbb{N}^*$  c-à-d 1, 2, 3 ...), il définit le niveau (couche), la taille de l'orbitale (son rayon) et aussi son énergie.
- **Nombre quantique secondaire ou azimutal  $\ell$**  : appelé aussi le nombre quantique du moment angulaire orbitale, définit le sous-niveau, la forme de l'orbitale ( $\ell \in \mathbb{N}$ ) avec :  $0 \leq \ell \leq n - 1$ .
  - pour le premier niveau ( $n = 1$ ) nous avons  $\ell = 0$  (vue que  $0 \leq \ell \leq n - 1$ ) donc nous avons une seule valeur d'une géométrie Sphérique nommé l'orbitale **s** (du nom *Sharp*).
  - pour le deuxième niveau ( $n = 2$ ) nous avons  $\ell = \{0, 1\}$ , nous avons deux valeurs, deux formes géométrique, la premier pour  $\ell = 0$  d'une géométrie Sphérique (orbitale **s**). la deuxième pour  $\ell = 1$  orbitale nommé *principal* (**p**), d'une géométrie de deux lobes.
  - pour le troisième niveau ( $n = 3$ ) nous avons  $\ell = \{0, 1, 2\}$  donc nous avons trois formes géométrique :
    - pour  $\ell = 0$  une forme Sphérique (l'orbitale **s**).
    - pour  $\ell = 1$  un orbitale de type **p**.
    - pour  $\ell = 2$  forme géométrique à quatre lobes au maximum Fig. 1.24, nommé diffuse **d**.
  - pour le quatrième niveau ( $n = 4$ ),  $\ell = \{0, 1, 2, 3\}$ , nous avons une orbitale de plus par rapport le troisième niveau, nommée fondamental, d'une forme géométrique très spécifique Fig. 1.26, on dit orbitale type **f**.
- **Nombre quantique tertiaire ou magnétique  $m$  ,  $m_\ell$**  : définit l'orientation des orbitales dans l'espace, ( $m \in \mathbb{Z}$ ) et  $-\ell \leq m \leq +\ell$  comme le nombre quantique précédent,  $m$  c'est un ensemble des valeurs (un intervalle).  
Par exemple nous somme au troisième niveau ( $n = 3$ ) et sur l'orbitale atomique **d** ( $\ell = 2$ ), et  $-2 \leq m \leq +2$  on trouve  $m = \{-2, -1, 0, +1, +2\}$  on vois que nous avons cinq valeurs qui correspond a cinq orientations dans l'espace et par la suite nous avons cinq orbitales atomiques de type **d** ( $d_{xy}$  ,  $d_{yz}$  ,  $d_{xz}$  ,  $d_{x^2-y^2}$  ,  $d_{z^2}$ )

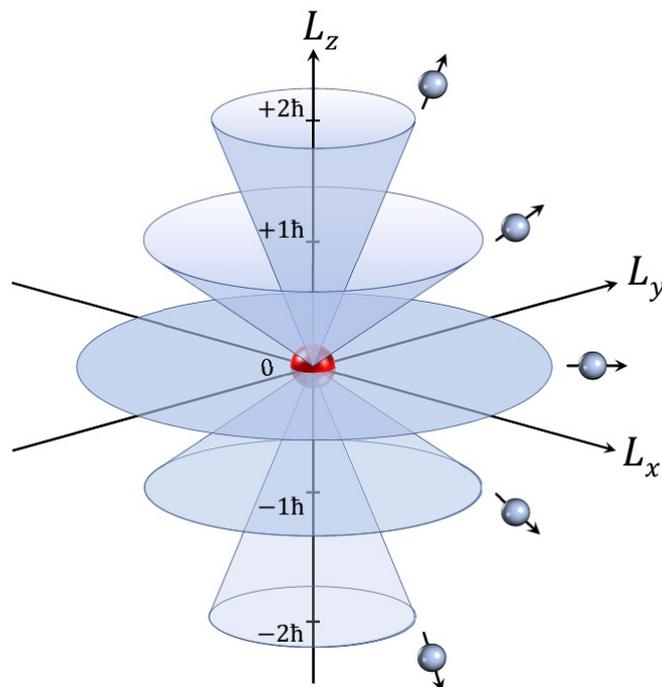


Figure 1.18 – Modèle vectoriel du nombre  $m_\ell$  pour le nombre quantique azimutal  $\ell = 2$ .

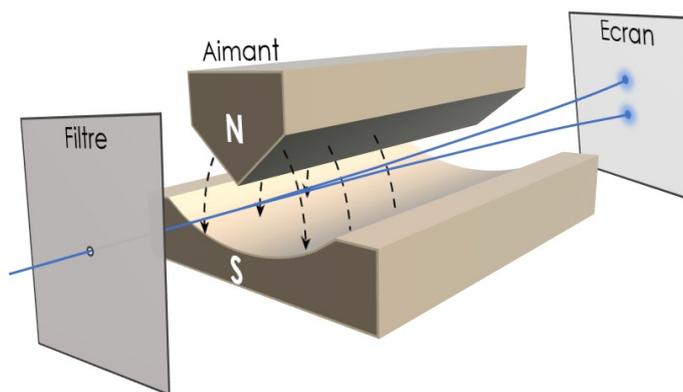
**Exemple :** On prends les quatre première niveaux et voir ce qu'ils contient comme sous niveaux.

n	$0 \leq \ell \leq n - 1$	$-\ell \leq m \leq +\ell$	Remarque
1	0	0	Pour le premier niveau, $\ell = 0$ une seul valeur nul donc un seul orbitale atomique d'une symétrie sphérique. $m_\ell = 0$ une seul orientation dans l'espace donc une seul case quantique
2	0	0	$2s$
	1	-1, 0, +1	Pour le deuxieme niveau, et la deuxième valeur $\ell = 1$ , présent un orbitale atomique de type $p$ . $m_\ell$ a trois valeurs pour trois orientation dans l'espace donc trois cases quantique $p$ ( $p_x, p_y, p_z$ )
3	0	0	$3s$
	1	-1, 0, +1	$3p$
	2	-2, -1, 0, +1, +2	Le troisième niveau, et pour la troisième valeur $\ell = 2$ , présent un orbitale atomique de type $d$ . $m_\ell$ présent avec cinq valeurs pour cinq orientation dans l'espace, donc cinq cases quantique $d$ ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ )
4	0	0	$4s$
	1	-1, 0, +1	$4p$
	2	-2, -1, 0, +1, +2	$4d$
	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	Le quatrième niveau, la quatrième valeur $\ell = 3$ , présent un orbitale atomique de type $f$ . $m_\ell$ , sept valeurs donc sept cases quantique $f_{z^3}, f_{yz^2}, f_{y^2z}, f_{xyz}$ $f_{x(x^2-3y^2)}, f_{z(x^2-y^2)}, f_{y(3x^2-y^2)}$

- **Nombre quantique magnétique de spin  $s, m_s$  :** Les nombres quantiques dits " intrinsèques " exprime un état quantique unique d'un électron dans un atome (case quantique pour être plus précis), on trouve aussi qu'il s'égne le moment angulaire intrinsèque des particules, essentiel en mécanique quantique.

#### Expérience de Stern et Gerlach :

a montré qu'en mécanique quantique, on ne peut pas utiliser uniquement le moment angulaire  $L$ , opérateur vectoriel qui possède trois composantes, correspondant chacune aux différentes dimensions de l'espace.

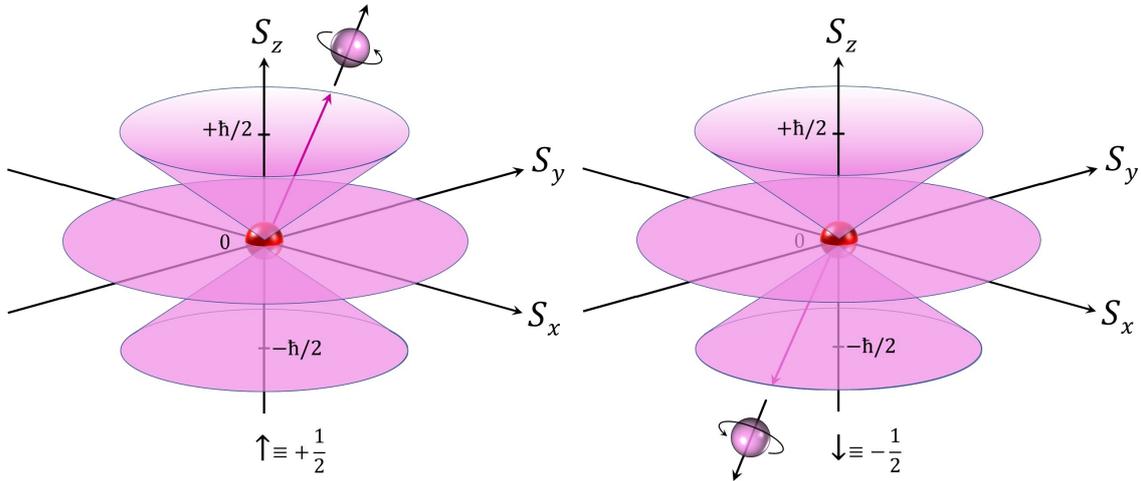


Pour l'expliquer cette expérience, on doit distinguer le moment angulaire ( cinétique - orbitale ) propre à la rotation de l'électron autour du noyau. et le moment angulaire ou cinétique intrinsèque ou spin  $s$  (du verbe to spin qui signifie tourner sur sois) pour la rotation de la particule sur elle-même. ce nombre quantique peut prendre que deux valeurs.

$s = +1/2$  désigne un spin up, ou une flèche pointée vers le haut  $\uparrow$

$s = -1/2$  désigne un spin down, ou une flèche pointée vers le bas  $\downarrow$

Cela veut dire, que si on applique un champ magnétique à l'électron et qu'on le considère comme un dipôle, il va se placer soit parallèlement au champ, position la plus stable ( $s = +1/2$ ), ou antiparallèle au champ, position la moins stable ( $s = -1/2$ ). Ces positions correspondent à deux niveaux énergétiques.



**Figure 1.19** – Modèle vectoriel du nombre quantique magnétique de spin up (à gauche) et down (à droite).

## 1.4 Présentation des orbitales atomique :

La solution de l'équation de **Schrödinger** présente sous forme d'une autre equation (la fonction d'onde  $\Psi$ ) cette dernière qui dépend des nombres quantiques, va nous aider à trouver la forme des orbitales atomiques (description)

- **Orbitale S (sharp)** : Pour cet orbitale nous allons prendre des cas simple  $n = \{1, 2, 3\}$  pour,  $\ell = 0$  et  $m = 0$  qui correspond a la fonction  $\Psi_{n,0,0}$ . Nous avons vue que la fonction d'onde est repartie en deux partie partie radiale  $R_{n,\ell}(r)$  (définis la taille de l'orbitale) et partie angulaire  $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$  (définis la forme de l'orbitale).

$$\Psi_{(n,\ell,m)} = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \iff \Psi_{(n,0,0)} = R_{n,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \phi)$$

Donc :

$$\Psi_{(1,0,0)} = R_{1,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \phi) = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \cdot e^{-\left(\frac{r}{a_0}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\Psi_{(2,0,0)} = R_{2,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\left(\frac{r}{2a_0}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\Psi_{(3,0,0)} = R_{3,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{1}{3a_0^3}} \cdot \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) \cdot e^{-\left(\frac{r}{3a_0}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

nous remarquons que les  $\Psi_{n,0,0}$  dépend que de  $r$  et elles ont la partie angulaire identique et constante  $= (1/4\pi)^{1/2}$  donc les orbitales de type **S** ont une forme sphérique. Pour justifier ces remarques on va les exprimer par la densité de probabilité  $|\Psi(r)|^2$  (c'est la notion de trouver la particule sur  $r$  ( $0 \leq r \leq \infty$ )), et d'utiliser la probabilité  $Pr_n(r)$  de trouver la particule dans un volume  $V$  autour de  $r$ .

$$Pr_n = |\Psi_{n,0,0}|^2 \cdot 4\pi r^2$$

D'où viens le  $4\pi r^2$  ? on sait que le volume d'une sphère  $\frac{4}{3}\pi r^3$  et  $\frac{\partial V}{\partial r} = 4\pi r^2$ .

**Remarque** : On peut trouver dans quelques ouvrages un simplification portée à ces équations :

$$\rho = \frac{r}{a_0} \quad (\text{avec } a_0 = 0.53 \text{ \AA} \text{ comme unité atomique})$$

On va écrire l'équation de probabilité sous la forme suivante :

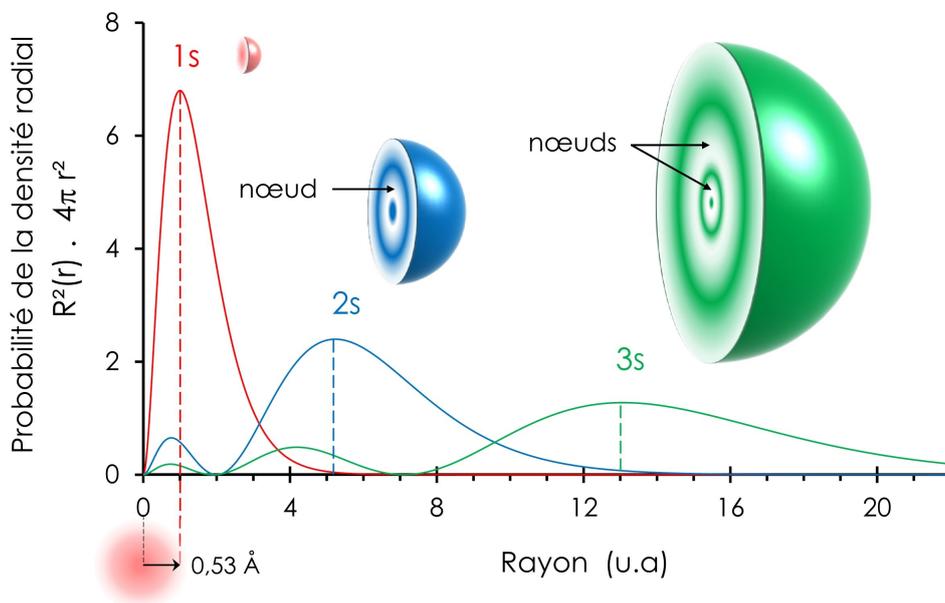
$$Pr_{ns} = |\Psi_{(n,0,0)}|^2 \cdot 4\pi r^2 = [R_{n,0}(r)]^2 \cdot [Y_{0,0}(\theta, \phi)]^2 \cdot 4\pi r^2$$

$$Pr_{1s} = |\Psi_{1,0,0}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \frac{4\rho^2}{a_0} \cdot e^{-\left(\frac{2\rho}{1}\right)}$$

$$Pr_{2s} = |\Psi_{2,0,0}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \frac{\rho^2}{8a_0} \cdot (2 - \rho)^2 \cdot e^{-\left(\frac{2\rho}{2}\right)}$$

$$Pr_{3s} = |\Psi_{3,0,0}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \frac{\rho^2}{4920,75 \cdot a_0} \cdot (27 - 18\rho + 2\rho^2)^2 \cdot e^{-\left(\frac{2\rho}{3}\right)}$$

nous allons tracer ces fonctions ce qui se résume à tracer juste la partie radial. sur le fait que le produit entre la partie angulaire et  $4\pi r^2$  va produire un  $r^2$  qui va s'ajouter à la partie radial, la fonction devient principalement en fonction de  $r$  (une fonction radial). Dans notre exemple, chaque fonction  $R_n$  présente l'orbitale **nS** (**n** : niveau).



**Remarque :**

1s	1 pic	$r = a_0$	identique par rapport le model de Bohr
2s	2 pics	$r = 5 a_0$	$4 a_0$ dans le model de Bohr
3s	3 pics	$r = 13 a_0$	$9 a_0$ dans le model de Bohr

On prend le cas de **1s**, la distance qui exprime une probabilité importante vau $x a_0 = 0.53 \text{ \AA}$  (c'est l'endroit le plus probable de trouver l'électron). Mais la distance moyenne  $\langle r \rangle$  est donnée par l'expression suivante.

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} r \cdot Pr(r) \cdot dr = \frac{3}{2} a_0 = 0,79 \text{ \AA}$$

Distance moyenne à l'équilibre (force d'attraction égale à force centrifuge).

**Remarque :** De part sa signification physique, la densité de probabilité impose des propriétés suivantes à la fonction d'onde.

- Etre de carré sommable, ne doit pas tendre vers l'infini dans son domaine de définition.
- Etre continue dans son domaine de définition, ne prendre qu'une seule valeur en un point.
- La dérivée première doit être continue dans son domaine de définition.
- la fonction doit être normalisée. Ceci signifie que la fonction décrit un objet qui existe quelque part dans son domaine de définition.

$$Pr(r, \vartheta, \varphi) = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{n,\ell,m}|^2 r^2 \cdot \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi = 1$$

- **Orbitale P (Principal)** : Les orbitales **p** sont caractérisées par un nombre quantique secondaire (azimutale)  $\ell = 1$  et  $m_\ell = \{-1, 0, +1\}$  valable pour les niveau supérieur à un ( $n > 1$ ). on prend l'exemple de l'orbitale p du deuxième niveau.

$$\Psi_{(2,1,0)} = R_{2,1}(r) \cdot Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \cdot \rho e^{-\left(\frac{\rho}{2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta.$$

$Y_{1,0}(\vartheta, \varphi)$  est indépendant de  $\varphi$ , donc on a une symétrie par rapport à l'axe  $z$ .

$Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) = 0$  si  $\vartheta = 90^\circ$  donc  $\Psi_{2,1,0} = 0$  sur le plan  $z$  ce dernier sera appelé plan nodal (plan où la densité de probabilité de présence de l'électron est nulle).

Si  $m = -1$  on a une symétrie par rapport à l'axe  $x$ , donc l'orbitale est appelé  $p(x)$  ou  $p_x$ .

$$\Psi_{(2,1,-1)} = R_{2,1}(r) \cdot Y_{1,-1}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \cdot \rho e^{-\left(\frac{\rho}{2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\vartheta \cos\varphi.$$

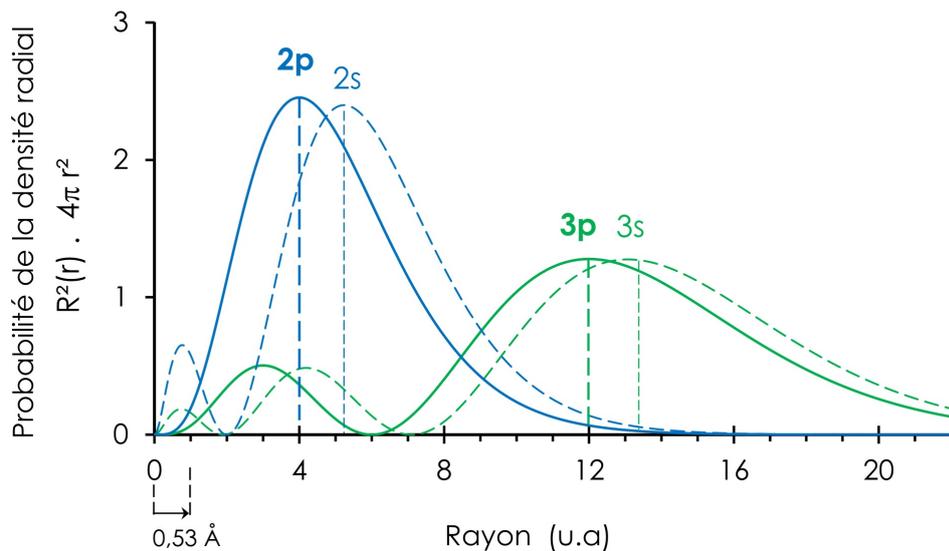
Si  $m = +1$  on a une symétrie par rapport à l'axe  $y$ , donc c'est l'orbitale  $p(y)$  ou  $p_y$ .

$$\Psi_{(2,1,+1)} = R_{2,1}(r) \cdot Y_{1,+1}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \cdot \rho e^{-\left(\frac{\rho}{2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\vartheta \sin\varphi.$$

Nous allons faire la même simplification d'équation afin d'avoir une information sur la taille de cette orbitale (avec  $\rho = r/a_0$   $a_0 = 1 \text{ u.a}$  comme unité atomique, sachant que  $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ ), en traçant la courbe de probabilité d'une densité radial  $(R_n)^2 4\pi r^2 = fct(r)$ .

$$Pr_{2p} = |\Psi_{2,1,0}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \frac{\rho^4}{8a_0} \cdot e^{-\left(\frac{2\rho}{2}\right)} \cdot \cos^2\vartheta$$

$$Pr_{3p} = |\Psi_{3,1,0}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \frac{\rho^2}{820, 12 \cdot a_0} (6\rho - \rho^2)^2 \cdot e^{-\left(\frac{2\rho}{3}\right)} \cos^2\vartheta$$



#### Remarque :

Concernant la taille de l'orbitale ( le rayon pour être précis ) nous remarquons sur les courbes que la distance la plus probable de trouver l'électron sur l'orbitale **s** ou **p** est à peu près identique ( $4 a_0$  pour le **2p** et  $5 a_0$  pour le **2s**) et ( $12 a_0$  pour le **3p** et  $13 a_0$  pour le **3s**).

Concernant la forme géométrique de l'orbitale, nous allons traiter la partie angulaire de la fonction d'onde en l'occurrence  $Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$ . pour mieux visualiser cette dernière c'est à travers une courbe polaire. Le rayon unitaire (à  $\cos 0^\circ$ ) est dessiné et à partir du centre, plusieurs autres rayons sont dessinés sous différents angles ( de  $0^\circ$  à  $360^\circ$ ).

on prend le cas le plus simple celui de l'orbitale  $2p$  de l'axe  $z$ . sa fonction angulaire est simple  $Y_{(1,0)} = \cos \vartheta$  ( dans ce cas  $\cos \vartheta$  présente la distance qui sépare noyau de l'électron ).

$\vartheta$	0	30	60	90	..	120	170	210	...	300	360
$\cos \vartheta$	1	0.866	0.500	0.0	..	-0.50	-0.984	-0.866	...	0.50	1

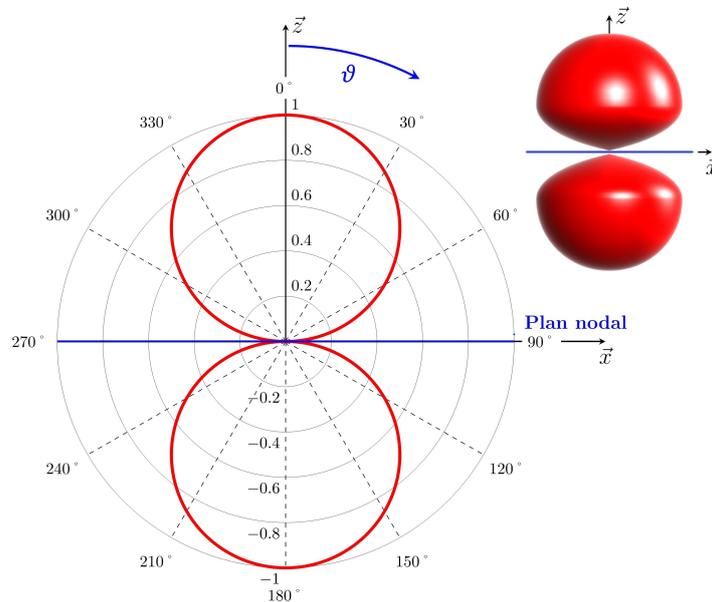


Figure 1.20 – graphiques en coordonnées polaires ou sphériques de l'orbitale  $p$ .

Nous remarquons que la forme de l'orbitale  $p$  constitué de deux lobes symétrique séparé par un plan nodal. celle du haut (au-dessus le plan nodal) avec des valeurs positives, et celle du bas avec des valeur négatif, et par conséquent le signe de la fonction d'onde est due au signe la partie angulaire.

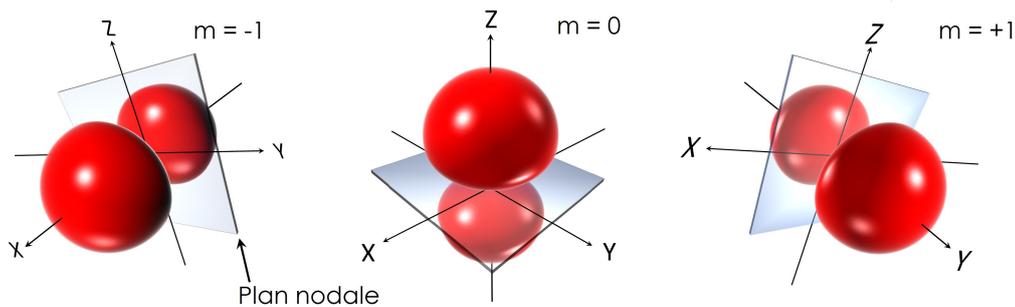
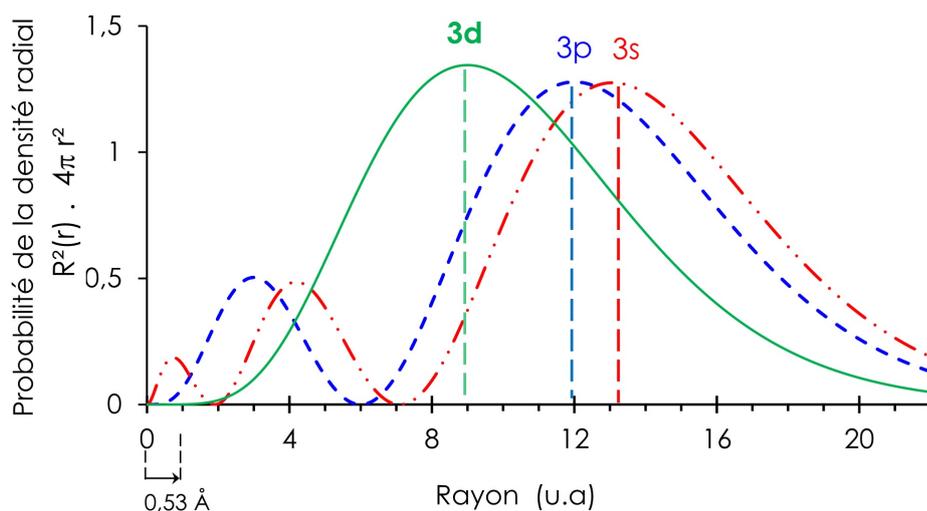


Figure 1.21 – Présentation tridimensionnelle des orbitales  $p$ .

- **Orbitale d (diffuse) :** Les orbitales  $d$  sont caractérisées par un nombre quantique secondaire (azimutale)  $\ell = 2$  et  $m_\ell = \{-2, -1, 0, +1, +2\}$  valable pour les niveau supérieur à deux ( $n < 2$ ). on prend l'exemple de l'orbitale  $3d_{z^2}$  pour tracer la courbe de probabilité radial afin de déduire la taille.

$$Pr_{3d} = |\Psi_{3,2,0}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \left[ \overbrace{\frac{4}{81\sqrt{30}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \rho^2 \cdot e^{-\left(\frac{\rho}{3}\right)}}^{R_{(3,2)}} \right]^2 \cdot \left( \overbrace{\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cdot 3 \cos^2 \vartheta - 1}^{Y_{(2,0)}} \right)^2 \cdot 4\pi r^2$$



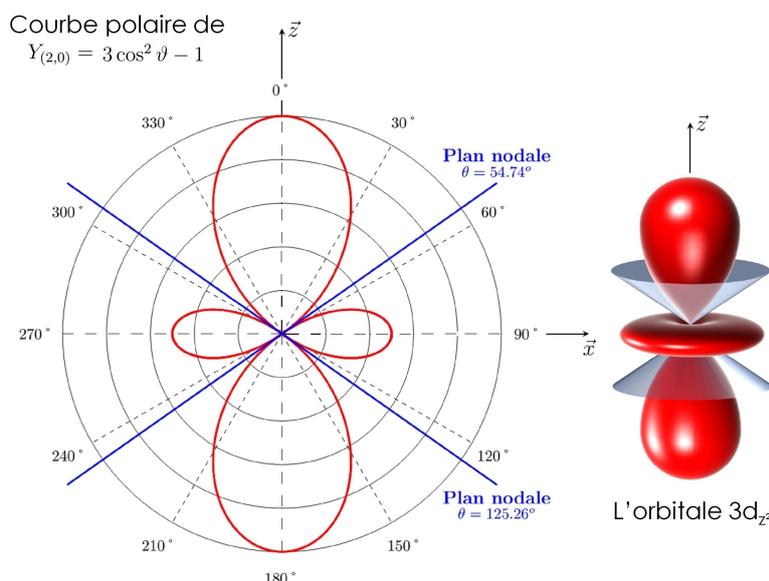
Nous remarquons sur la courbe suivante que sur le niveau trois, le rayon de l'orbitale s est supérieur à celui de p, et ce dernier est supérieur à celui de l'orbitale d ( $13 a_0 > 12 a_0 > 9 a_0$ ).

Pour la forme géométrique, nous utilisons la courbe polaire au coordonné sphérique de la partie angulaire ( $Y_{(2,0)}$ ) de la fonction d'onde (NB : juste avec la variation de l'angle  $\vartheta$ ).

$$Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) = P_{\ell,m}(\vartheta) F_m(\varphi)$$

$$F_0(\varphi) = \sqrt{2} \quad F_m(\varphi) = \sqrt{2} \cos(m\varphi) \quad F_{-m}(\varphi) = \sqrt{2} \sin(m\varphi)$$

$$P_{2,0}(\vartheta) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad P_{2,\pm 1}(\vartheta) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} (\cos \vartheta \cdot \sin \vartheta) \quad P_{2,\pm 2}(\vartheta) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} (\sin^2 \vartheta)$$



**Figure 1.22** – graphiques en coordonnées polaires ou sphériques de l'orbitale  $3d_{z^2}$ .

La forme géométrique de l'orbitale  $3d_{z^2}$  que occupe l'axe z est bien spécifique, deux lobes ovales centrés par un anneau, les deux parties sont séparées par deux plans nodaux d'une forme conique, avec un angle au sommet de  $2 \times 54.74^\circ$ .

nous allons prendre un autre exemple et une autre équation, il s'agit de l'orbitale  $3d_{xz}$ . comme l'exemple précédent, on utilise la partie angulaire sans qu'on prenne en considération la partie imaginaire.

$$Pr_{3d} = |\Psi_{3,2,1}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \left[ \frac{4}{81\sqrt{30}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \rho^2 \cdot e^{-\left(\frac{\rho}{3}\right)} \right]^2 \cdot \left( \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi \right)^2 \cdot 4\pi r^2$$

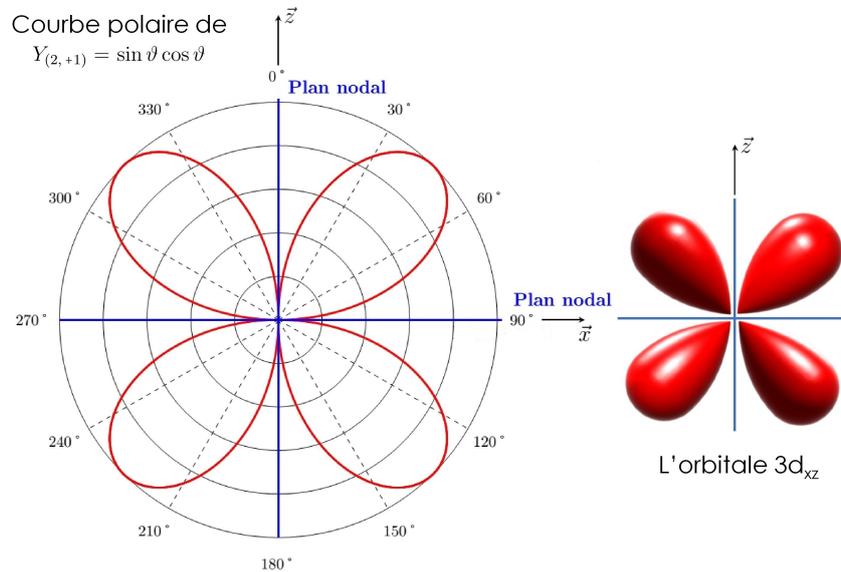


Figure 1.23 – graphiques en coordonnées polaires ou sphériques de l'orbitale  $3d_{xz}$ .

Contrairement à l'orbitale **s** ou les orbitales **p** qui se ressemblent (sphérique ou deux lobes ovale), les orbitales atomique de type d ont tous leur propre symétrie dictée par l'équation angulaire qui change en fonction du nombre quantique azimutale et magnétique.

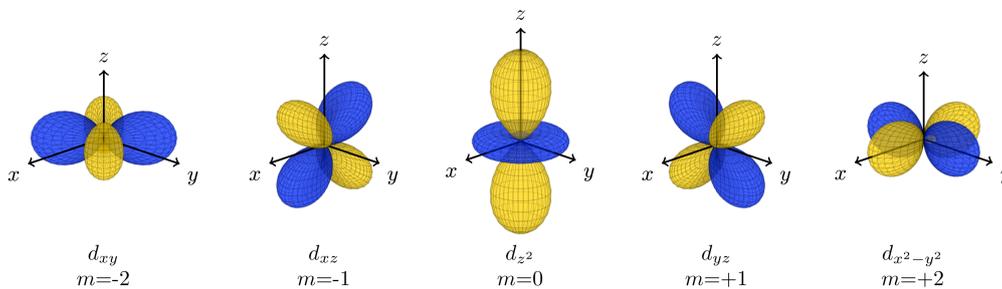
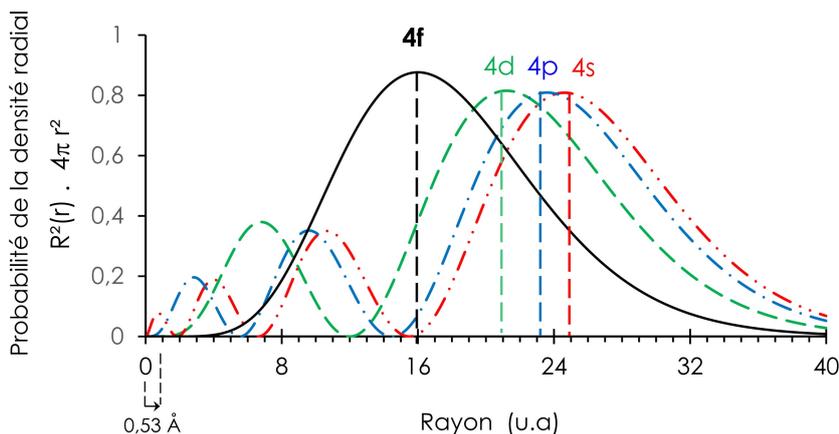


Figure 1.24 – Présentation tridimensionnelle des orbitales *d*.

- **Orbitale f (diffuse)** : Les orbitales **f** sont caractérisées par un nombre quantique secondaire (azimutale)  $\ell = 3$  et  $m_\ell = \{-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3\}$  valable pour les niveau supérieur à trois ( $n < 3$ ). on prend l'un des orbitales, on trace la courbe de probabilité radial afin de déduire la taille de cet orbitale.



Nous remarquons sur cette courbe que sur le niveau quatre ( $n=4$ ), le rayon de l'orbitale  $f$  est le plus petit entre les quatre ( $s (25 a_0) > p (23 a_0) > d (21 a_0) > f (16 a_0)$ ). Pour la forme géométrique, nous utilisons la courbe polaire au coordonnées sphériques de la fonction angulaire ( $P_{3,m}(\vartheta)$ ) une partie de la fonction d'onde (NB : juste avec la variation de l'angle  $\vartheta$ ).

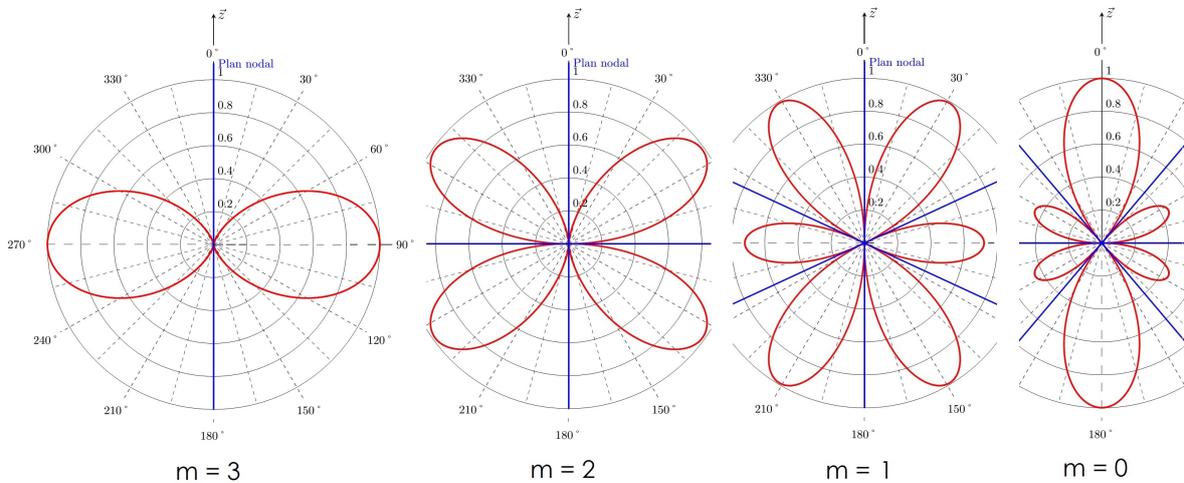


Figure 1.25 – graphiques en coordonnées polaires ou sphériques de l'orbitale  $f$ .

nous remarquons une nette différence entre les orbitales  $f$  pour voir d'avantage cette différence il faut passer à une présentation tridimensionnelle de la fonction angulaire  $V_{3,m}(\vartheta, \varphi)$  en fonction des deux angles.

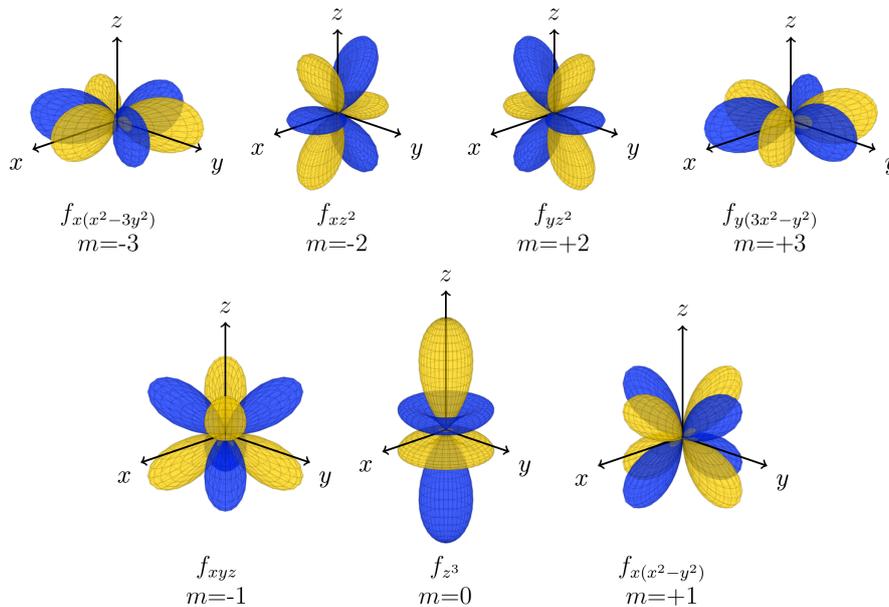


Figure 1.26 – Présentation tridimensionnelle des orbitales  $f$ .

## 1.5 Remplissage des orbitales atomique :

les électrons vont se placer autour du noyau en respectant quelque règles dites de stabilité.

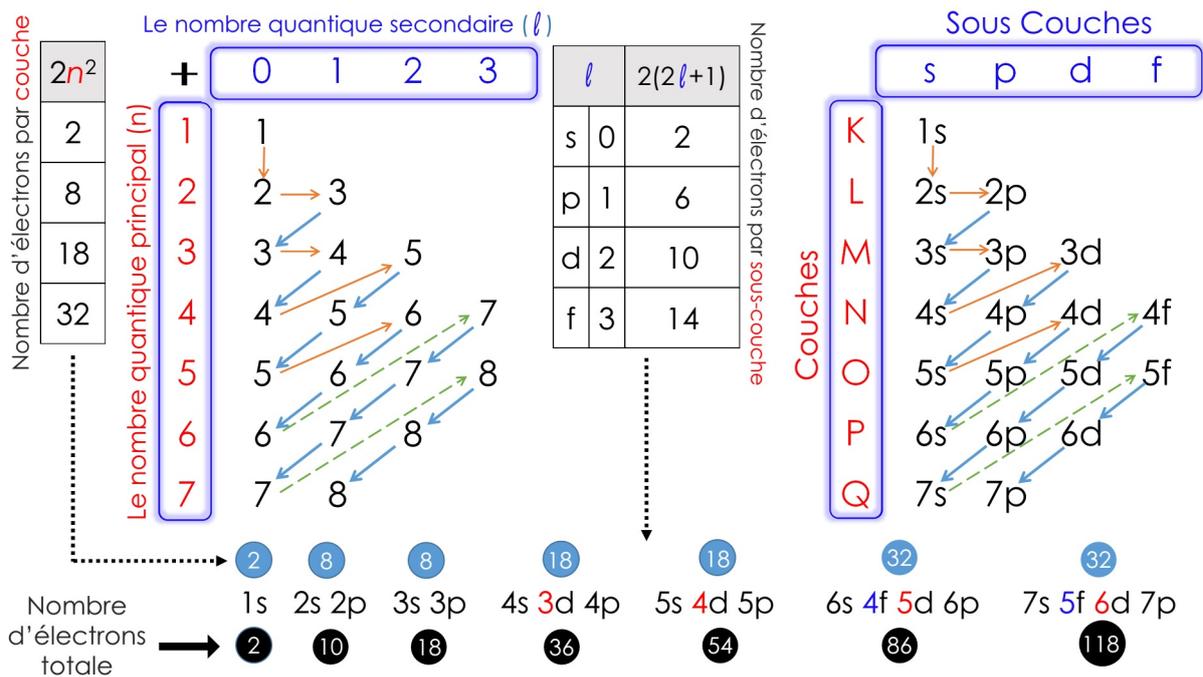
### 1.5.1 La règle de Klechkowski :

établi par **Vsevolod Klechkovski** un chimiste russe, on la trouve également appelée règle de **Madelung**, (du nom Erwin Madelung un physicien allemand), c'est une méthode empirique permettant de prédire avec une assez bonne précision l'ordre de remplissage des électrons dans les sous-couches des atomes électriquement neutres (l'état fondamental). Avec la règle de **Hund** et le

principe d'exclusion de **Pauli**, elle constitue l'un des outils de base permettant de prévoir le remplissage des orbitales atomiques.

- **Principe d'exclusion de Pauli** : dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir les mêmes nombres quantiques (ou le même état quantique), sachant que ces nombres sont comme des coordonnées de l'électron dans la matière.
- **Règle de Hund** : Les électrons occupent un maximum d'orbitales définies par le nombre quantique azimutal  $l$  avant de les compléter par un deuxième électron de spin opposé.
- **La règle de Klechkowski** : Les niveaux d'énergie sont remplis par ordre d'énergie croissante.
  - Cette énergie est une fonction croissante de la somme  $(n + l)$ .
  - Si deux orbitales atomiques présentent la même somme  $(n + l)$ , c'est l'orbitale atomique possédant la plus petite valeur de  $n$  qui présente l'énergie la plus faible.

La règle de **Klechkowsky** peut être illustrée par un schéma qui permet de retrouver rapidement et sans risque d'erreur l'ordre de remplissage.



l'ordre de remplissage :  $1s / 2s 2p / 3s 3p / 4s 3d 4p / 5s 4d 5p / 6s 4f 5d 6p / 7s 5f 6d 7p$ .

- On observe un croisement des niveaux à partir du troisième puisque l'orbitale  $4s$  ( $n + l = 4$ ) se remplit avant l'orbitale  $3d$  ( $n + l = 5$ ). y a d'autre cas tel que en  $5s$  et  $4d$  ou le  $6s$  et  $4f$  ... ext.
- On observe aussi que les sous couches **s** et **p** se trouvent toujours sur le même niveau, tandis que la **d** se trouve à  $n - 1$  par rapport **s** et **p**, et la sous couche **f** est à  $n - 2$ .

**exemple (1)** : soit les éléments suivant, à l'aide de la configuration électronique, Trouvez la période (ligne) et le groupe (famille) de chaque élément ?



${}_3Li$	$1s^2 / 2s^1$	$n = 2$ et groupe <b>1A</b> ou <b>IA</b>
${}_9F$	$1s^2 / 2s^2 2p^5$	$n = 2$ et groupe <b>7A</b> ou <b>VIIA</b>
${}_{22}Ti$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^2$	$n = 4$ et groupe <b>4B</b> ou <b>IVB</b>
${}_{30}Zn$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10}$	$n = 4$ et groupe <b>2B</b> ou <b>IIB</b>
${}_{35}Br$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10} 4p^5$	$n = 4$ et groupe <b>7A</b> ou <b>VIIA</b>
${}_{54}Xe$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2 4d^{10} 5p^6$	$n = 5$ et groupe <b>8A</b> ou <b>VIIIA</b>
${}_{61}Pm$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 / 6s^2 4f^5$	$n = 6$ Lacthinide

afin de trouver facilement le groupe et la période de chaque élément y'a des règles à suivre :

nous allons prendre le cas de l'élément  ${}_Z^A W : 1s^2 \dots / x s^\alpha x p^\beta$  pour la période (ou la ligne) il suffit de trouver le  $n_{max}$  (dans notre cas =  $x$ ) alors l'élément se trouve sur la période  $x$ . Pour le groupe, il se divise en deux partie, d'une grande lettre majuscule A ou B, et un petit chiffre comme indice, pour ce dernier il suffit de calculer la

somme  $\alpha + \beta$  (c'est le nombre d'électrons qui se trouvent sur  $n_{max}$ , on les appelle les électrons de valence, et pour la lettre, il faut juste voir la dernière lettre écrite (la dernière sous couche dans la configuration électronique) si c'est **s** ou **p** donc c'est le groupe **A**, si c'est **d** alors c'est le groupe **B**). le schémas suivant nous résume tous les cas possible :

$\overset{A}{Z}Y : 1s^2 \dots / \underline{xs}^\alpha$   $\alpha$  **A**  
 la dernière sous couche c'est **s** donc groupe **A**  
 Nous avons  $\alpha$  électrons de valence

$\overset{A}{Z}W : 1s^2 \dots / \underline{xs}^\alpha \underline{xp}^\beta$   $(\alpha + \beta)$  **A**  
 la dernière sous couche c'est **p** donc groupe **A**  
 Nous avons :  $(\alpha + \beta)$  électrons de valence

$\overset{A}{Z}M : 1s^2 \dots / \underline{xs}^\alpha (x-1)d^\theta$   $(\alpha + \theta) \leq 8$   $11 \leq (\alpha + \theta) \leq 12$   
 Ça se termine avec la sous couche **d** donc c'est : **B**  $(\alpha + \theta)$  **B**  $8$  **B**  $\alpha$  **B**  
 Nous avons  $(\alpha + \theta)$  électrons, mais si :  $8 \leq (\alpha + \theta) \leq 10$

Dans le cas de:  
 $\overset{A}{Z}R : 1s^2 \dots / \underline{xs}^\alpha (x-1)d^\theta \underline{xp}^\beta$   $(\alpha + \beta)$  **A**  
 Nous avons :  
 $(\alpha + \beta)$  électrons qui se trouvent sur à  $n_{max} = x$

Dans le cas de:  
 $\overset{A}{Z}G : 1s^2 \dots / \underline{xs}^\alpha (x-2)f^\omega$  La dernière sous couche c'est **f** donc ni **A** ni **B** alors :  
 Si  $(x-2) = 4$  c'est le groupe **Lanthanides (La : Lanthane)**.  
 Si  $(x-2) = 5$  c'est le groupe **Actinides (Ac : Actinium)**.

Dans le cas de:  
 $\overset{A}{Z}T : 1s^2 \dots / \underline{xs}^\alpha (x-2)f^\omega (x-1)d^\theta \underline{xp}^\beta$   $(\alpha + \beta)$  **A**  
 Nous avons :  
 $(\alpha + \beta)$  électrons qui se trouvent sur à  $n_{max} = x$

**exemple (2)** : concernant la Règle de **HUND** (du spin maximal), on ajoute que pour des orbitales dégénérées (qui ont la même valeur énergétique), l'état de stabilité maximal est obtenu lorsque les électrons occupent le maximum de cases quantiques, et leur spin étant parallèles, nous allons prendre quelque exemples :

la sous couche p avec 3 électrons ( $p^3$ )

↑↓	↑		faux
↑	↓	↓	faux
↑	↑	↑	<b>JUSTE</b>
↓	↓	↓	juste

la sous couche p avec 4 électrons ( $p^4$ )

↑↓	↑	↑	<b>JUSTE</b>
↑	↑↓	↑	juste
↑↑	↑	↑	faux
↑	↓↓	↑	faux

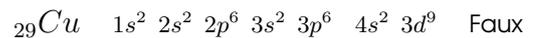
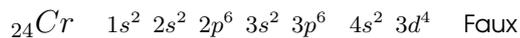
la sous couche d avec 4 électrons ( $d^4$ )

↑	↑		↓	↓	faux
↑↓	↓	↓			faux
↑	↑	↑		↑	juste
↓	↓	↓	↓		juste
↑	↑	↓	↓		faux
↑	↑	↑	↑		<b>JUSTE</b>

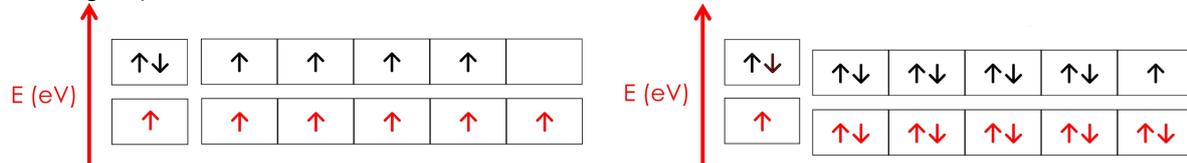
**Remarque** : Dans le remplissage des cases quantique, on doit respecter la règle de **Hund**, on doit remplir le maximum des cases avec des électrons du même spin, mais par convention on commence avec des spins positifs, en suite les compléter par d'autres électrons de spin opposé.

## 1.5.2 L'exception de La règle de Klechkowski :

il existe des éléments qui ne respectent pas la règle de Klechkowski nous allons prendre quelques exemples.

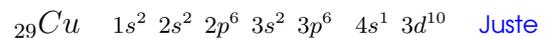
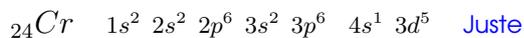


Pour comprendre l'exception nous présentons la couche de valence avec des cases quantiques, ainsi leur profil énergétique (eV) :



Pour le cas du Chrome, ses orbitales de couche de valence à l'état fondamental  $4s^2 3d^4$  ont le même niveau énergétique, si on prend en considération la règle de **Hund** on voit qu'il reste une case vide, alors pour plus de stabilité il faut remplir la dernière case  $p$  avec un électron qui appartient à l'orbitale  $s$ , La sous-couche demi-remplie  $3d^5$  possède une stabilité additionnelle que la  $3d^4$  en présence de "4s".

Pour le Cuivre, l'orbitale "d" remplie est plus stable qu'une  $d^9$ , donc si on prend la configuration électronique de cuivre (théorique) l'électron de la "4s" sera transféré sur la "3d" pour combler le vide de cette dernière, et par la suite avoir plus de stabilité. Donc les configurations les plus stables et les plus justes sont :



Les exceptions à la règle de remplissage des orbitales touchent certains métaux de transition ainsi que certains lanthanides et actinides. On observe alors un transfert entre leur sous-couche  $s$  (pour les métaux de transition) ou  $f$  (pour les lanthanides et actinides) au profit de leur sous-couche  $d$ . Ce qu'il faut retenir c'est que la possibilité de saturer une orbitale prend parfois le dessus sur la règle.

## 1.6 Classification périodique des éléments :

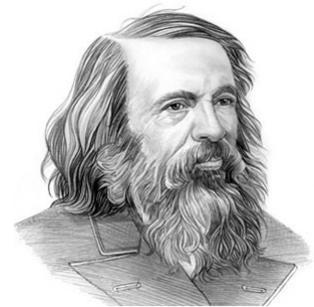
Rassembler et classer tous les éléments chimiques est l'œuvre du chimiste russe **Dmitri Mendeleïev**, il a eu l'idée d'utiliser la périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments.

En premier temps à 1869 la classification était basée sur la masse atomique croissante, pour les soixante éléments connus. Il remarqua que leur propriété revenait d'une façon périodique de ce fait les colonnes furent créées pour regrouper ces derniers, et il laisse certaines cases vides et prédit l'existence d'autres éléments inconnus à l'époque.

En 1910 avec la découverte de la charge du noyau par **Rutherford** et l'introduction du numéro atomique  $Z$ , la classification suit d'un autre critère, la classification des éléments chimiques, est ordonnée par numéro atomique croissant et organisée en fonction de leur configuration électronique, laquelle sous-tend leurs propriétés chimiques.

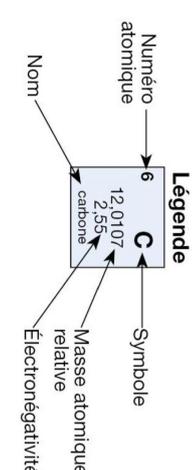
Donc le grand intérêt de la classification périodique est d'organiser les éléments chimiques de telle sorte que leurs propriétés physico-chimiques puissent être prédites par leur position dans le tableau. Ces propriétés (rayon, énergie d'ionisation ou électronégativité ...etc) évoluent différemment selon qu'on se déplace verticalement ou horizontalement dans le tableau (ou la table).

Le tableau périodique a connu de nombreux réajustements depuis lors jusqu'à prendre la forme que nous lui connaissons aujourd'hui. Il est devenu une référence universelle auquel peuvent être rapportés tous les types de comportements physiques et chimiques des éléments. Depuis la mise à jour de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) du 28 novembre 2016, sa forme standard comporte 118 éléments, allant de l'hydrogène  $Z=1$  à l'oganesson  $Z=118$ .



# Tableau périodique des éléments

Groupe		Légende																18/VIIIA																																																																																																			
1/IIA		2/IIA		3/IIIB			4/IVB		5/VB		6/VIB		7/VIIB		8		9		10		11/IB		12/IIIB		13/IIIA		14/IVA		15/VA		16/VIA		17/VIIA		18/VIIIA																																																																																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	* La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	** Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																												
1,00794 hydrogène	4,00260 hélium	6,941 lithium	9,01218 béryllium	10,811 bore	12,0107 carbone	14,0067 azote	15,9994 oxygène	18,99840 fluor	20,1797 néon	22,98977 sodium	24,305 magnésium	26,98154 aluminium	28,0855 silicium	30,97376 phosphore	32,065 soufre	35,453 chlore	39,948 argon	39,0983 potassium	40,078 calcium	44,9559 scandium	47,867 titane	50,9415 vanadium	51,9961 chrome	54,9380 manganèse	55,845 fer	58,9332 cobalt	58,6934 nickel	63,546 cuivre	65,409 zinc	69,723 gallium	72,64 germanium	74,9216 arsenic	78,96 sélénium	79,904 brome	83,798 krypton	85,4678 rubidium	87,62 strontium	88,9059 yttrium	91,224 zirconium	92,9064 niobium	95,94 molybdène	98 technétium	101,07 ruthénium	102,9055 rhodium	106,42 palladium	107,8682 argent	112,411 cadmium	114,818 indium	118,710 étain	121,760 antimoine	127,60 tellure	126,9045 iode	131,293 xénon	132,90545 césium	137,327 barium	* 138,9055 lanthane	138,9055 hafnium	140,9077 praseodyme	144,24 néodyme	145 prométhium	150,36 samarium	151,964 europium	157,25 gadolinium	158,9254 terbium	162,50 dysprosium	164,9303 holmium	167,259 erbium	168,9342 thulium	173,04 ytterbium	174,967 lutétium	178,49 thorium	180,9479 protactinium	183,84 tungstène	186,207 rhenium	190,23 osmium	192,217 iridium	195,084 platine	196,9666 or	200,59 mercure	204,383 thallium	207,2 plomb	208,9804 bismuth	209 polonium	210 astate	223,018 francium	226,0254 radium	** 227 actinium	228,0786 rutherfordium	261 dubnium	269 seaborgium	269 bohrium	269 hasseium	269 meitnerium	269 darmstadtium	269 roentgenium	269 copernicium	269 nihonium	269 flérovium	269 moscovium	269 livernorium	269 tennessine	269 oganesson															



La désignation des groupes par des chiffres de 1 à 18 a été recommandée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), mais reste encore peu utilisée. Dans ce manuel, nous utilisons la convention nord-américaine (IA – VIIIA et IB – VIIB), qui utilise la lettre A pour désigner les groupes des éléments représentatifs et la lettre B pour les éléments de transition.

Une période (une ligne) du tableau périodique. Elle se définit par le remplissage progressif des sous-couches électroniques, ça commence par la s et se termine par p. Les propriétés des éléments varient le long d'une période, mais peuvent être assez similaires et constituer des familles d'éléments chimiques complètes, notamment dans le bloc d (métaux de transition) et surtout dans le bloc f (lanthanides sur la 6e période et actinides sur la 7e période).

Un groupe du tableau périodique (une colonne ou famille) constitue souvent un ensemble d'éléments aux propriétés distinctes des groupes voisins, notamment aux extrémités gauche et droite du tableau périodique (c'est-à-dire dans les blocs s et p), où ils se sont vu attribuer des noms par exemple :

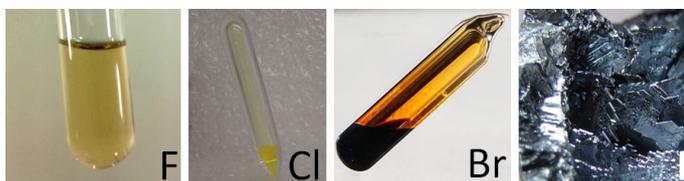
- **métaux alcalins** = colonne 1 (bloc s) excepté l'hydrogène : Il s'agit des métaux peu denses (mous à température ambiante) de couleur argentée, connus par leur bas point de fusion, formant des composés ioniques avec les halogènes, ils réagissent violemment avec l'eau pour donner des hydroxydes qui sont des bases fortes, on ne les trouve jamais sous forme élémentaire dans le milieu naturel.



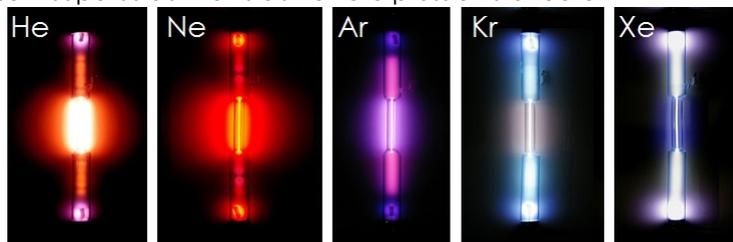
- **métaux alcalino-terreux** = colonne 2 (bloc s) : Un peu plus durs et plus denses que les métaux alcalins, forment également des composés ioniques avec les halogènes mais ne réagissent pas avec l'eau à température ambiante, seulement avec la vapeur d'eau pour former des hydroxydes très basiques.



- **pnictogènes** (terme peu utilisé) = colonne 15 (bloc p)
- **chalcogènes** (terme peu utilisé) = colonne 16 (bloc p)
- **halogènes** = colonne 17 (bloc p) : Hormis l'astate et le tennessé. Ils existent sous forme élémentaire diatomique et donnent des acides forts avec l'hydrogène. Ils forment des composés ioniques avec les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux. C'est le seul groupe du tableau dont l'état standard des éléments peut être gazeux (fluor, chlore), liquide (brome) ou solide (iode) aux conditions normales de température et de pression (TPN).



- **gaz nobles** = colonne 18 (bloc p) dont l'hélium qui appartient au bloc s : Hormis l'oganesson, les éléments du 18e groupe forment la famille des gaz nobles. Aux conditions normales de température et de pression, ce sont des gaz monoatomiques incolores et inodores quasiment non réactifs (inerte), dont les points de fusion et d'ébullition sont séparés de moins de 10 °C à pression standard.



### 1.6.1 Lois et propriétés physicochimique des éléments :

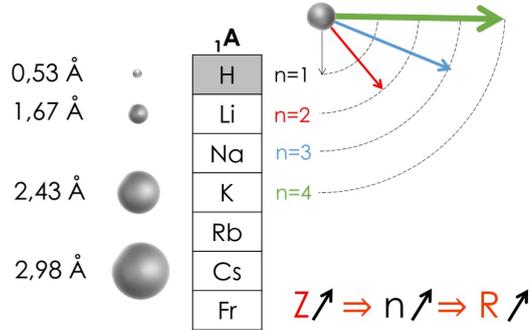
Les propriétés chimiques d'un élément dépendent essentiellement de la configuration électronique de la couche de valence, cette dernière étant la plus énergétique, et celle qui contient les électrons les plus réactifs. La classification périodique étant construite en regroupant les éléments présentant la même configuration électronique, il est donc logique de retrouver dans un même groupe (colonne) des éléments aux propriétés analogues. Mais ces propriétés varient au cours d'une période. Il est alors possible de prévoir certaines propriétés, ce sont des lois périodiques. L'utilisation du tableau périodique permet donc de déterminer divers paramètres d'un atome, servant à l'étude des réactions chimiques. Ces paramètres peuvent être regroupés selon l'aptitude des atomes à échanger ses électrons et la taille respective des éléments. Nous allons voir quelques paramètres caractéristiques propres à chaque atome en fonction de leur emplacement dans le tableau.

### 1.6.1.1 Rayon atomique :

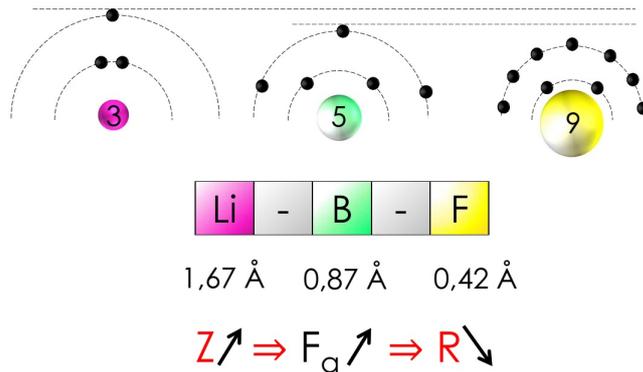
Nous considérerons les atomes comme des particules sphériques, leur taille sera donc leur rayon. Mais il est très important de savoir que lorsque deux atomes se lient (molécule diatomique), leurs couches électroniques externes s'interpénètrent (se recouvrent), et la distance internucléaire devient donc inférieure à la somme de leurs rayons. De ce fait on définit le rayon covalent d'un élément comme étant la moitié de la distance entre les noyaux de deux atomes dans une molécule du corps simple.

Expérimentalement le rayon est déterminé à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, c'est une mesure approximative car les nuages d'électrons se mélangent.

- Dans une colonne : Le rayon atomique augmente avec Z dans la même colonne, Ceci est dû à l'accroissement de la fonction radiale (l'augmentation du nombre quantique principal n).

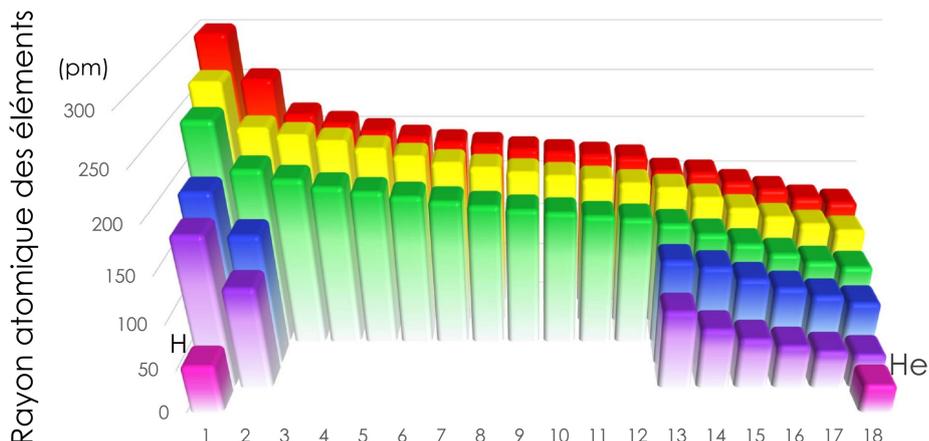


- Dans une ligne : pour le même nombre de couche, le rayon atomique diminue en traversant une période de gauche à droite, Cela vient du fait que l'augmentation systématique de la charge nucléaire (Z) en traversant la période, contracte les orbitales électroniques (causé par l'augmentation de la Force d'attraction ( $F_a$ ) entre noyau et électrons).



**Remarque :** Les ions n'ont pas la même taille que les atomes dont ils dérivent, les anions étant plus grands et les cations plus petits, mais ils suivent les mêmes tendances périodiques. Le départ d'un ou plusieurs électrons externes diminue l'effet d'écran exercé sur ceux qui restent, qui sont alors plus fortement attirés par le noyau. Un cation est donc moins volumineux que l'atome dont il est issu. L'effet inverse explique le plus grand volume des anions.

La figure suivante nous traduit la variation du rayon atomique dans le tableau périodique.



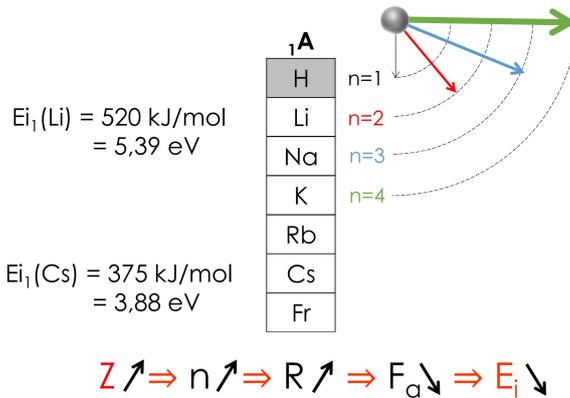
### 1.6.1.2 Energie d'ionisation :

Un ion résulte de la perte ou gain d'un ou de plusieurs électrons. Dans le premier cas, atome acquiert une charge positive et devient un cation. Dans le second cas, il acquiert une charge négative et devient un anion. Mais, habituellement, le terme ionisation est réservé au seul cas où une perte d'électrons transforme un atome en un ion positif. Pour enlever cet électron, une certaine énergie doit lui être fournie. Il faut en effet l'arracher à la force d'attraction qu'exerce le noyau. Cette quantité d'énergie est appelée énergie de première ionisation ( $E_i$ ).

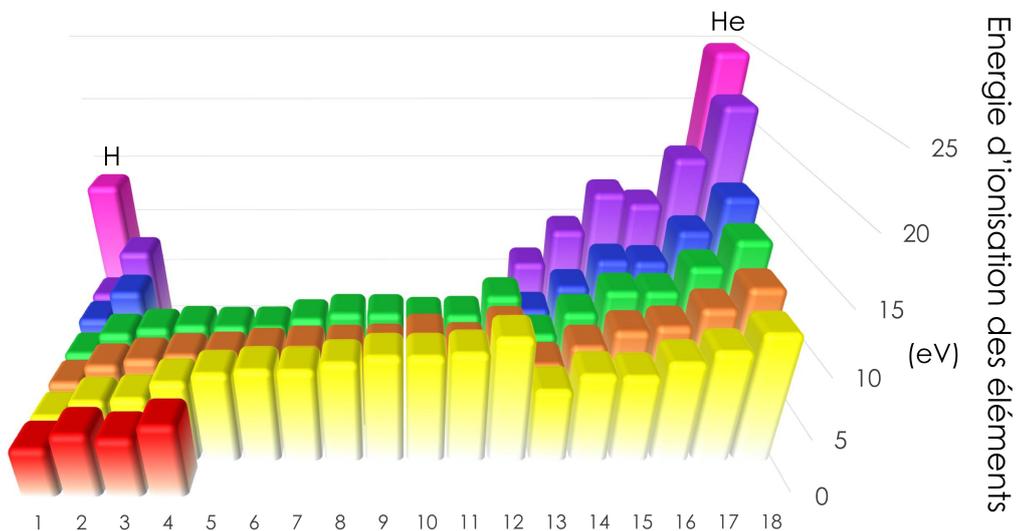
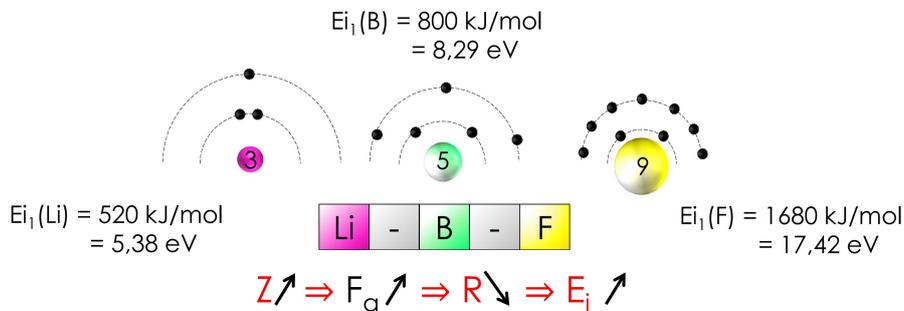
L'arrachement d'un électron à un atome nécessite une énergie égale à la différence  $\Delta E$  entre le niveau auquel il se trouve et le niveau  $n = \infty$  ( $\Delta E = E_i - E_\infty$ ). d'une façon générale l'énergie nécessaire à la première ionisation varie beaucoup selon les atomes.

- Dans une colonne : Plus haut est le niveau d'énergie d'un électron, plus petite est la distance entre ce niveau et le niveau  $n = \infty$ . Par la suite, l'électron est plus facile de l'arracher, on appelle ça effet de distance (plus la distance entre électrons (l'électrons qui est susceptible d'être arraché) et noyau est importante plus l'énergie de ionisation est faible) .

Cependant il faut fournir des énergies plus importantes pour provoquer le départ d'autres électrons qui appartiennent aux niveaux inférieurs.



- Dans une ligne : pour un nombre de couches égales, la distance noyau électrons diminue si on traverse une période de gauche à droite (la charge nucléaire ( $Z$ ) augmente, donc Force d'attraction ( $F_a$ ) entre noyau et électrons augmente), par conséquent il faut fournir beaucoup d'énergie pour arracher un électron on appelle ça effet de charge .

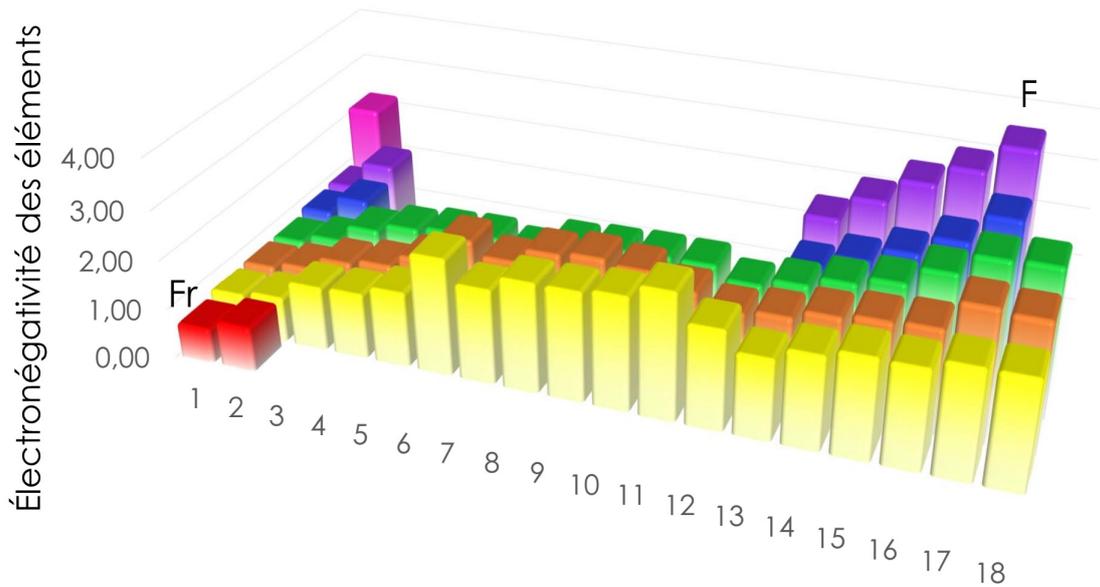


### 1.6.1.3 Électronégativité :

L'électronégativité  $\chi$  est une grandeur qui représente la capacité d'un atome à attirer les électrons d'une liaison dans une molécule. L'électronégativité intervient dans la formation des ions, mais aussi dans la compétition entre atomes liés. On utilisera donc une notion de polarité.

L'électronégativité est définie empiriquement, dans une échelle numérique arbitraire. Il en existe plusieurs dont les plus connues sont l'échelle de **Pauling** et l'échelle de **Mulliken**. La définition de **Pauling**, encore utilisée aujourd'hui comme référence, est basée sur la valeur expérimentale des énergies de liaison et est comprise entre 0,7 et 4,0.

L'électronégativité augmente avec Z dans une période avec quelques exceptions pour les éléments de transition. Elle diminue dans un groupe lorsque Z augmente. Les éléments se situant en bas à gauche du tableau sont dits électropositifs (métaux) et cèdent facilement des électrons de valence lors de la formation d'une liaison chimique ; tandis que les éléments se situant en haut à droite sont dits électronégatifs (non-métaux) et captent facilement des électrons de valence de leur partenaire lors de la formation d'une liaison chimique. L'élément le plus électronégatif est le fluor. Les éléments d'électronégativité intermédiaires, séparant les métaux des non-métaux, sont encore appelés semi-métaux.



**Remarque :** Le terme d'électropositivité est employé comme l'opposé de l'électronégativité. C'est-à-dire que plus un atome est électropositif, moins il est électronégatif, et vis versa. Néanmoins, ces deux termes renvoient au même concept d'électronégativité ce qui fait que les mots « électropositif » ou « électropositivité » sont d'une utilité très limitée. Un atome est dit électropositif quand il tend à perdre facilement un ou plusieurs électrons pour se transformer en cation. Par exemple, les métaux alcalins sont très électropositifs par rapport aux autres métaux.

# Exercices Corrigés

## Exercice 01 :

L'émission d'électrons extraits d'un métal par une radiation lumineuse. **Einstein** l'expliqua en 1905 en considérant que la lumière est constituée de photons. La longueur d'onde du seuil photoélectrique du lithium est  $\lambda_0 = 5200 \text{ \AA}$ .

- Le lithium émet-il des électrons lorsqu'il reçoit des radiations de longueurs d'onde supérieures, ou inférieures, à  $5200 \text{ \AA}$  ?
- Calculer le travail d'extraction  $W_{\text{ext}}$  pour ce métal, l'exprimer en eV.

### Solution :

- Le seuil photoélectrique correspond à la fréquence  $\nu_0$  (ou à la longueur d'onde  $\lambda_0$ ) de la radiation fournissant l'énergie  $E_0$  égale au travail d'extraction  $W_{\text{ext}}$  d'un électron :

#### Remarque :

- si l'énergie ( $E$ ) fournie par la radiation lumineuse est inférieure à l'énergie requise pour vaincre l'énergie de liaison entre l'électron et le cristal métallique (travail d'extraction  $W_{\text{ext}}$ ), soit  $E < W_{\text{ext}}$ , il ne se produit rien.
- si  $E > W_{\text{ext}}$ , il y a photoémission ;  $E$  est alors la somme de  $W_{\text{ext}}$  et de l'énergie cinétique de l'électron émis (conservation de l'énergie).

il très important de respecter l'homogénéité des unités, si l'énergie est en Joule ( $J$ ) la longueur d'onde doit être en mètre.

$$|\Delta E_{(J)}| = h\nu = h \cdot \frac{C}{\lambda} = \frac{19.88 \cdot 10^{-26}}{\lambda_{(m)}} \quad \text{et} \quad |\Delta E_{(eV)}| = \frac{12400}{\lambda_{(\text{\AA})}}$$

Il y a photo-émission sous l'effet de toute radiation lumineuse d'énergie  $E > E_0$ . Si cette radiation a pour longueur d'onde  $\lambda$  :  $E = h\nu = h \cdot (C_0/\lambda)$  L'effet photoélectrique est observé si :

$$h \cdot \frac{C_0}{\lambda} > h \cdot \frac{C_0}{\lambda_0} \quad \text{soit pour le Lithium} \quad \lambda < \lambda_0 \iff \lambda < 5200 \text{ \AA}$$

- Avec une application numérique :  $\lambda_0 = 5200 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$W_{\text{ext}}(J) = |\Delta E_{(J)}| = h\nu = h \cdot \frac{C}{\lambda} = \frac{19.88 \cdot 10^{-26}}{5200 \cdot 10^{-10}} = 3.82 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

et pour passer à eV :

$$W_{\text{ext}}(\text{eV}) = |\Delta E_{(eV)}| = \frac{W_{\text{ext}}(J)}{1.602 \cdot 10^{-19}} = 2.39 \text{ eV}$$

ou :

$$W_{\text{ext}}(\text{eV}) = \frac{12400}{5200} = 2.39 \text{ eV}$$

## Exercice 02 :

- Calculer la fréquence du rayonnement qui accompagne la transition de l'électron d'un atome d'hydrogène de l'état excité  $n = 6$  à l'état  $n = 2$ . À quelle série du spectre d'émission de l'atome appartient ce rayonnement ? L'atome est-il alors revenu dans son état fondamental ?
- Calculer le nombre d'onde et la longueur d'onde de la radiation provoquant l'ionisation de l'hydrogène initialement à l'état fondamental. Sachant que l'énergie d'ionisation  $E_i$  d'un atome est l'énergie minimale requise pour extraire un électron d'un atome dans son état fondamental, en déduire l'énergie d'ionisation de l'hydrogène et l'exprimer en eV.

### Solution :

- Le nombre d'onde  $\sigma$  ou  $\bar{\nu}$  du rayonnement émis lors d'une transition électronique  $n \rightarrow p$  de l'atome d'hydrogène est obtenu par application de la formule de **Balmer**. Le nombre d'onde  $\sigma$ , la longueur d'onde  $\lambda$ , et la fréquence  $\nu$  sont reliés par :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C_0} = R_H \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$
$$\nu = \sigma \cdot C_0 = R_H \cdot C_0 \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

avec une application numérique :

$$\nu = 1.1 \cdot 10^7 \times 3 \cdot 10^8 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right) = 7.33 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Cette raie appartient à la série de **Balmer** (p = 2). Après la transition, l'atome n'est pas à son état fondamental, car le niveau d'énergie final n'est pas 1.

### Exercice 03 :

Un ion hydrogénoïde est un cation de numéro atomique Z, qui ne possède qu'un seul électron, comme He<sup>+</sup> ; Li<sup>2+</sup> ; Be<sup>3+</sup>, ..ext. L'expérience a montré que la formule de **Balmer** peut être généralisée aux hydrogénoïdes, la constante de **Rydberg** R<sub>H</sub> étant remplacée par le produit R · Z<sup>2</sup>, où R est une nouvelle constante. Le spectre d'émission de l'ion He<sup>+</sup> présente, entre autres, une série de raies de nombres d'onde 329 170 ; 390 120 ; 411 460 et 421 330 cm<sup>-1</sup>.

- Montrer que la formule de **Balmer** généralisée est vérifiée.
- Calculer R.

### Solution :

- Nous allons travailler avec la relation de **Balmer** :

$$\text{Pour l'hydrogène } \frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ et pour hydrogénoïde } \frac{1}{\lambda'} = Z^2 R_H \cdot \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

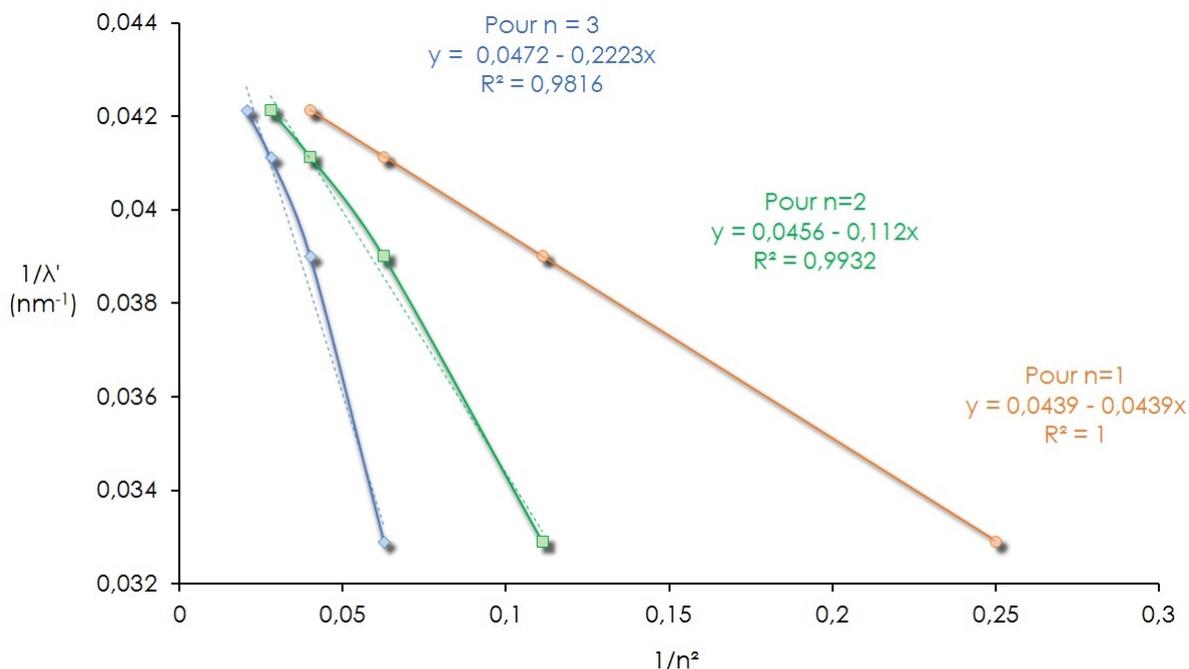
Pour une même série de raies, p est constant et n varie (n = p + 1 ; p + 2, p + 3 ... ext). donc nous avons une variation linéairement en fonction de 1/n<sup>2</sup> ce qui nous donne la relation suivante :

$$\frac{1}{\lambda'} = \frac{Z^2 R_H}{p^2} - \frac{Z^2 R_H}{n^2} = A - \frac{B}{n^2} \quad \text{A et B deux constantes}$$

Pour vérifier la relation de **Balmer**, il faut trouver à quelle valeur de p correspond la série de raies donnée dans le texte. On portera donc pour la fonction 1/λ' = f(1/n<sup>2</sup>) après avoir calculé, pour chaque valeur possible de p (1, 2, 3 ...), les valeurs de 1/n<sup>2</sup> correspondantes. L'obtention d'une droite de pente négative (B), telle que le rapport : B/A = p<sup>2</sup>.

Calculs de 1/n<sup>2</sup> pour p = 1 et p = 2 et représentations graphiques :

1/λ' (cm <sup>-1</sup> )	n (pour p=1)	1/n <sup>2</sup>	n (pour p=2)	1/n <sup>2</sup>
329 170	2	0.2500	3	0.1111
390 120	3	0.1111	4	0.0625
411 460	4	0.0625	5	0.04
421 330	5	0.0400	6	0.0278



D'après le graphe on remarque que pour  $n = 1$  on obtient une droite, contrairement à  $n = 2$  ou  $3$ , pour la courbe orange celle de  $n=1$  le coefficient de regression vaut 1 ce qui nous donne  $A = 0.0439$  (ordonnée a l'origine) et  $B = -0.0439$  (la pente) donc le rapport  $B/A = 1$ , alors  $p = 1$ . donc pour cette serie des rais, leur transitions électronique on le premier niveau comme fin de cours (niveau final) et par conséquence on es devant la série de **Lyman**

b) Calcule de constante de **Rhydberg** ( $R_H$ ) :

$$A = \frac{Z^2 \cdot R_H}{p^2} \implies R_H = \frac{A \cdot 1^2}{Z^2} = \frac{A}{4} = \frac{0.0439}{4} = 0.010975 \text{ nm}^{-1} = 1.0975 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

### Exercice 04 :

- Un photon est associé à l'onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$ . Exprimer l'énergie  $E$  de ce photon en fonction de  $\lambda$ , de la constante de **Planck**  $h$  et de la célérité de la lumière  $C$ .
- Calculer l'énergie d'un photon associé à un rayonnement infrarouge de longueur d'onde  $\lambda = 0,1 \text{ mm}$ .
- Au niveau  $n$ , l'énergie propre de l'atome d'hydrogène est  $E = -13.6/n^2$  (eV). À quelle série du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène appartient la raie correspondant à la transition  $3 \rightarrow 2$ , et Calculer la longueur d'onde correspondant à cette transition.

### Solution :

a)

$$E = |\Delta E_{f-i}| = h \cdot \frac{C}{\lambda}$$

Cette relation, qui doit être mémorisée, peut néanmoins être retrouvée par l'analyse dimensionnelle. L'unité de la constante de Planck :

$$h \cdot \frac{C}{\lambda} = J \cdot s \cdot \frac{m \cdot s^{-1}}{m} = J$$

b) L'énergie du photon est calculée à l'aide de la relation de la question précédente :

$$E = h \cdot \frac{C}{\lambda} = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ (J.s)} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ (m/s)}}{10^{-4} \text{ (m)}} = 1.99 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

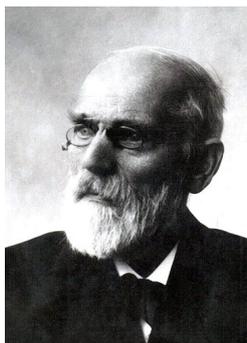
Cette énergie peut également être convertie en électron-volt (eV), unité plus appropriée à l'ordre de grandeur du résultat obtenu. La valeur absolue de la charge d'un électron est :  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  Coulon.

$$1eV = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ (C)} \times 1 \text{ (Volt)} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C.V} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

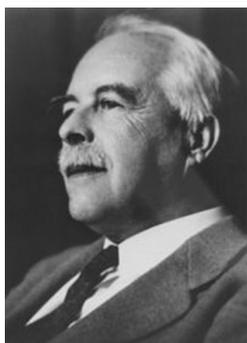
$$\text{donc : } E = 1.99 \cdot 10^{-21} / 1.6 \cdot 10^{-19} = 1.241.6 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$$

- Les séries proposées (tableaux page 17) appartiennent toutes au spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, et correspondent à des transitions de type  $n \rightarrow p$ , avec  $n > p$ , qui veut dire l'atome passe à une stabilisation, passe d'un état de plus haute énergie à un état de plus basse énergie. donc la transition en question est La raie due à la transition  $3 \rightarrow 2$  qui appartient à la série de **Balmer**.

## Le commencement de la chimie structurale



**Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)** : c'est un physicien néerlandais. il s'intéresse à l'état liquide et gazeux, qui lui ont permis de découvrir les forces de cohésion à courtes distances, nommées forces de van der Waals. lauréat du prix Nobel de physique en 1910.



**Gilbert Newton Lewis (1875-1946)** : Un chimiste et physicien américain. En 1904, il proposa la règle d'octet qui décrit la tendance des atomes à s'entourer par huit (8) électrons de valence. En 1916, introduira sa théorie du partage d'électrons dans la liaison chimique il identifia la liaison covalente comme un partage d'électrons entre deux atomes.



**Robert Sanderson Mulliken (1896-1986)** est un physicien et chimiste américain. connu pour ses travaux avec **Hund** sur l'orbitale moléculaire, dans laquelle les électrons occupent des états quantiques qui s'étendent dans l'espace sur toute la molécule. Cette théorie est également appelée « théorie **Hund-Mulliken** ». qui permet d'expliquer la structure des molécules.



**Linus Carl Pauling (1901-1994)** : est un chimiste et physicien américain. et c'est l'un des premiers chimistes qui a reçu le prix Nobel de chimie en 1954 pour ses travaux qui décrivent la nature de la liaison chimique. Il publie en 1939 un livre sur La Nature de la liaison chimique, dans lequel il développe le concept d'hybridation des orbitales atomiques.



**Ronald James Gillespie (1924)** : c'est un chimiste Londonien, spécialiste dans le domaine de la géométrie moléculaire, professeur de chimie à l'Université Mc Master au Canada, il développa le modèle VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) de la géométrie moléculaire avec le professeur Ronald Nyholm. Il a écrit plusieurs livres sur cette théorie VSEPR.

## Chapitre 2

# Liaison Chimique

Les protéines, les glucides, de même que les autres biomolécules importantes, sont des agrégats d'atomes maintenus associés par des forces d'attraction qu'on appelle des liaisons chimiques.

On peut trouver plusieurs type de liaison chimique, cette dernière est dictée principalement par la différence d'électronégativité  $\Delta\chi$ , entre les deux atomes qui l'ont formée.

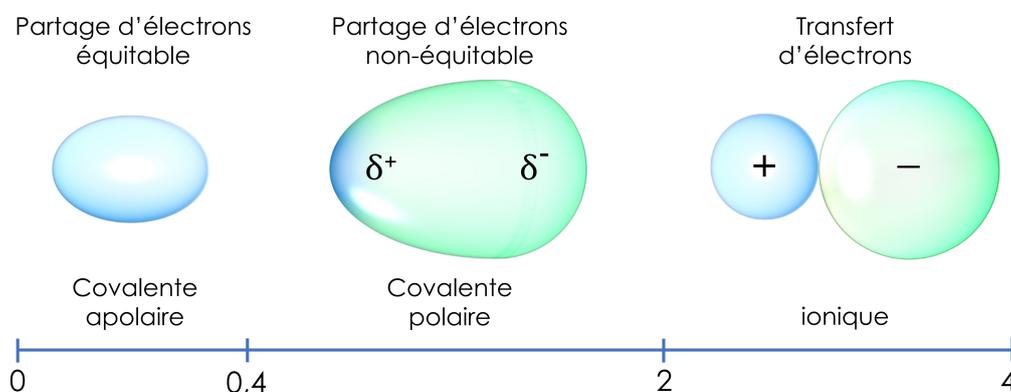


Figure 2.1 – Liaison chimique en fonction de différence d'électronégativité  $\Delta\chi$ .

### 2.1 Présentation de Lewis d'une liaison chimique

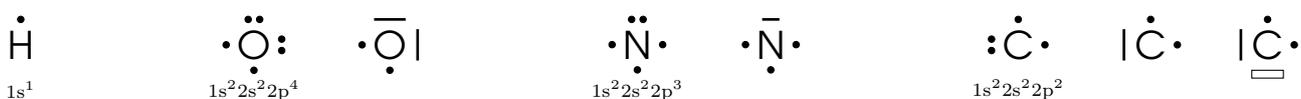
Les liaisons chimiques se forment entre des atomes lorsque ceux-ci cherchent à mettre en commun leurs électrons (de valence) en vue d'obtenir une couche (périphérique) complètement remplie d'électrons.

Une couche qui est ainsi saturée en électrons confère à l'ensemble une grande stabilité. Lorsque deux atomes se rapprochent l'un de l'autre, les électrons de la couche de valence de chacun de ceux-ci se réarrangent de manière à réduire leur énergie potentielle.

Cette énergie atteint un minimum lorsque les deux atomes se trouvent séparés par une distance bien précise. C'est cette distance qui, lorsqu'elle est mesurée d'un noyau atomique à l'autre, appelée la longueur de la liaison. La chute d'énergie qui y correspond est, quant à elle, l'énergie de la liaison.

Pour faciliter la compréhension des liaisons chimiques il existe plusieurs approches, on utilise en premier temps la représentation de Lewis. Cette dernière a été mise au point par **Gilbert Newton Lewis**, un physicien et chimiste américain en 1916.

Dans la représentation de Lewis, chaque atome est noté par son symbole atomique. cette représentation ne s'intéresse qu'aux électrons de la couche externe (Les électrons sont représentés par des points, pair d'électrons soit par deux point ou un trait, et la liaison par un trait entre les deux atomes) voila quelque exemples.

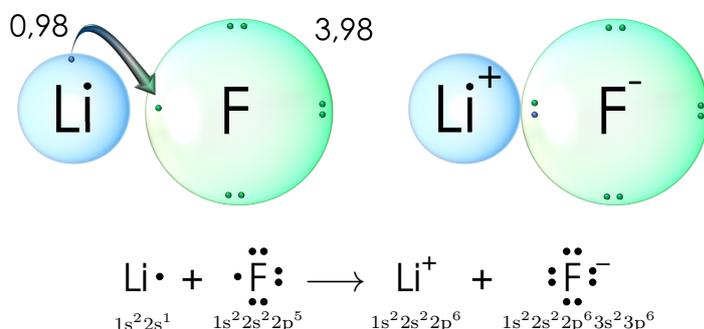


Dans le cas d'oxygène nous avons deux électrons libre (électrons non-appariés, célibataires) et deux paires (électrons appariés) appelé aussi un doublet libre. on peut présenter aussi ces deux derniers par des traits (appelé doublet non liant).

Des fois nous présentons les cases quantique vide dans les présentation de Lewis, par exemple dans le cas du carbone, dans sa configuration électronique on sait que nous avons deux électrons célibataires sur la sous

couche **p** est une case vide, cette dernière est aussi présentée par une case vide dans la présentation de Lewis.

**Liaisons ionique** : résulte de l'attraction électrostatique entre ions de signes contraires (cation et anion) nous avons un transfert d'électrons (causé par une différence d'électronégativité supérieure à 2). une liaison qui s'établit en générale entre atomes métalliques donateurs d'électrons, familles **IA**, **IIA** et **IIIA** et les atomes non métalliques accepteurs d'électrons des familles **VI A** et **VII A**.



Dans une molécule comme **H<sub>2</sub>** (Fig. 2.2), comme les deux atomes sont identiques, ils ont la même électronégativité et le doublet d'électrons qui constitue la liaison covalente sera partagé également entre les deux atomes. La liaison ainsi formée est dite liaison covalente non polaire (ou liaison covalente pure), puisque le doublet d'électrons est également réparti entre les deux atomes.

Par contre, dans une molécule telle que **HF** (Fig. 2.3), où il existe une grande différence d'électronégativité ( $\Delta EN$ ) entre les deux atomes, le doublet d'électrons ne sera pas réparti d'une façon équitable entre les deux noyaux tel que le **H<sub>2</sub>**. En effet, puisque **F** est beaucoup plus électronégatif que **H**, il attirera plus fortement vers lui les électrons, déformant ainsi le nuage électronique de la liaison formée. Puisque la densité électronique sera plus importante autour du fluor, la molécule aura donc une partie positive et une partie négative. Il est important de réaliser que les atomes de **H** et de **F** ne portent pas de véritables charges, mais des charges partielles, notées  $\delta^+$  et  $\delta^-$ . La molécule a donc un dipôle, c'est-à-dire deux pôles et une liaison covalente polaire dans laquelle le doublet est partagé inégalement entre les deux atomes.

Dans le cas où la différence d'électronégativité est importante, la liaison est tellement polaire et les charges partielles sont tellement importantes qu'elles se rapprochent de la charge d'un électron (comme si l'électron était complètement transféré), dans ce cas, la liaison est ionique.

Les atomes de deux éléments d'électronégativités très différentes ont donc tendance à former entre eux des liaisons ioniques (comme celles de **NaCl** et de **CaO**), car l'atome dont l'électronégativité est la plus faible donne un ou des électrons à l'autre atome. Une telle liaison met généralement en jeu un atome d'un élément métallique (sauf dans le cas où le cation est un cation polyatomique comme **NH<sup>+</sup>**) et un atome d'un élément non métallique. Par contre, les atomes dont les électronégativités sont légèrement différentes ont tendance à former des liaisons covalentes polaires entre eux, car la déformation du nuage électronique est habituellement plus faible.

La plupart des liaisons covalentes mettent en jeu des atomes d'éléments non métalliques. Les atomes d'un même élément, ou les atomes d'éléments différents qui ont la même électronégativité, peuvent s'unir par une liaison covalente pure (ou non polaire). Ces tendances et ces caractéristiques sont conformes aux définitions de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique vues précédemment.

Il n'y a pas de véritable frontière entre une liaison covalente polaire ou une liaison ionique. Seules des mesures expérimentales, comme la conductibilité électrique de solides fondus, permettent de savoir si une substance est constituée d'un type de liaison plutôt que d'un autre. Cependant, voici quelques règles qui permettent de distinguer les deux types de liaisons.

- Si la différence d'électronégativité ( $\Delta EN$ ) est inférieure à 0,5, la liaison est covalente non polaire.
- Si la différence d'électronégativité est comprise entre 0,5 et 1,6, la liaison est covalente polaire.
- Si la différence d'électronégativité est supérieure à 2,0, la liaison est ionique.
- Lorsque la différence d'électronégativité est comprise entre 1,7 et 2,0 et qu'un métal prend part à la liaison, la liaison est ionique. Si la liaison s'effectue à partir de non-métaux, elle est covalente polaire.

Quelque fois, les chimistes utilisent le pourcentage de caractère ionique pour décrire la nature d'une liaison. Une liaison ionique pure aurait une valeur de caractère ionique de 100% (on ne connaît aucune liaison qui a cette valeur), tandis qu'une liaison purement covalente (comme dans le cas de **H<sub>2</sub>**) a une valeur de caractère ionique égale à 0%. Comme la figure Fig. 2.1 le démontre, la liaison covalente pure (non polaire) et la liaison ionique sont des extrêmes, entre les deux se retrouve la liaison covalente polaire.

Dans le cas des espèces chimiques peu complexes, il est facile, avec la charge portée par chacun des atomes, de calculer le pourcentage de caractère ionique. Par exemple, si la molécule de **HCl** était un composé ionique, l'électron serait transféré de l'hydrogène vers le chlore pour former les ions **H** et **Cl**. Avec un électron en sur plus, la charge portée par l'atome de chlore correspondrait à la charge de l'électron, soit  $-1,6 \times 10^{-19} C$ .

L'atome d'hydrogène porterait la même charge, avec le signe opposé, donc  $+1,6 \times 10^{-19}C$ . Or, l'expérience démontre que la charge portée par l'atome de chlore dans la molécule de **HCl** est plutôt de  $-2,7 \times 10^{-20}C$ , qui représente 17% de la charge d'un électron. Cela revient à dire que l'espèce chimique **HCl** n'est que très peu ionique; c'est pourquoi on considère cette molécule comme covalente.

$$\text{Pourcentage de caractère ionique} = \frac{|\delta|}{e^-} \times 100\%$$

**Liaisons covalentes apolaire** : c'est l'association entre deux atomes avec une très faible différence d'électronégativité voir nul (deux atomes identiques), le partage d'électrons sera équitable, et ces derniers tournent autour des atomes (les deux qui forment la liaison) sur une trajectoire appelée orbitale moléculaire.

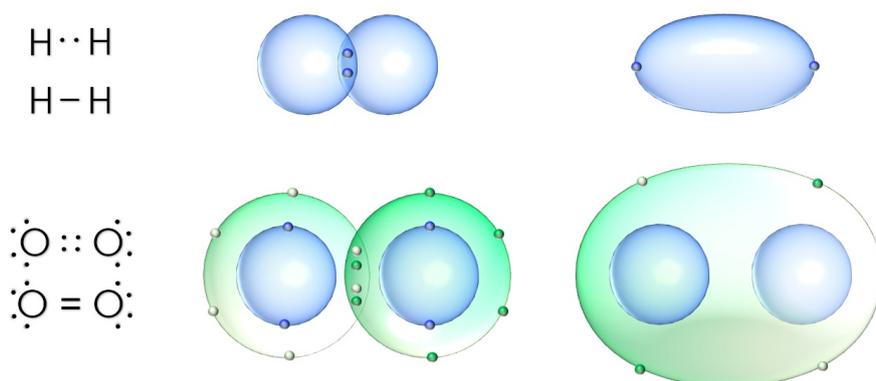
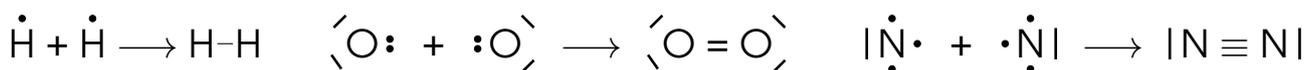


Figure 2.2 – illustration d'une liaison covalente apolaire ( $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ )

**Liaisons covalentes polaire** : Contrairement à la covalente apolaire, dans ce cas on doit noter une différence d'électronégativité moyenne dans un intervalle de 0.4 et 2, par conséquent le nuage électronique est plus dense coté atome le plus électronégatif.

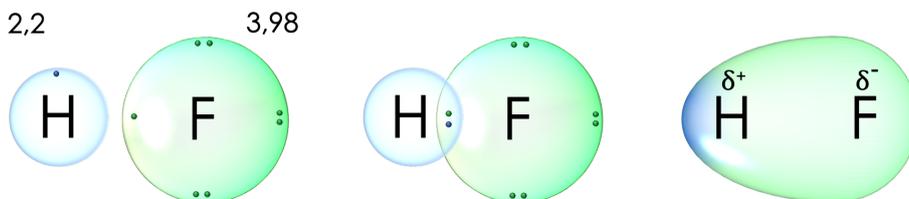


Figure 2.3 – illustration d'une liaison covalente polaire (HF)

**Liaison covalente polaire de coordination (datife)** : ce type de liaison covalente est entre deux atomes pour lesquels les deux électrons partagés dans la liaison proviennent du même atome.



dans l'exemple de monoxyde de carbone, les deux atomes participent par deux électrons afin de former une double liaison, mais cette forme montre une certaine instabilité, l'oxygène va participer avec les deux électrons de doublet libre pour créer une nouvelle liaison (c-à-d l'oxygène va donner au carbone un électrons qui va loger la case vide), une action favorisée par la présence d'une case vide dans le carbone. alors les deux électrons partagés dans la liaison proviennent de l'oxygène et forment une liaison de coordination.

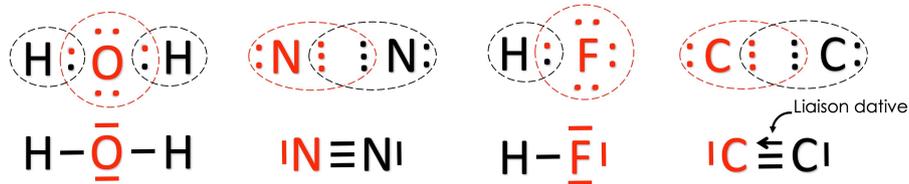
### 2.1.1 La règle de Duet et de l'Octet :

Pour une molécule, être stable c'est d'avoir une énergie totale la plus faible possible, qui veut dire que les atomes qui vont s'associer dans une liaison chimique vont chercher à gagner en stabilité en adoptant la structure électronique du gaz noble le plus proche dans la classification périodique. pour ce fait il existe des règles a

respecter.

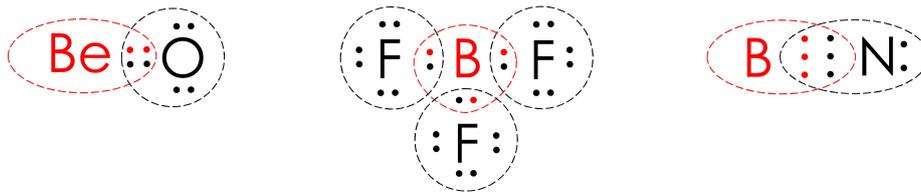
**Règle du duet :** applicable aux atomes de numéro atomique  $Z \leq 3$  (les premiers éléments du classification périodique, **H**, **He** et **Li**), un atome ou un ion est stable si la couche externe (la première couche, ou la couche *K*) est remplie avec deux électrons.

**Règle de l'octet :** applicable aux atomes de numéro atomique  $Z \geq 6$ , un atome ou un ion est stable si la couche externe (*L*, *M*...) est remplie avec huit électrons. Le gain en stabilité va alors se faire en gagnant ou en perdant des électrons.



**L'exception de la règle de l'octet :** La règle de l'octet compte quelques défauts. impossible de l'appliquer sur tous les éléments. la première ligne a sa propre règle (**Duet**), car la couche de valence ne contient que deux électrons au max.

Pour la deuxième période, elle est assez limitée, elle n'explique pas certains composés avec le Lithium, Béryllium ou le Bore. dans ces cas, la dernière couche ne se remplira jamais (toujours moins de huit électrons) on appelle ça l'**hypovalence**.

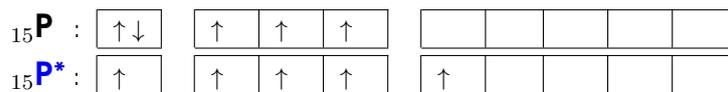


Dans le cas de **BF<sub>3</sub>**, le Bore comme atome centrale et dans son état fondamentale, possède trois électrons de valence, dont un célibataire sur la sous couche **p**, et deux sur la **s** (**B** :  $1s^2 2s^2 2p^1$ ), et pour former une liaison avec les trois ligands tel que le Fluor, il doit passer à l'état excité (**B\*** :  $1s^2 2s^1 2p^2$ ), afin d'avoir trois électrons célibataires, celui de la sous couche **s** va se loger dans la sous couche **p** seul dans une orbital atomique (sa nouvelle case quantique), la figure suivante illustre cette explication.

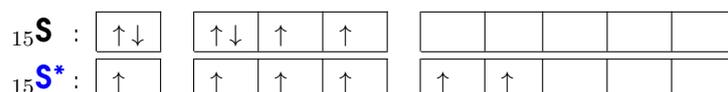


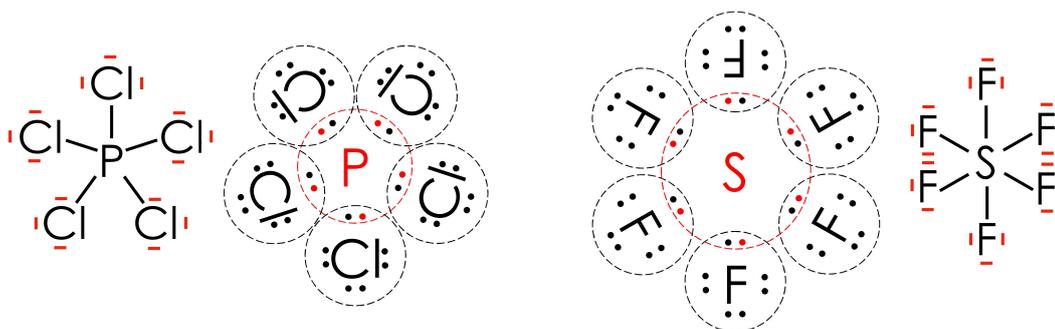
Concernant les atomes de la troisième ligne, la règle de l'octet est généralement invalidée, car l'hybridation avec des orbitales **d** permet d'augmenter la contenance de la couche de valence, ou d'étendre la valence, on appelle ça l'**hypervalence**.

Dans le cas de **PCl<sub>5</sub>**, le phosphore comme atome centrale (**P** :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ), a trois électrons de valence, et pour former une liaison avec les cinq ligands de Chlore, il doit passer à l'état excité (**P\*** :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$ ). ces cinq électrons vont former des liaisons avec les électrons de Chlore (pour former cinq doublets liant), qui veut dire dix électrons, et nous appelons cela une l'**hypervalence** (plus que huit).



Dans la **SF<sub>6</sub>** nous trouvons la même chose, une hypervalence à douze électrons autour de l'atome centrale (le Soufre **S** :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ) qui s'excite pour accueillir six ligands (**S\*** :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^2$ ).





## 2.1.2 Comment réussir la formule de Lewis d'une molécule :

Pour traiter des cas plus complexes, il existe plusieurs méthode, nous allons prendre la plus simple pour réussir cette formule :

- 1- Ecrire la structure électronique de chaque atome qui constitu la molécule.
- 2- Déterminer le nombre total d'électrons de valence, en déduire le nombre totale des doublets (doublet liant et non liant = la moitié du nombre totale d'électrons de valence).
- 3- identifier l'atome central **A** et les ligands **X**, en général  $\chi(A) < \chi(X)$  ( $\chi$  : électronégativité) .
- 4- Redistribuer les électrons en respectant la règle de l'octet et de Duet si c'est possible, pour ce faire il faut :
  - Commencez en premier temps par les doublets liant entre les atomes.
  - Pour les non liant, il faut commencer par les ligands ensuite l'atome centrale s'il en reste. (**Attention** il peut y avoir plusieurs molécules ou modèles différents appelées isomères).
- 5- Calculer la charge formelle de chaque atome (= Les électrons de valence - Les électrons non-liant - la moitié des électrons liant (nombre de liaison)).

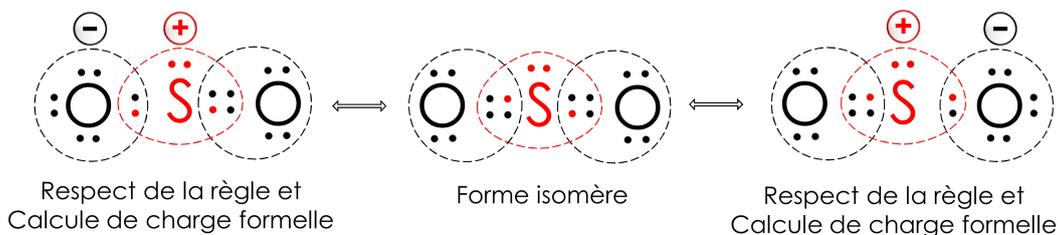
Nous allons prendre des exemples pour bien illustrer ces étapes.

pour le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ , nous avons en tout 18 électrons de valence six pour chaque atome ( $6 \times 3 = 18$ ). comme deuxième étapes, celle de redistribution des électrons, puisque nous avons deux ligand alors nous allons éliminer 4 électrons (deux pour chaque doublet), il restera 14. maintenant chaque ligand prend 6 (pour avoir 8 électrons autour de chaque ligand). à ce stade il rest 2 et ça sera pour l'atome central, ces étapes nous allons les traduire sur la figure suivante.



Redistribution des électrons

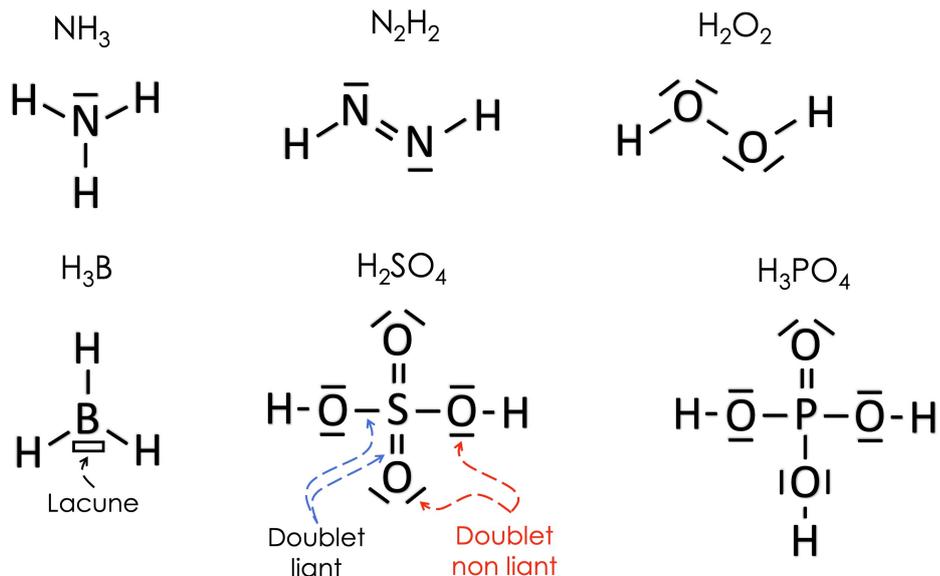
atome	électrons de valence	électrons non-liant	nombre de liaison	charge formelle
S	6	2	3	+1
O	6	6	1	-1
O	6	4	2	0



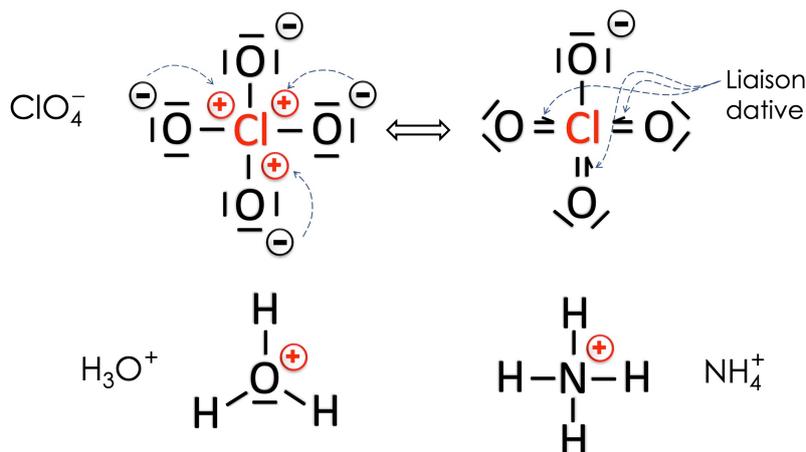
Calcul de charge formelle de la forme isomère :

atome	électrons de valence	électrons non-liant	nombre de liaison	charge formelle
S	6	2	4	0
O	6	4	2	0
O	6	4	2	0

voilà quelque exemples du modele de lewis de molécules neutres ou ionique.



L'exemple de  $\text{BH}_3$ , l'atome centrale (le Bor) quand il passe à l'état excité ( $\text{B}^* : 1s^2 2s^1 2p^2$ ) afin de former les trois liaisons avec les trois atomes d'hydrogène (voir Page 50), va avoir une case quantique vide (une lacune), qu'on doit la présenter dans le modèle de Lewis, en générale on trouveras ça dans les acides de Lewis comme  $\text{AlCl}_3$ .



atome	électrons de valence	électrons non-liant	nombre de liaison	charge formelle
Cl	7	0	4	+3
O	6	6	1	-1

atome	électrons de valence	électrons non-liant	nombre de liaison	charge formelle
Cl	7	0	7	0
O	6	6	1	-1
O	6	4	2	0

dans le cas des ions, tel que le  $\text{ClO}_4^-$ , il est très important de calculer la charge formelle (pour les forme isomères) afin de trouver l'emplacement de cette dernière et par la suite conclure s'il existe une liaison dative ou pas, dans cet exemple on en trouve trois (trois charge positive qui veut dire un déficit électronique, et l'existence de trois charge négative formant trois liaisons de coordinations, comme il est mentionné dans l'exemple), des fois on trouve pas comme il est visible sur les deux derniers exemples de l'ion Hydroxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et l'ammonium  $\text{NH}_4^+$ .

## 2.2 Limites et insuffisance du modèle de Lewis :

Le modèle de **Lewis** permet d'interpréter d'une façon satisfaisante les mécanismes fondamentaux de formation et de rupture des liaisons. Mais n'apporte pas d'éléments sur l'orientation géométrique des liaisons, n'explique pas les propriétés magnétiques des molécules ou des ions moléculaires.

## 2.3 Géométrie des édifices covalents modèle de GILLESPIE (VSEPR) :

En 1940 à l'Université d'Oxford, Royaume unis, les deux chercheurs **Nevil Sidgwick** et **Herbert Powell** ont proposé une corrélation entre la géométrie moléculaire et le nombre des électrons de valence. Cette idée est prise par **Ronald Gillespie** et **Ronald Sydney Nyholm** en 1957 à University College de Londres, pour proposer une théorie plus détaillée. L'un d'eux, en l'occurrence **Gillespie** part au Canada à l'Université McMaster en Ontario et continue à développer cette théorie.

Cette méthode nommée **VSEPR** (l'abréviation de **Valence Shell Electrons Pair Repulsion**) est considérée comme une poursuite des idées sur les liaisons chimiques de **Gilbert Newton Lewis** (1916). Elle permet de prévoir la géométrie des édifices (moléculaire ou ionique). C'est une méthode qui consiste à étudier la force de répulsion créée par une paire d'électrons qui appartient à la couche de valence de l'atome centrale, et par conséquent trouver l'angle entre deux ligands (deux liaisons) et l'atome centrale, pour le faire il est très important d'écrire la molécule sous la forme suivante.

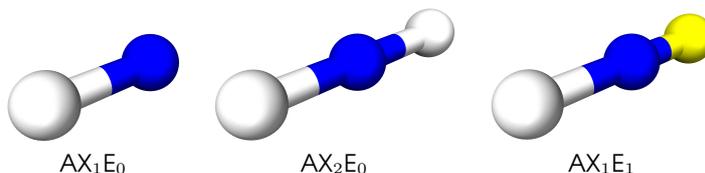


- **A** : Atome centrale.
- **X** : Atome lié à l'atome centrale ou ligand (sphère blanche).
- **n** : le nombre des ligands.
- **E** : le doublet non liant de l'atome centrale (sphère jaune).
- **m** : le nombre des doublets non liant de l'atome centrale.

**GILLESPIE** a établi plusieurs modèles classés en fonction de la sommation **n+m** appelée le nombre stérique ou coordination, cette fonction nous donne la nature de l'édifice (la charpente) :

### 2.3.1 Géométrie diagonale ( $n+m = 1$ ou $2$ ) :

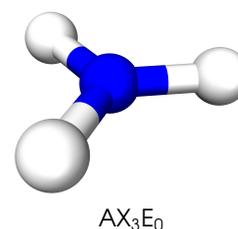
Dans ce cas nous avons un système linéaire, y a trois possibilités qui se présentent. **AX<sub>1</sub>E<sub>0</sub>**, **AX<sub>2</sub>E<sub>0</sub>** ou **(AX<sub>2</sub>)** et **AX<sub>1</sub>E<sub>1</sub>** (**AXE**). La charpente ne peut être que linéaire, et par la suite l'angle entre les deux liaisons (**XAX**) prendra la valeur 180°, ça s'illustre dans ces trois exemples respectifs **LiH**, le **BeCl<sub>2</sub>**, et **CN<sup>-</sup>**.



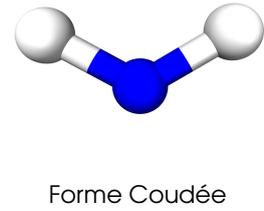
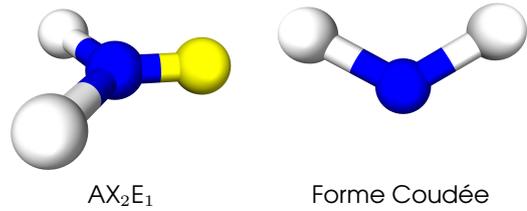
### 2.3.2 Géométrie trigonale ( $n+m = 3$ ) :

Dans ce cas nous avons un système coplanaire (les trois motifs se trouvent sur le même plan), y a deux possibilités qui se présentent.

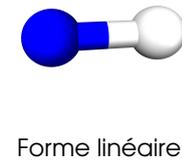
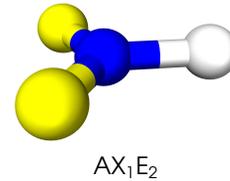
**AX<sub>3</sub>E<sub>0</sub>** a une géométrie à trois sommets identiques, donc la même force de répulsion qui sera exercée dans tous les côtés, par conséquent la valeur de l'angle entre deux liaisons est constante qui vaut 120° ( $360^\circ/3 = 120^\circ$ , pourquoi ? parce que 360° c'est l'angle d'un plan, et 3 comme trois ligands identiques). La forme géométrique de ce modèle est appelée triangulaire plane (exemple de **BF<sub>3</sub>**).



**AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub>** dans ce cas, nous avons aussi une géométrie à trois sommets, sauf qu'il y a que deux qui se ressemblent, la troisième est occupée par un doublet non liant, ce dernier occupe plus d'espace qu'un doublet liant, et par conséquent nous avons une petite contraction ou une compression dans l'angle qui se trouve entre les deux ligands et l'atome central (**XAX** inférieur à 120°). la forme géométrique de ce modèle est appelée forme coudée ou forme V, comme exemple nous avons l'ozone **O<sub>3</sub>** ou le dioxyde de soufre **SO<sub>2</sub>**.

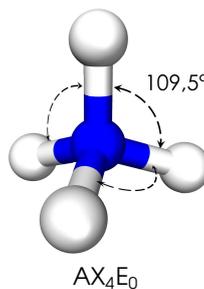


La dernière possibilité qui a une géométrie de base trigonale (**m+n=3**) est la **AX<sub>1</sub>E<sub>2</sub>**, cette fois aussi nous avons deux sommets qui se ressemblent sauf que se sont des doublets non liants, cependant la dernière est occupé par un doublet liant, alors le forcew de répulsion vont imposéw une structure linéaire très stable, donc l'angle entre atome central et le seul ligand sera 180°, c'est le cas du **O<sub>2</sub>**

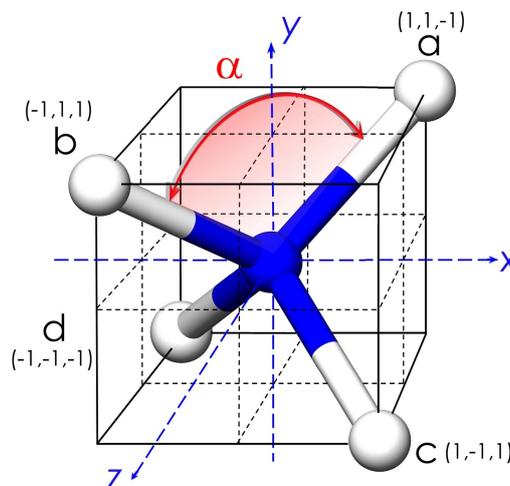


### 2.3.3 Géométrie tétraédrique (n+m = 4) :

"*tétra*" veut dire quatre et "*èdre*" c'est "*hedra*" en grec ancien, synonyme de Face d'un solide géométrique. donc un tétraèdre c'est une forme géométrique a quatre faces identiques (sommets identiques, force de répulsion identique et angle de liaison identique = 109.47° = 109° 28') connu aussi sous le nom tétraèdre régulier.



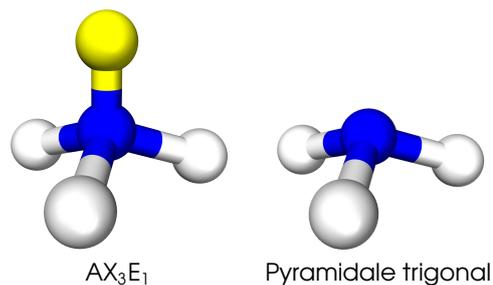
**D'où viens la valeur 109.5° ?** : Pour ce faire un petit rappel de géométrie est nécessaire afin de trouver cette valeur, il faut savoir que la forme d'un tétraèdre régulier peut s'illustrée dans un cube parfait (forme géométrique qui a toutes les façades, angles et arêtes identiques, ainsi l'angle **XAX** nommé  $\alpha$ ), l'angle que nous cherchons a trouver sa valeur est celui qui se trouve entre l'atome central et les deux sommets qui forment une diagonale de l'une des façades. l'équation la plus adéquate pour trouver notre inconnu est.



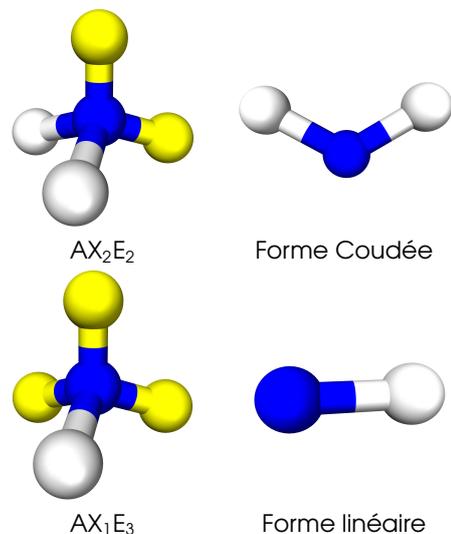
$$a \cdot b = \| a \| \cdot \| b \| \cos \alpha \implies \cos \alpha = \frac{a \cdot b}{\| a \| \cdot \| b \|} = \frac{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}}{\sqrt{1^2 + 1^2 + (-1)^2} \cdot \sqrt{(-1)^2 + 1^2 + 1^2}}$$

$$\cos \alpha = \frac{1 \cdot (-1) + 1 \cdot (1) + (-1) \cdot (1)}{\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}} = \frac{-1}{3} \implies \alpha = \cos^{-1} \left( \frac{-1}{3} \right) = 109.5^\circ$$

La formule  $\text{AX}_4\text{E}_0$  se présente dans un tétraèdre régulier, mais si nous substituons un seul doublet liant par un autre non liant (donc  $\text{AX}_4\text{E}_0$  devient  $\text{AX}_3\text{E}_1$ ), il y a une augmentation dans les forces de répulsion, donc une déformation et un changement dans la valeur de l'angle  $\text{XAX}$  (109.5 devient 107.4°) à cause de la répulsion entre les paires d'électrons. à cause de cette dernière, le tétraèdre régulier se transforme en pyramide trigonale (l'ammoniac  $\text{NH}_3$  présente cette configuration).

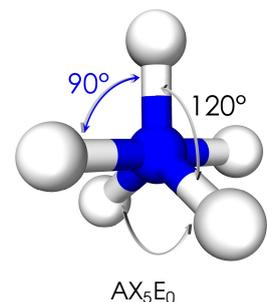


Pour  $m+n=4$  nous avons une forme géométrique de base tétraédrique, mais la présence d'un doublet non liant lui procure une déformation et un changement de la valeur de l'angle  $\text{XAX}$ , plus y a des doublets non liants plus la déformation est importante, nous allons le voir dans les deux exemples qui vont suivre en l'occurrence  $\text{AX}_2\text{E}_2$  et  $\text{AX}_1\text{E}_3$ , le point commun c'est la forme de base mais la différence sera dans la forme final (sans qu'on prend en considération les doublets non liants) parmi les molécules qu'ont cette configuration,  $\text{H}_2\text{O}$  (coudée) et  $\text{HCl}$  (linéaire).

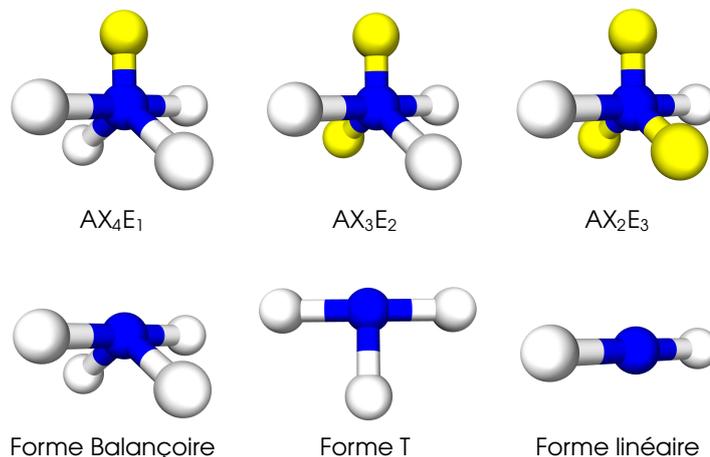


### 2.3.4 Géométrie bipyramidale trigonal ( $n+m = 5$ ) :

Comme son nom l'indique, nous avons une structure pyramidale trigonale collée avec une autre identique (face contre face), on peut la trouver sous un autre nom tel que Diamant triangulaire. c'est une structure où l'atome central est lié à cinq ligands identiques qui se trouvent sur chaque sommet, c'est une  $\text{AX}_5\text{E}_0$  (le cas de :  $\text{PCl}_5$ ). C'est l'un des rares cas où les angles de liaison ne sont pas identiques, ce qui s'explique simplement par le fait qu'il n'existe pas d'arrangement géométrique qui peut en résulter cinq angles égaux dans l'espace.

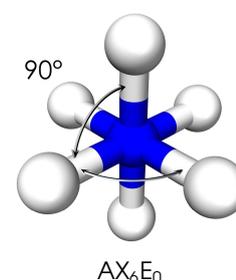


Pour un nombre stérique qui vaut cinq nous avons plusieurs possibilités, pour les voir il suffit de substituer un doublet liant par un autre non liant, et chaque cas a sa propre structure. La formule  $AX_4E_1$  (par exemple :  $SF_4$ ) nous avons une déformation sur tous les angles, il y en a qui ont rétréci et d'autre le contraire, pour donner une forme appelée balançoire. La formule  $AX_3E_2$  (par exemple :  $ClF_3$  ou le  $BrF_3$ ) avec deux doublets non liants et la formule  $AX_2E_3$  (par exemple :  $KrF_2$  ou le  $XeF_2$ ) avec trois doublets non liants, la déformation dans la charpente est importante et ça donne respectivement forme "T" et forme linéaire.

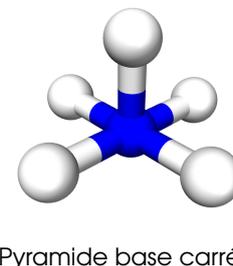
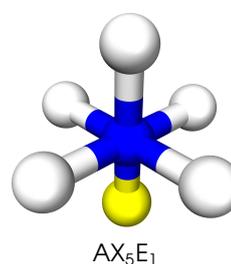


### 2.3.5 Géométrie octaédrique (n+m = 6) :

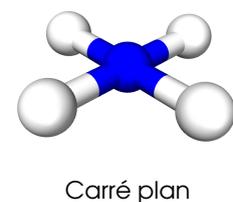
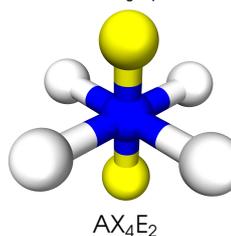
L'octaèdre c'est une forme géométrique à huit faces (bipyramide à base carrée), d'où le préfixe octa (huit). c'est le cas où nous avons six doublets qui entourent l'atome central. En absence d'un doublet libre ( $AX_6$ ) comme le :  $SF_6$ , la géométrie est celle d'un octaèdre parfait l'angle entre deux liaisons est le même =  $90^\circ$ .



**Pyramide a base carrée** : Lorsque l'atome central possède un seul doublet libre ( $AX_5E_1$ ) comme le Brome dans  $BrF_5$ , celle-ci occupe une des six directions équivalentes de l'octaèdre. C'est le cas dans la molécule d'une géométrie de pyramide à base carrée. avec un angle de  $84,9^\circ$  entre la base carrée et le sommet du pyramide (l'axe vertical), par contre l'angle reste  $90^\circ$  au niveau de la base (le carrée).

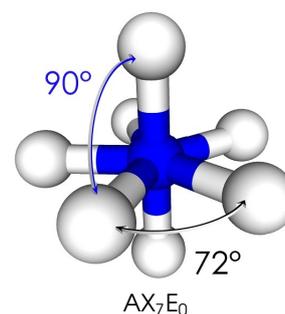


**carrée** : dans ce cas la molécule possède deux doublets libres ( $AX_4E_2$ ) par exemple :  $XeF_4$ , qui vont être placés sur le même axe, ce qui entraîne une annulation des forces de répulsion et la valeur de l'angle reste constante ( $90^\circ$ ) au niveau de la base (plan carré)

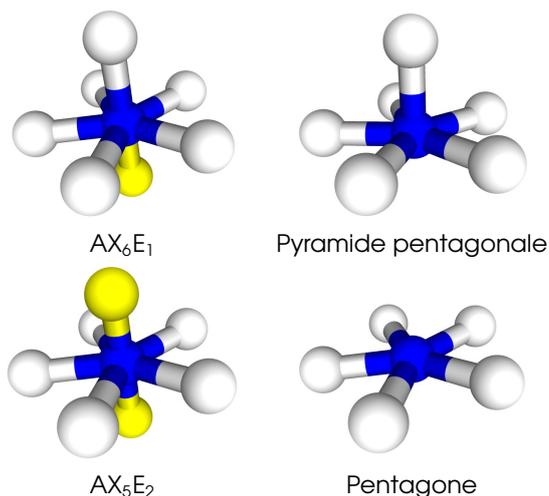


### 2.3.6 Géométrie bipyramide pentagonal (n+m=7) :

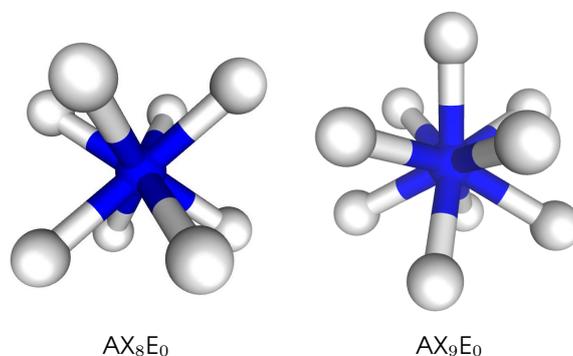
le nom de cette géométrie résume bien la configuration des sept sommets pressentes. une base pentagonale ("pent" veut dire cinq et "gone" veut dire angle) pour déterminer la valeur  $X\hat{A}X$  il suffit de diviser l'angle total d'un plan par cinq ( $360^\circ/5= 72^\circ$ ), tel que la forme géométrique précédente les deux ligands qui reste se trouve face au plan pentagonal de tel sort a former un angle droit de  $90^\circ$ , (c'est le cas de  $IF_7$ ).



dans ce cas il existe que deux possibilités, le premier cas celui de  $AX_6E_1$  (tel que  $XeOF_5$ ) nous avons une seul contraction de l'angle  $90^\circ$  causée pas la présence du doublet non liant , par contre le dernier cas  $AX_5E_2$  nous avons qu'un seul angle qui se trouve dans la base pentagonale (par exemple :  $XeF_5$ ).



**D'autres formes Géométriques :** on trouve plusieurs formes géométriques qui changent de forme en fonction de leur nombre stérique ou la présence des doublets non liants. nous avons pour un nombre stérique 8 et 9 respectivement des formes antiprisme carré et prisme trigonal tricappé.



## 2.4 Limites et insuffisances du modèle Gillespie :

Même si cette méthode nous permet de prévoir de façon satisfaisante la géométrie des molécules, elle reste plus difficile à appliquer et insuffisante lorsqu'il s'agit de molécules plus complexes. cependant il existe des modèles plus avancés permettent de pallier ces lacunes comme la théorie des orbitales moléculaires **TOM**.

Les molécules, dont les atomes avec leurs électrons et leurs nucléons ne sont pas des structures fixes dans le temps et l'espace. Leurs positions relatives varient en fonction du temps et le milieu. de ce fait ce modèle a été éclipsé par la mécanique quantique et la chimie numérique.

## 2.5 Combinaison linéaire des orbitales atomique (LCAO) :

cette méthode consiste à combiner ou de superposer des orbitales atomiques **OA** (ceux des atomes participant aux liaisons chimiques) afin d'obtenir (par calcul) des orbitales moléculaires **OM**.

contrairement à un atome, dans une molécule le nuage d'électrons est modifié, ce dernier dépend des atomes qui forment la liaison, les calculs dans ce modèle permettent de se rapprocher à la nouvelle fonction d'onde (fonction d'onde **OM**) en se basant sur celle de chaque élément pris individuellement (fonction d'onde **OA**).

Cette méthode est particulièrement utilisé pour décrire des molécules diatomiques. elle permet d'expliquer pourquoi des molécules existent et d'autres non, la force relative de liaisons chimiques ainsi que l'origine de certaines propriétés physiques comme le moment dipolaire et le diamagnétisme ou le paramagnétisme des molécules.

### 2.5.1 La Combinaison linéaire :

La notion de combinaison linéaire réfère à deux ensembles Vectoriel et Scalaire d'objets mathématiques, soit respectivement un ensemble des vecteurs d'un espace vectoriel d'une part, et d'autre part, des nombres ou scalaires d'un espace numérique tel que l'ensemble des nombres réels.

On définit alors une opération externe telle que tout élément puisse être exprimé comme une somme de produits d'un scalaire et d'un vecteur. Le nombre de termes de ce produit dépend de la dimension de l'espace vectoriel choisi. Si l'espace vectoriel bidimensionnel, alors chaque combinaison linéaire comportera deux termes, si l'espace vectoriel tridimensionnel, alors chaque combinaison linéaire comportera trois termes. Et ainsi de suite.

prenant un exemple, Si les variables  $x$  et  $y$  appartiennent à un ensemble de nombres réels et que  $a$  et  $b$  sont des nombres entiers, alors l'expression qui représente le nombre réel  $z$  sous la forme d'une combinaison linéaire des nombres entiers  $a$  et  $b$ .

$$z = ax + by$$

## 2.5.2 Les orbitales atomiques et moléculaires :

Les électrons sont décrits par des orbitales atomiques dans le cas des atomes isolés, et des orbitales moléculaires dans le cas des molécules (ensemble d'atomes), la fonction d'onde des **OA**, est la référence aux solutions exactes obtenues avec l'atome d'hydrogène, cette dernière qui a simplifié considérablement leur détermination. Cela n'est plus possible dans le cas des **OM**, pour cela il existe d'autre stratégie on l'occurrence **LCAO** qui exprime la combinaison des **OA**. la relation suivante peut traduire cette méthode.

$$\Psi = \sum c_i \cdot \psi$$

Dans cette somme, un coefficient numérique  $c_i$  particulier est le coefficient de combinaison de l'orbitale atomique  $\psi$  dans l'orbitale moléculaire  $\Psi$ .

Pour déterminer ces coefficients des **OA**, on se base sur le théorème des variations. un choix des **OA** est important pour le calcul des coefficients, par exemple :

- On ne prend pas en compte les **OA** de cœur.
- On restreint le développement aux **OA** occupées dans l'état fondamental de l'atome (orbitales de valence).

Comme pour les atomes isolés on peut écrire pour les molécules une équation de Schrödinger moléculaire. La résolution de cette équation conduira à des fonctions d'onde moléculaires (ou orbitales moléculaires) dont le carré représentera la probabilité de présence des électrons. Cette résolution n'est rigoureusement possible que dans le cas le plus simple, celui de l'ion moléculaire  $\text{H}^{2+}$ . Pour les molécules plus complexes, on a recours à des approximations.

## 2.6 La Formation d'une liaison chimique :

### 2.6.1 Aspect mathématique d'une liaison chimique :

La résolution exacte de l'équation de **Schrödinger** est assez complexe, mais il est possible d'utiliser une méthode de résolution approchée dite combinaison linéaire des orbitales Atomiques. Cette méthode consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques. Nous allons prendre l'exemple de dihydrogène  $\text{H}_2$ , et les orbitales atomiques à considérer sont les deux  $1s$  des atomes d'hydrogène, Appelons ces deux atome **A** et **B**, et les fonctions  $\psi_A$  et  $\psi_B$ , deux expressions mathématiques bien définies qui expriment la fonction d'onde de chaque orbitale atomique. Dans la méthode **LCAO** on considère que l'orbitale moléculaire  $\Psi_{AB}$  est une combinaison linéaire de ces deux orbitales atomiques  $\psi_A$  et  $\psi_B$ .

$$\Psi_{AB} = a\psi_A + b\psi_B$$

En réalité seul le carré de la fonction d'onde (il exprime la probabilité de présence de l'électrons dans l'espace), possède un sens physique .

$$\Psi_{AB}^2 = a^2\psi_A^2 + 2ab \psi_A\psi_B + b^2\psi_B^2$$

Cette expression contient un terme :

- apparaît que à l'atome **A** ( $a^2\psi_A^2$ ) ça correspond à la probabilité de trouver l'électron très près du noyau **A**.
- apparaît que à l'atome **B** ( $b^2\psi_B^2$ ) correspond à la probabilité de trouver l'électron très près du noyau **B**.
- mixte ou apparaissent les deux atomes **A** et **B** ( $2ab \psi_A\psi_B$ ), ce dernier correspond à la probabilité de trouver l'électron ni très près du noyau **A**, ni très près du noyau **B**, c'est à dire entre les deux atomes **A** et **B** ce qui correspond à la formation de la liaison chimique entre ces deux atomes comme dans le modèle de Lewis.

Pour des raisons de symétrie les atomes **A** et **B** jouent le même rôle et il n'y a donc pas de raison que l'électron soit plus près de **A** que de **B** ou inversement. La probabilité de trouver l'électron près de **A** est donc égale à la probabilité de le trouver près de **B** et donc :

$$a^2\psi_A^2 = b^2\psi_B^2$$

De plus dans ce cas les orbitales  $\psi_A$  et  $\psi_B$  sont totalement identiques et il n'y a pas lieu de les distinguer, on a donc  $a^2 = b^2$  soit  $a = \pm b$ . On aura donc deux solutions pour  $\Psi_{AB}$  :

$$\begin{aligned}\Psi_{AB} &= a\psi_A + a\psi_B = a(\psi_A + \psi_B) \\ \Psi_{AB} &= a\psi_A - a\psi_B = a(\psi_A - \psi_B)\end{aligned}$$

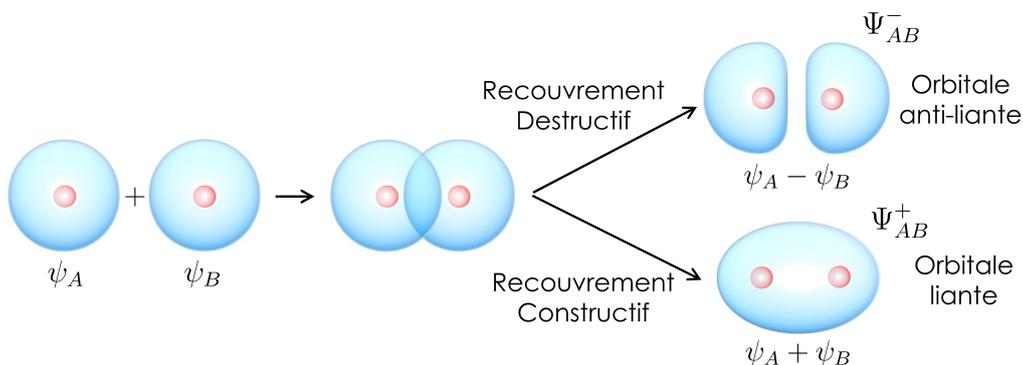
Ces deux expressions seront simultanément solutions de l'équation de Schrödinger. On obtient donc deux orbitales moléculaires à partir des deux orbitales atomiques. Ces deux orbitales moléculaires sont différentes :

- la fonction  $(\psi_A + \psi_B)$  est appelée liante car elle correspond à un renforcement de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes **A** et **B** ce qui correspond à la création de la liaison.
- inversement la fonction  $(\psi_A - \psi_B)$  est appelée anti-liante car elle correspond à une diminution de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes **A** et **B** ce qui correspond à la destruction de la liaison.

Pour simplifier d'avantage la compréhension du problème et sa solution, nous allons simplifier le modèle, un seul électrons au lieu de deux ce qui nous amène à  $\text{H}_2^+$  au lieu de  $\text{H}_2$ .

Si l'électron est proche du noyau de l'atome **A**, il utilise l'orbitale atomique  $\psi_A$ , et s'il est proche du noyau de l'atome **B**, il utilise l'orbitale atomique  $\psi_B$ . La fonction d'onde moléculaire  $\Psi_{AB}$  est une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde atomiques  $\psi_A$  et  $\psi_B$ , nous allons appeler :

$$\begin{aligned}\Psi_{AB}^+ &= a\psi_A + a\psi_B = a(\psi_A + \psi_B) \\ \Psi_{AB}^- &= a\psi_A - a\psi_B = a(\psi_A - \psi_B)\end{aligned}$$



**Figure 2.4** – différents types de recouvrement

La fonction d'onde de l'orbitale atomique 1s ( de l'atome d'hydrogène voir [Page 29](#)) ( $\Psi_{(1,0,0)}$  1s qui correspond au  $\psi_A$  et  $\psi_B$  puisque ils sont identiques) est :

$$\psi_A = \psi_B = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \cdot e^{-\left(\frac{r}{a_0}\right)}$$

la densité de probabilité  $|\Psi(r)|^2$  c'est la notion de trouver la particule (dans notre cas il s'agit de l'électrons) sur le rayon  $r$  ( $0 \leq r \leq \infty$ ), et l'utilisation la probabilité  $P_n(r)$  c'est pour trouver la particule dans un volume  $V$  autour de  $r$  on aura cette équation (le niveau  $n=1$ , puisque il s'agit de la **1s**) :

$$P_1 = |\Psi_{AB}^+|^2 \cdot dV$$

$$\int_V |\Psi_{AB}^+|^2 dV = 1$$

$$\int_V (a^2\psi_A^2 + 2a^2 \psi_A\psi_B + a^2\psi_B^2) dV = 1$$

$$a^2 \int_V \psi_A^2 dV + 2a^2 \int_V \psi_A \psi_B dV + a^2 \int_V \psi_B^2 dV = 1$$

Sachant que  $\psi_A = \psi_B$  parce qu'ils'agit de deux orbitale atomique de type  $s$  identique, et ce sont des fonctions d'onde normalisées donc :

$$\int_V \psi_A^2 dV = \int_V \psi_B^2 dV = 1$$

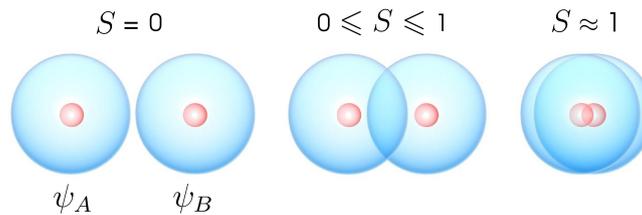
Et il nous reste que le terme mixte qui représente la liaison entre les deux atomes d'hydrogène, donc nous avons un recouvrement (appelé  $S$ ) entre les deux fonctions d'onde :

$$\int_V \psi_A \psi_B dV = S \quad \text{avec : } 0 \leq S \leq 1$$

Cette intégrale donne une mesure de l'interpénétration des deux orbitales atomiques.

- Quand les deux atomes sont très éloignés, les deux nuages atomiques (ou orbitale atomique) sont suffisamment séparés pour qu'on puisse négliger leur recouvrement. L'intégrale de recouvrement est nulle  $S = 0$ .
- Quand les deux atomes se rapprochent, les deux orbitales atomiques prennent des valeurs simultanément non nulles dans la zone de liaison autour du centre de la molécule. Dans la limite de fusion des deux noyaux, les deux orbitales deviennent identiques et l'intégrale de recouvrement devient égale à une intégrale de normalisation  $S = 1$ .

Si on représente symboliquement les deux orbitales **1s** par des sphères, la zone d'intersection de ces formes géométriques symbolise alors l'étendue du recouvrement entre les orbitales atomiques.



**Figure 2.5** – Recouvrement entre orbitals atomiques

Plus  $S$  est proche de 1 (plus grand) ,plus le recouvrement est fort, plus la liaison est forte. Pour le savoir il suffit de calculer le coefficient de recouvrement  $a$ .

$$a^2 \int_V \psi_A^2 dV + 2a^2 \int_V \psi_A \psi_B dV + a^2 \int_V \psi_B^2 dV = 1$$

$$a^2(1 + 2S + 1) = 1 \quad \Rightarrow \quad a = \sqrt{\frac{1}{2(1 + S)}}$$

Donc expression de la fonction d'onde de l'orbitale moléculaire  $\Psi_{AB}^+$  est :

$$\Psi_{AB}^+ = \sqrt{\frac{1}{2(1 + S)}}(\psi_A + \psi_B)$$

Nous allons faire la même chose pour l'autre orbitale moléculaire :

$$a^2 \int_V \psi_A^2 dV - 2a^2 \int_V \psi_A \psi_B dV + a^2 \int_V \psi_B^2 dV = 1$$

$$a^2(1 - 2S + 1) = 1 \quad \Rightarrow \quad a = \sqrt{\frac{1}{2(1 - S)}}$$

$$\Psi_{AB}^- = \sqrt{\frac{1}{2(1-S)}}(\psi_A - \psi_B)$$

Ce qui concerne l'énergie de l'orbitale moléculaire, il est nécessaire d'utiliser la méthode variationnelle, cette dernière est basée sur le fait que, faisant varier une fonction pour obtenir l'énergie moyenne la plus basse, nous aurons à maximiser le taux de la valeur propre d'énergie la plus basse présente dans la combinaison linéaire.

$$\langle \Psi_{AB} | H | \Psi_{AB} \rangle = E \langle \Psi_{AB} | \Psi_{AB} \rangle$$

Dans le cadre de la méthode **LCAO**, elle s'écrit :

$$\langle a\psi_A + b\psi_B | H | a\psi_A + b\psi_B \rangle = E \langle a\psi_A + b\psi_B | a\psi_A + b\psi_B \rangle$$

Tenant compte de la linéarité des intégrales :

$$\begin{aligned} \langle a\psi_A + b\psi_B | H | a\psi_A + b\psi_B \rangle &= \langle a\psi_A | H | a\psi_A \rangle + \langle a\psi_A | H | b\psi_B \rangle \dots \\ &= a^2 \langle \psi_A | H | \psi_A \rangle + ab \langle \psi_A | H | \psi_B \rangle \dots \end{aligned}$$

Pour simplifier l'écriture, on pose :

- $\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle = \alpha_i$  Appelée l'intégrale coulombienne, elles représentent en première approximation l'énergie d'un électron occupant l'orbitale  $\psi_i$  dans l'atome  $i$  isolé.  $\alpha_i$  est négative et sa valeur absolue doit croître avec l'électronégativité de  $i$ .
- $\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = \beta_{ij}$  Appelée l'intégrale de résonance, Sa valeur absolue donne une mesure de la force de la liaison entre les deux atomes. C'est une fonction croissante de l'intégrale de recouvrement  $S_{ij}$ .
- $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = S_{ij}$  Appelée l'intégrale de recouvrement.
- $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = S_{ii} = 1$ , Les **OA** étant normées.

Pour ce modèle, les deux atomes étant identique alors :  $\alpha_1 = \alpha_2$  et  $\beta_{12} = \beta_{21}$ , ce qui va simplifier d'avantage notre équation :

$$(a^2 + b^2)\alpha + 2ab\beta = E(a^2 + b^2 + 2abS)$$

Dans cette équation  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $S$  sont des paramètres,  $a$ ,  $b$  et  $E$  les inconnues. Choisissons maintenant  $a$  et  $b$  de façon à minimiser  $E$  (Le minimum est obtenu lorsque les dérivées partielles de l'énergie  $E$  par rapport aux différents coefficients sont nulles).

$$\frac{\partial E}{\partial a} = \frac{\partial E}{\partial b} = 0$$

On obtient le système d'équations séculaires :

$$\begin{aligned} (\alpha - E)a + (\beta - ES)b &= 0 \\ (\beta - ES)a + (\alpha - E)b &= 0 \end{aligned}$$

Ces équations sont linéaires et homogènes en  $a$  et  $b$ . Pour qu'il existe une solution, il faut que le déterminant séculaire soit nul :

$$(\alpha - E)^2 + (\beta - ES)^2 = 0$$

On trouve deux solutions possibles :

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad \text{et} \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$E_1$  c'est l'énergie de première orbitale moléculaire ( $\psi_{AB}^+$ ) et  $E_2$  comme étant énergie de la deuxième ( $\psi_{AB}^-$ ), ce sont les deux seules énergies possibles pour un électron appartenant à la diatomique de type **H<sub>2</sub>**. faut pas oublier que  $\alpha$  et  $\beta$  ont des valeurs négatives et  $S$  étant par nature inférieur à 1 (valeur qui correspondrait à un recouvrement parfait de l'orbitale  $\psi_B$  sur l'orbitale  $\psi_A$ ), ces deux énergies sont négatives, sachant que  $E_1$  est plus basse que  $E_2$ . **Fig. 2.6**

Dans cette orbitale moléculaire  $\Psi_{AB}^+$ , l'électron lie les noyaux (il tend à les rapprocher), on appelle cette orbitale la liante, une fois occupée (par des électrons) elle diminue l'énergie de la molécule. Cependant, l'orbitale moléculaire  $\Psi_{AB}^-$  l'électron ne lie pas les noyaux, mais tend à les éloigner, c'est la antiliante, si elle est occupée elle augmente l'énergie de la molécule.

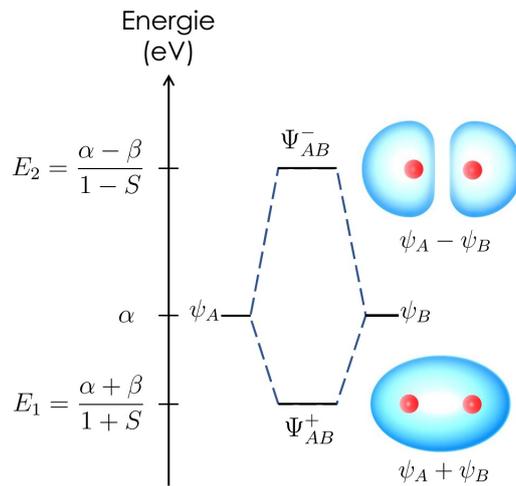


Figure 2.6 – Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires

### 2.6.1.1 Analyse des orbitales moléculaires

Les deux orbitales  $\psi_A$  et  $\psi_B$  sont identiques, ces dernières seront donc symétriques. Si l'on considère les combinaisons des orbitales atomiques dans les expressions des orbitales moléculaires, il apparaît que les fonctions des deux orbitales atomiques se recouvrent dans l'espace inter atomique. La nature de ce recouvrement déterminera la nature de l'orbitale moléculaire considérée.

- L'orbitale  $\Psi_{AB}^+$  : dans l'espace inter atomique, les fonctions s'ajoutent. La probabilité de trouver les électrons dans cette zone de l'espace augmente également. Il s'agit d'un partage de deux électrons dans l'espace inter atomique : C'est la définition d'une liaison.  $\Psi_{AB}^+$  est une orbitales moléculaire liante.
- L'orbitale  $\Psi_{AB}^-$  : dans l'espace interatomique, les fonctions se retranchent. Donc on ajoute une fonction  $\psi_A$  positive à une fonction ( $-\psi_B$ ) négative. Les fonctions mathématiques définissant  $\psi_A$  et  $\psi_B$  sont les mêmes, donc, exactement à équidistance des noyaux des atomes  $A$  et  $B$ , cette somme est nulle. Cette surface associée à une fonction d'onde (orbitale moléculaire  $\Psi_{AB}^-$ , est appelée surface nodale. Sur cette surface, la probabilité de trouver les électrons est nulle.  $\Psi_{AB}^-$  est une orbitales moléculaire antiliante.

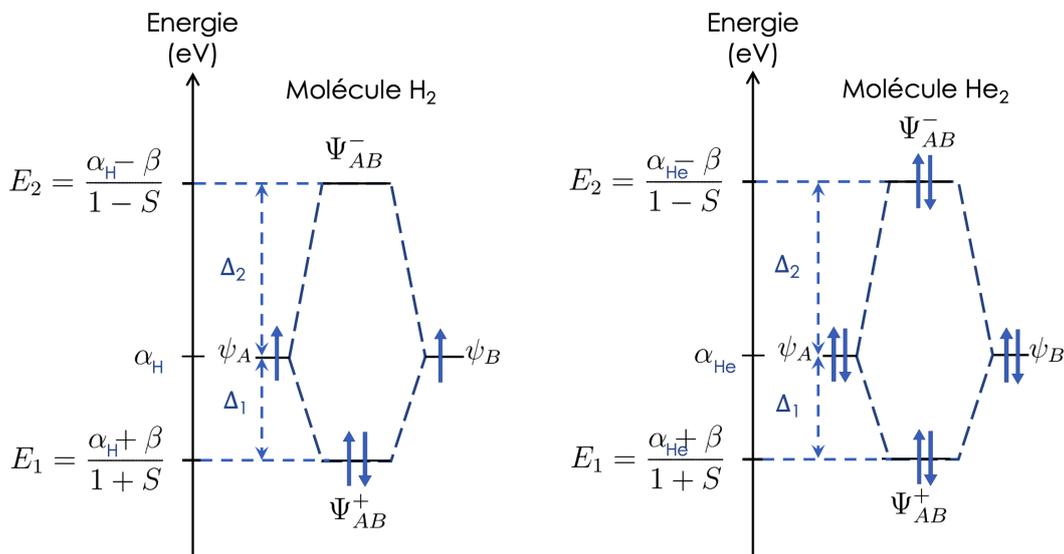


Figure 2.7 – Diagramme d'énergie des Orbitales Moléculaires de  $H_2$  (à gauche) et  $He_2$  (à droite)

### 2.6.1.2 Analyse des énergies

Chaque orbitale atomique  $\psi_A$  et  $\psi_B$  est associée à un niveau énergétique de valeur  $\alpha$ . Les énergies des orbitales moléculaires  $E_1$  et  $E_2$  sont réparties de part et d'autre de cette valeur intermédiaire Fig. 2.7. La différence entre  $\alpha$  et  $E_1$  est alors plus faible que celle entre  $\alpha$  et  $E_2$ . Cette différence explique la stabilité des molécules par rapport aux atomes séparés.

## 2.6.2 Aspect physique d'une liaison chimique :

Dans le modèle de Lewis la liaison résultait de la mise en commun d'un doublet électronique entre deux atomes, cette idée simple reste grossièrement valable dans le modèle quantique dans lequel la liaison chimique résultera du recouvrement de deux orbitales atomiques pour donner deux orbitales moléculaires.

Il existe deux types de recouvrements qui conduiront à deux types de liaisons différentes. Nous détaillerons que les liaisons faisant intervenir des orbitales atomiques de type  $s$  ou  $p$ .

### 2.6.2.1 Liaisons de type $\sigma$ :

Le recouvrement axial conduit à des liaisons de type  $\sigma$ , nous le retrouvons entre des orbitales atomiques de type  $s$  (Fig. 2.8), entre les orbitales  $p_z$  (Fig. 2.11) et même entre  $s$  et  $p_z$  (Fig. 2.12), il faut préciser que par convention l'axe  $z$  étant l'axe de recouvrement (l'axe de liaison), alors ce type de recouvrement on le retrouve principalement sur cet axe, et ça se manifeste quand les deux orbitales en interaction se pointent l'une vers l'autre.

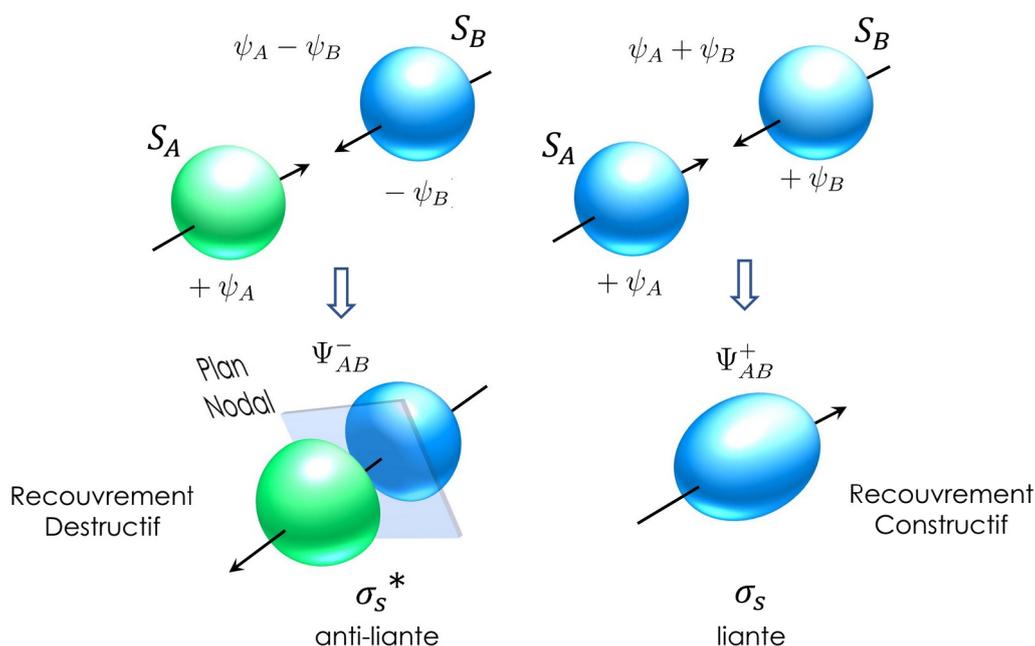


Figure 2.8 – Recouvrement axial entre orbitales de type  $s$

On a vu dans les démonstrations que les orbitales atomiques  $\psi_A$  et  $\psi_B$  sont totalement identiques, on a donc  $a^2 = b^2$  soit  $a = \pm b$ . alors on trouvera deux cas, un recouvrement avec  $+\psi_B$  et un autre avec  $-\psi_B$ , faut juste savoir que le signe de la fonction d'onde n'as pas de signification physique, sauf que son module traduit la probabilité de présence d'électrons dans l'espace. C'est important de savoir que la différence de signe pour un seul électron ça n'a aucun intérêt, mais dès qu'on considère plusieurs électrons pouvant occuper plusieurs orbitales, ces derniers peuvent interférer constructivement ou destructivement, d'une manière qui dépend crucialement (fondamentalement) de ces signes. Alors on peut dire que la distribution électronique dans les molécules, ne peut être déterminée que si on connaît les signes de ces fonctions d'onde.

Pour mieux comprendre on va prendre le cas de  $H_2$  le dihydrogène, l'exemple le plus simple pour un modèle diatomique. chaque  $H$  contribue avec  $1s$  comme orbitale atomique (OA), donc on trouvera deux orbitales moléculaires (OM) Fig. 2.7 liante  $\sigma_s$  ou ( $\Psi_{AB}^+$ ) et anti-liante  $\sigma_s^*$  ( $\Psi_{AB}^-$ ).

En général, à partir de  $n$  orbitales atomiques, nous pouvons construire  $n$  orbitales moléculaires.

**Remarque :** Pour les molécules diatomiques homonucléaires, il est utile de décrire une orbitale moléculaire en identifiant sa symétrie, le comportement de la fonction d'onde lorsqu'elle est inversé par le centre d'inversion. Ainsi, si nous considérons n'importe quel point sur l'orbitale de liaison  $\sigma$ , puis on le projette à travers le centre de la molécule et à égale distance de l'autre côté, alors on arrive à une valeur identique de la fonction d'onde (Fig. 2.9). Cette pseudo symétrie **gerade** (du mot allemand qui désigne «pair») est désigné par un indice **g**, comme dans  $\sigma_g$ . En revanche, la même procédure appliquée à l'orbitale anti-liante aboutit au signe opposé de la fonction d'onde. Cette symétrie **ungerade** («symétrie impaire») est désigné par un indice **u**, comme dans  $\sigma_u$ . Cette classification de symétrie d'inversion n'est pas applicable aux molécules diatomiques formées par des atomes de deux éléments différents (hétéronucléaires) car ces molécules n'ont pas de centre d'inversion.

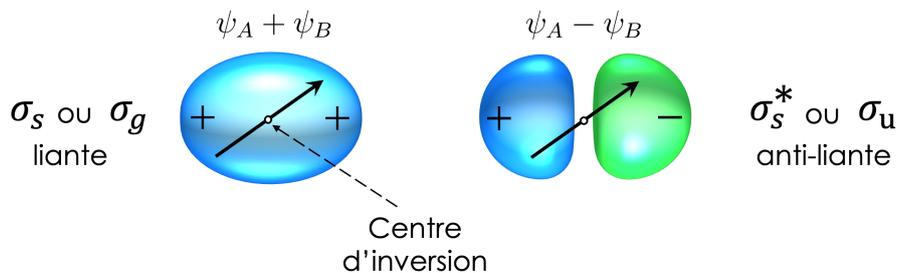


Figure 2.9 – Centre d'inversion de la fonction d'onde de type  $\sigma$ .

Dans la molécule de dihydrogène il y a deux électrons à loger, ces derniers peuvent entrer dans  $\sigma_s$  en appariant leurs spins (comme l'exige le principe de **Pauli**). La configuration de l'état fondamental est donc  $1(\sigma_s)^2$  ou  $(\sigma_{1s})^2$  qui veut dire que les atomes sont reliés par une liaison constituée d'une paire d'électrons dans une orbitale moléculaire de type sigma.

à ce niveau, la théorie des orbitales moléculaires définit l'ordre de liaison qui constitue la molécule, appelé aussi l'indice de liaison  $L_n$  qui se déduit par l'équation suivante :

$$L_n = \frac{1}{2}(\text{nombre d'électrons d'orbitals liants} - \text{nombre d'électrons d'orbital antiliants})$$

si on applique cette équation sur l'exemple de dihydrogène on trouve  $L_n = 1$ , qui veut dire qu'il y a qu'une seule liaison qui constitue la molécule  $\mathbf{H}_2$

$$L_n = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

il y'a un autre cas qu'il faut le souligner pour mieux comprendre les deux types de recouvrement. Dans le cas de l'hélium  $\mathbf{He}_2$  l'importance de l'orbital anti-liante est évidente si on prend en considération l'existence de cette hypothétique molécule. le diagramme énergétique d'orbitale moléculaire de  $\mathbf{He}_2$  (Fig. 2.7) présente un grande ressemblance qualitative avec le  $\mathbf{H}_2$ , un totale de quatre électrons qui vont occupés les orbitales moléculaires. la configuration électronique de cette molécule est  $1(\sigma_s)^2 1(\sigma_s^*)^2$  on peut trouver dans quelque ouvrage une autre forme d'écriture  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$ . dans cet exemple si on applique l'équation d'indice de liaison on trouve  $L_n = 0$ , qui veut dire qu'il n'y a pas de liaison entre les deux atomes de Hélium et par la suite la molécule de  $\mathbf{He}_2$  n'existe pas (hypothétique) .

$$L_n = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$$

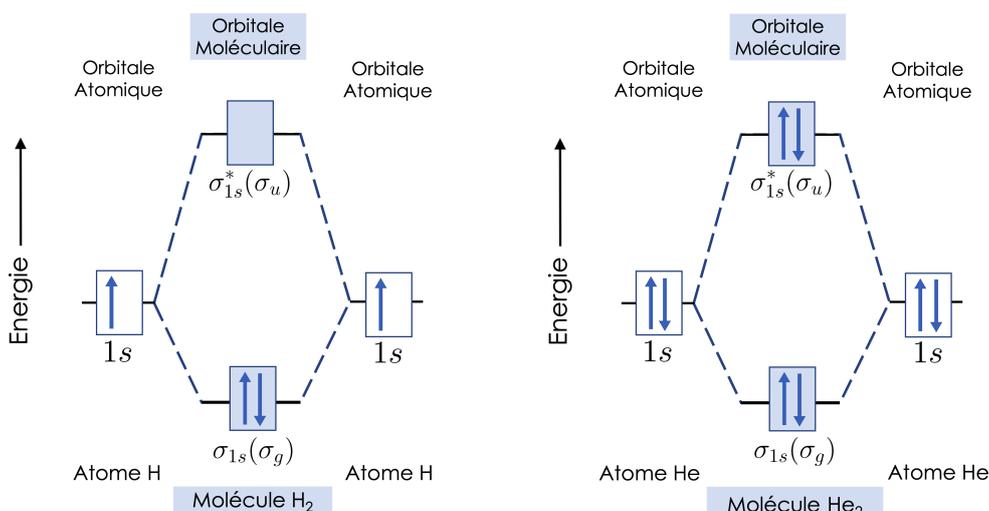


Figure 2.10 – Diagramme d'orbitale moléculaire de  $\mathbf{H}_2$  (à gauche) et  $\mathbf{He}_2$  (à droite).

Le diagramme des deux exemples précédant peut se présenter autrement (plus simple et le plus courant) (Fig. 2.10) , les orbitales atomiques de départ à l'extérieur comme référence et les orbitales moléculaires au

milieu. on rappelle que les orbitales atomiques montrées sur les deux côtés du diagramme se sont combinées pour former les orbitales moléculaires. Ils sont sur le diagramme pour montrer les énergies des orbitales sur les atomes isolés par rapport à celles des orbitales moléculaires et pour montrer quelles orbitales atomiques forment les orbitales moléculaires.

A l'aide de ces diagrammes, la théorie d'orbitale moléculaire montre que les deux électrons de la molécule  $H_2$  sont dans l'orbitale moléculaire de liaison, du point de vue énergétique ces électrons se retrouvent dans un niveau énergétique plus stable qu'un atome isolé ( $E_{1s} > E_{\sigma_{1s}}$ ), donc l'hydrogène est plus stable lié avec un autre atome que de rester dans une forme monoatomique.

Dans le cas de l'hélium, les atomes isolés sont un peu plus stables que  $He_2$ , donc cette molécule ne se formera pas. Nous savons déjà que les atomes de l'hélium sont stables et non réactifs, et ne se combinent pas les uns avec les autres.

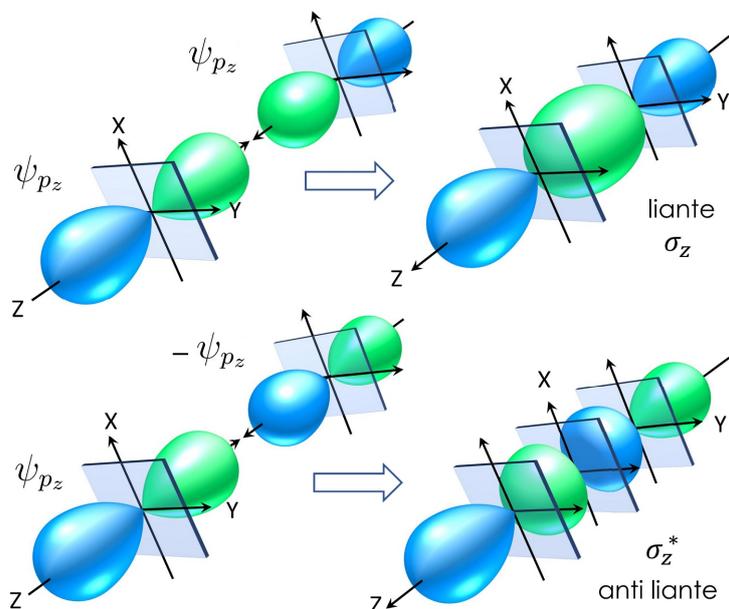


Figure 2.11 – Recouvrement axial entre orbitales de type  $p_z$

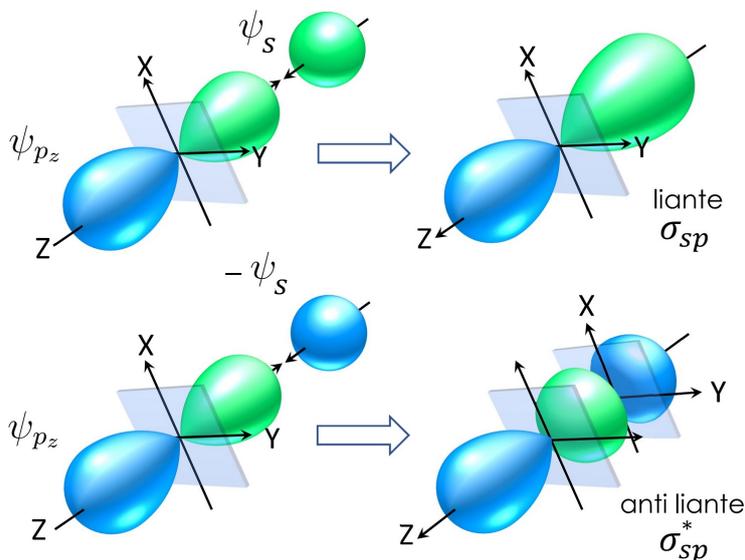


Figure 2.12 – Recouvrement axial entre orbitale de type  $s$  et un autre de type  $p_z$

Dans le cas d'un recouvrement axial  $\sigma_z$  (ou  $\sigma_{p_z}$ ) sur la figure (Fig. 2.11) on le retrouve en générale dans une molécule diatomique hétéro-nuclaire (par exemple  $HF$  ou  $LiF$ ). Les diagrammes d'orbitales moléculaires pour ces molécules sont similaires Fig. 2.13 à ceux des molécules homo-nucléaires lorsque les orbitales de valence d'un atome sont assez proches en énergie des orbitales de valence de l'autre atome (une différence), il est important de savoir qu'il existe deux critères de combinaison entre orbitale atomique **OA** :

- critère d'énergie. Les **OA** d'énergie très éloignées ne se combinent pas. En général, les énergies des **OA**

combinées diffèrent de moins de 10 eV.

- critère de symétrie. Le recouvrement est nul entre des **OA** de types de symétrie différents. Leur combinaison ne conduit à aucune liaison quelle que soit sa longueur.

Dans les modèles hétéronucléaire faut respecter et vérifier la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les **OA** qui forment les **OM** de type  $\sigma_{sp}$  (ou  $\sigma_{sp_z}$ ) sur la figure (Fig. 2.12).

L'interaction des orbitales atomiques qui se chevauchent (pour donner un recouvrement, et par la suite une liaison moléculaire) diminue à mesure que la différence d'énergie de ces derniers augmente. S'il existe une grande différence ( $\Delta E > 12$  eV) l'orbitale moléculaire n'est plus stable par rapport à un atome isolée, La figure Fig. 2.13 présente le diagramme de l'orbitales moléculaires du **HF**. La différence énergétique des orbitales ato-

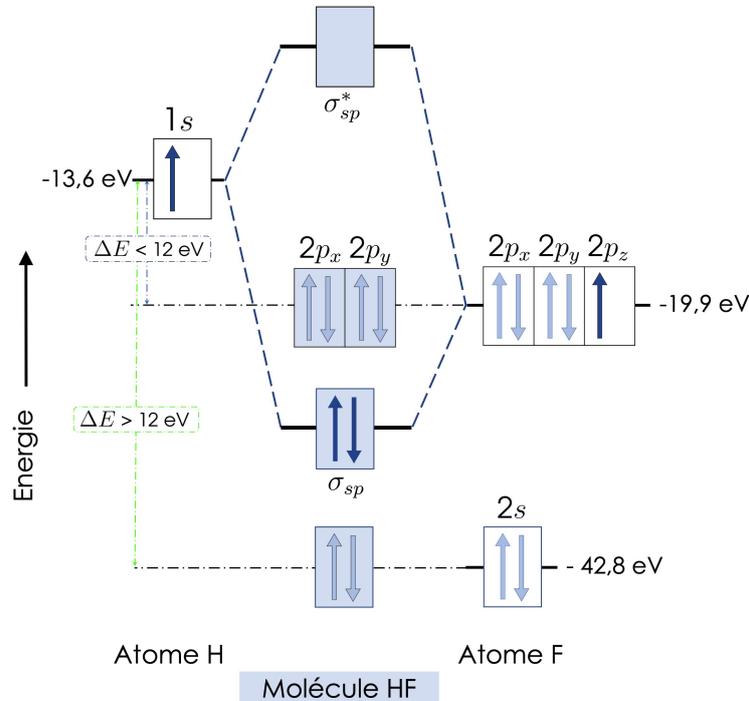


Figure 2.13 – Diagramme d'orbital moléculaire de **HF**

miques dans le **HF** est si importante que les orbitales moléculaires les plus stable sont exclusivement les orbitale atomique de fluor. par contre il y a faible interaction entre l'orbitale 1s de l'hydrogène et l'orbitale 2p du fluor mais celui qui est dirigé vers l'hydrogène en l'occurrence 2p<sub>z</sub> (celui de l'axe de recouvrement) d'autant plus la différence d'énergie est ( $\Delta E = -13,6 - (-19,9) = 6,3 < 12$  eV).

Deux des huit électrons de valence dans le **HF** se trouvent dans cette orbitale moléculaire (la liaison covalente). Les six autres occupent des orbitales moléculaires qui sont essentiellement les orbitales atomiques 2s et 2p restantes du fluor et ne contribuent pas dans la formations de la liaison (parce qu'elles ne participent pas dans le recouvrement), la configuration électronique sera donc :  $2s^2 (\sigma_{sp})^2 2(p_x^2 p_y^2)$ . L'ordre de liaison  $L_n$  est égal à 1 car il n'y a que deux électrons liants .

$$L_n = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

### 2.6.2.2 Liaisons de type $\pi$ :

Le recouvrement latéral conduit à des liaisons de type  $\pi$ , nous le retrouvons entre des orbitales atomiques de type  $p_x$  (Fig. 2.14), et aussi entre les orbitales  $p_y$  (Fig. 2.15).

Pour rappel, chaque type de recouvrement donne possibilité liante et anti-liante, faut juste préciser leur valeur énergétique.

Les orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$  de chaque atome qui constituent la liaison atomique, sont perpendiculaires à l'axe de recouvrement et peuvent se chevaucher latéralement, ce dernier peut être constructif et destructif. La notation  $\pi$  est l'analogue à "p" l'orbital atomique, vue l'existence d'une ressemblance entre eux si on observe l'orbitale moléculaire le long de l'axe recouvrement.

Les recouvrement le long de l'axe "x" et "y" donne des orbitales moléculaires dégénérées (elles ont la même énergie). Ainsi, dans les molécules diatomiques homonucléaires (celle qui est constituée de deux atomes du même élément) des dix premiers éléments, les orbitales moléculaires dérivées des orbitales atomiques  $p_x$  et  $p_y$  donnent deux orbitales liantes dégénérées (de basse énergie) et deux orbitales antiliantes dégénérées (de haute énergie).

Plusieurs éléments non métalliques de la seconde période existent sous forme de molécules diatomiques homonucléaires  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{F}_2$ . La théorie orbitale moléculaire est utile pour décrire la liaison dans ces molécules bien connues et d'autres moins telles que  $\text{Li}_2$ ,  $\text{B}_2$  et  $\text{C}_2$ . Dans la seconde période, la couche de valence est formée par des orbitales atomiques  $2s$  et  $2p$ . En raison de la faible énergie des orbitales et des électrons internes (les électrons de coeur)  $1s$ , ils ne seront pas inclus dans la liaison de molécules d'éléments de seconde période. chaque atome a quatre orbitales atomiques de valence ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ ), il y a un total de huit orbitales atomiques utilisées pour construire le diagramme d'orbitale moléculaire de ces molécules diatomiques.

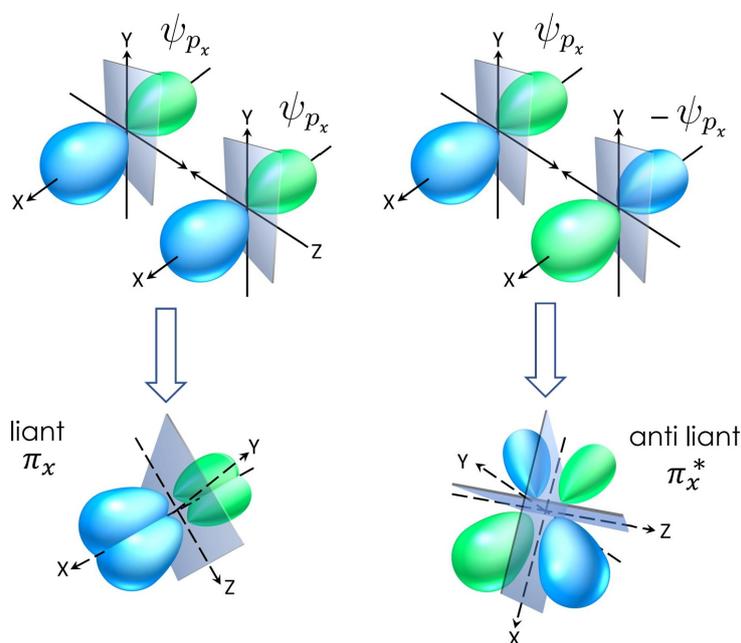


Figure 2.14 – Recouvrement latéral entre orbitales de type  $p_x$

Les molécules diatomiques de seconde période forment des orbitales moléculaires  $\sigma_s$  et  $\sigma_s^*$  à partir des orbitales  $2s$  sur les deux atomes, analogues à celles formées à partir des orbitales  $1s$  pour  $\text{H}_2$ . Les orbitales  $2p$  se combinent pour donner deux types différents d'orbitales moléculaires. Le premier ensemble d'orbitales moléculaires provient du chevauchement latéral d'une orbitale  $p_x$  ou  $p_y$  sur un atome avec une orbitale  $p_x$  ou  $p_y$  sur l'autre atome, orientée le long de l'axe de recouvrement

Dans ces éléments on distingue deux type de diagramme qui explique la formation des liaisons chimique adéquates, un recouvrement avec et sans interaction entre orbitale  $s$  et  $p_z$  respectivement Fig. 2.17 et Fig. 2.16

**La molécule de difluor :** La configuration électronique dans le  $\text{F}_2$  est :

$2(\sigma_s)^2 2(\sigma_s^*)^2 2(\sigma_z)^2 2(\pi_x \pi_y)^4 2(\pi_x^* \pi_y^*)^4$  (voir Fig. 2.16 du droite). L'ordre de liaison  $L_n$  est égal à 1 (simple liaison) car il n'y a huit électrons liants et six dans les orbitales anti-liant .

$$L_n = \frac{1}{2}(8 - 6) = 1$$

Les quatre électrons dans les orbitales moléculaires ( $\sigma_s$ ) et ( $\sigma_s^*$ ) ne contribuent pas dans la liaison, l'orbitale anti-liante avec sa nature destructive empêche la formation de la liaison via l'orbitale liante (constructive), de

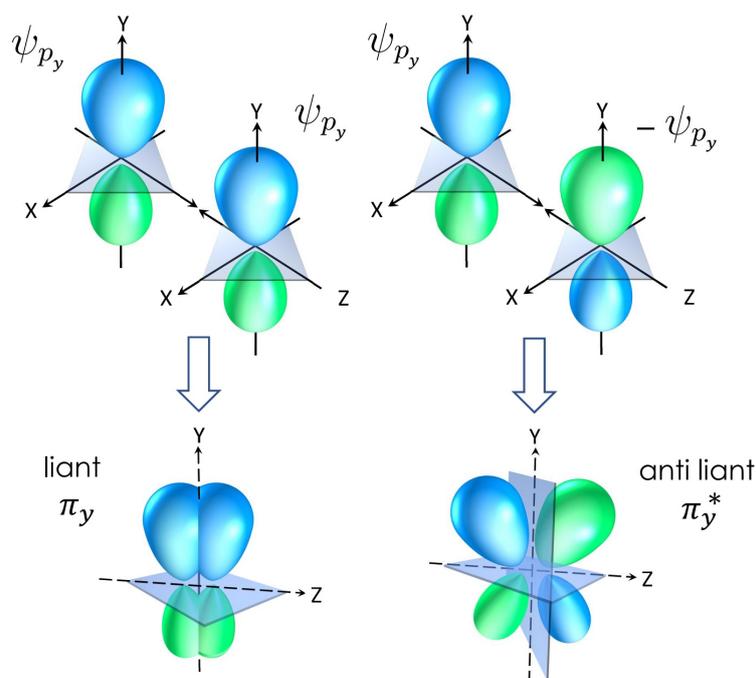
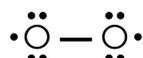


Figure 2.15 – Recouvrement latéral entre orbitales de type  $p_y$

ce fait des doublet non liant trouvent leur place sur chaque atome, pour résumer le phénomène : un doublet anti-liant détruit le liant pour donner le non-liant. Cette description de liaison est cohérente avec l'ordre des liaisons prédit par la structure de Lewis, Les paires isolées sur les atomes d'azote correspondent aux paires d'électrons dans les orbitales moléculaires ( $\sigma_s$ ) et ( $\sigma_s^*$ ).

**La molécule de dioxygène :** Comme indiqué précédemment, la théorie des liaisons de valence prédit que  $O_2$  ne contient pas d'électrons non appariés. pour montrer ces électrons sur cette molécule, il faudrait une structure semblable à la suivante :



Cette structure est déficiente, parce qu'elle implique la présence d'une seule liaison covalente alors que les mesures expérimentales montrent que la molécule contient une liaison double, et aussi parce que chaque atome d'oxygène est entouré de sept électrons ce qui contrevient avec la règle de l'octet. d'après la configuration électronique de l'oxygène, il y a 12 électrons de valence au totale dans la molécule de  $O_2$ , et d'après le diagramme d'orbitale moléculaire, la configuration moléculaire est la suivante :

$2(\sigma_s)^2 2(\sigma_s^*)^2 2(\sigma_z)^2 2(\pi_x \pi_y)^4 2(\pi_x^* \pi_y^*)^2$  (voir Fig. 2.16 à gauche), pour un ordre de liaison qui vaut 2 et c'est une double liaison dans cette molécule.

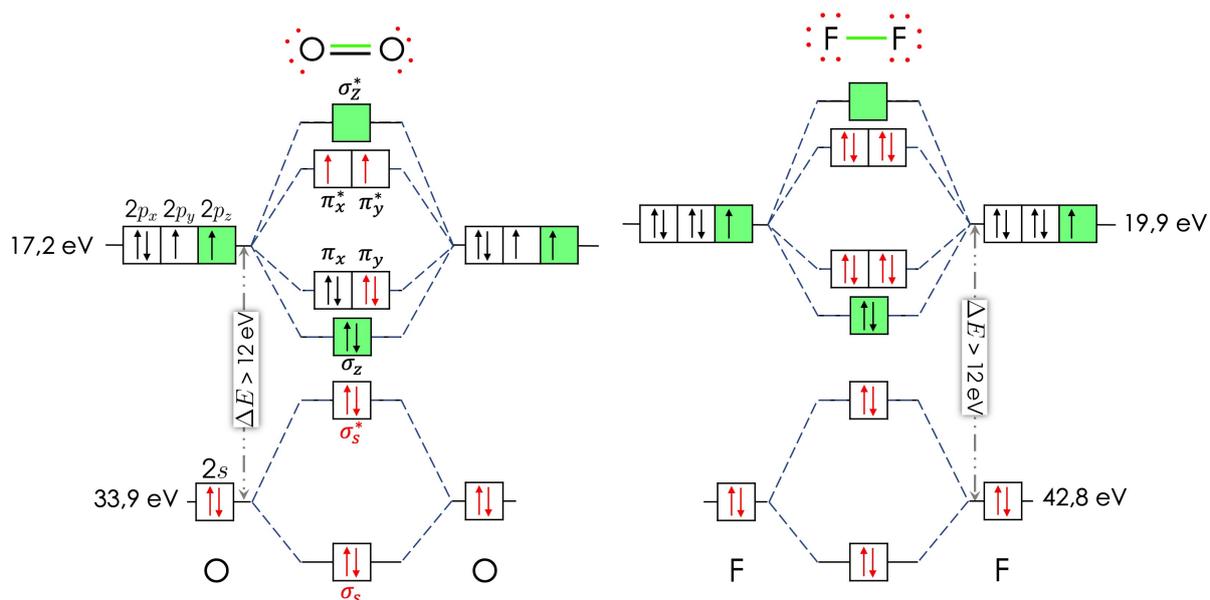
$$L_n = \frac{1}{2}(10 - 6) = 2$$

Suivant la règle de **Hund**, ces électrons sont placés dans des orbitales séparées avec des spins parallèles. la théorie des orbitales moléculaires rend correctement compte des observations expérimentales d'une double liaison et la présence de deux électrons non appariés dans  $O_2$ .

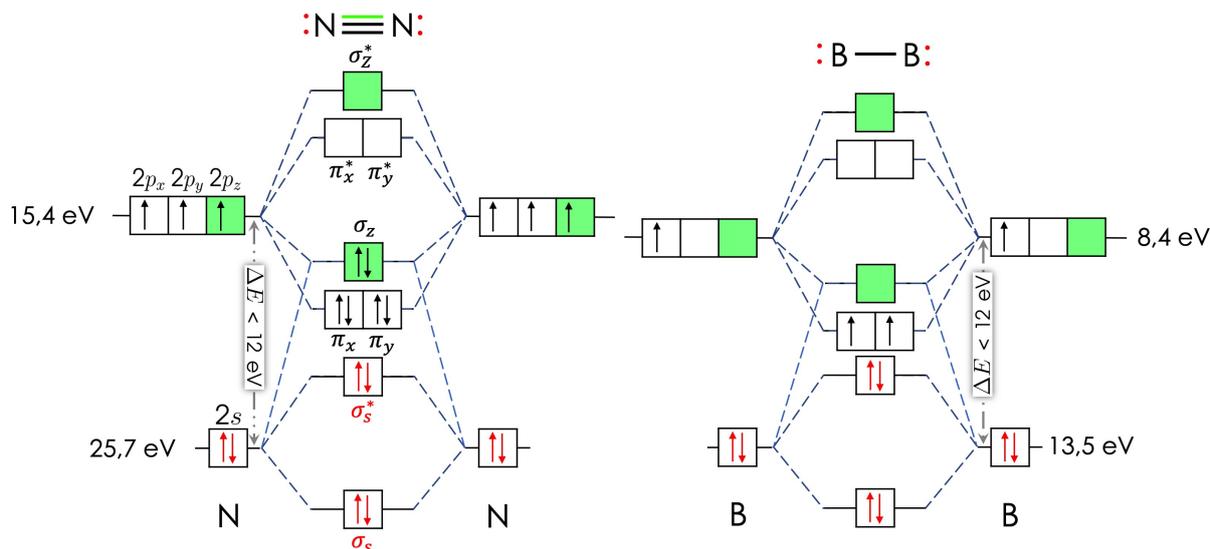
**La molécule de diazote :** La configuration électronique dans le  $N_2$  est  $2(\sigma_s)^2 2(\sigma_s^*)^2 2(\sigma_z)^2 2(\pi_x \pi_y)^4$ . L'ordre de liaison  $L_n$  est égal à 3 (triple liaison) car il n'y a que huit électrons liants et deux dans les orbitales anti-liante.

$$L_n = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$$

Contrairement aux molécules précédente, ceux qui présente une différence d'énergie supérieur à 12 eV entre ses orbitales atomiques  $s$  et  $p$ , l'azote tel que le Bore avec un décalage respectif de 10 et 5 eV, ils vont avoir un désordre énergétique appelé également une pollution  $sp$  qui se manifeste par un changement d'état énergétique des recouvrement axial de type sigma ( $\sigma_s$  et  $\sigma_s^*$ ), un qui va gagné en stabilité et l'autre avec une perte, le diagramme sur la Fig. 2.17 dévoile ce changement et l'interaction entre  $s$  et  $p$



**Figure 2.16** – Diagramme d’orbitale moléculaire de  $O_2$  (à gauche) et  $F_2$  (à droite) sans une interaction entre l’orbitale  $s$  et  $p_z$

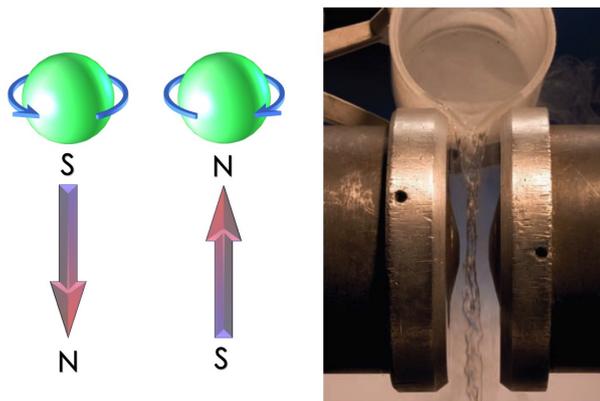


**Figure 2.17** – Diagramme d’orbitale moléculaire de  $N_2$  (à gauche) et  $B_2$  (à droite) avec une interaction entre l’orbitale  $s$  et  $p_z$

### 2.6.3 Les propriétés magnétiques des molécules :

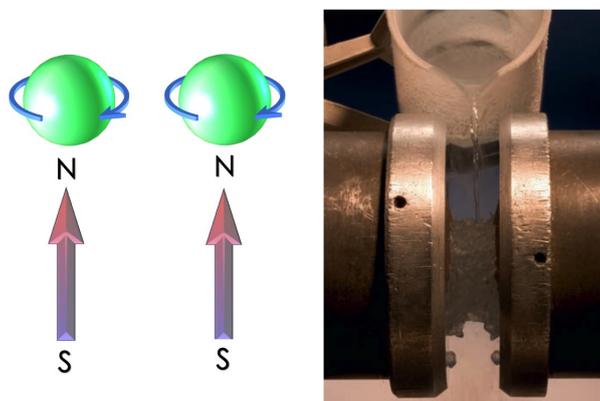
Le principe de **Pauli** et la règle de **Hund** ont été démontrés par le biais d’expériences portant sur les propriétés magnétiques. Comme chaque électron d’un atome induit un champ magnétique, l’appariement de deux électrons de spins opposés dans une orbitale résulte en un champ magnétique nul puisque le champ magnétique d’un électron annule celui de l’autre.

On appelle substance diamagnétique celle dont les électrons sont tous appariés (des paires d’électrons) et qui, soumise au champ magnétique d’un aimant, sera repoussée hors de ce champ.



**Figure 2.18** – Comportement d’une substance liquide diamagnétique dans un champ magnétique,  $N_2$  (à droite), ça correspond a des spine antiparallèles (à gauche)

Par contre, une substance paramagnétique est une substance qui a un ou plusieurs électrons non appariés (un ou plusieurs électrons célibataire) et qui, soumise au champ magnétique d’un aimant, serant attirée dans ce champ. Les mesures des propriétés magnétiques constituent la preuve la plus évidente des configu-



**Figure 2.19** – Comportement d’une substance liquide paramagnétique dans un champ magnétique,  $O_2$  (à droite), ça correspond a des spine parallèles (à gauche)

	$Li_2$	$B_2$	$C_2$	$N_2$	$O_2$	$F_2$	
$\sigma_z^*$	<input type="checkbox"/>	$\sigma_z^*$					
$\pi_x^*, \pi_y^*$	<input type="checkbox"/>	$\pi_x^*, \pi_y^*$					
$\sigma_z$	<input type="checkbox"/>	$\pi_x, \pi_y$					
$\pi_x, \pi_y$	<input type="checkbox"/>	$\sigma_z$					
$\sigma_s^*$	<input type="checkbox"/>	$\sigma_s^*$					
$\sigma_s$	<input type="checkbox"/>	$\sigma_s$					
Ordre de liaison	1	1	2	3	2	1	
Longueur de liaison (pm)	267	159	131	110	121	142	
Energie de liaison (KJ/mol)	104,6	288,7	627,6	941,4	498,7	156,9	
Propriétés magnétique	Diamagnétique	Paramagnétique	Diamagnétique	Diamagnétique	Paramagnétique	Diamagnétique	

Avec interaction entre s et p

Sans interaction entre s et p

**Figure 2.20** – Tableau

rations électroniques spécifiques des éléments. Les progrès réalisés dans le domaine de l'instrumentation ces 30 dernières années ont permis de déterminer le nombre d'électrons non appariés dans certains atomes. Par expérience, on sait que l'atome d'hélium est diamagnétique dans son état fondamental, comme le prévoit le principe de Pauli. Il existe une règle utile à garder en mémoire, tout atome ou molécule contenant un nombre impair d'électrons est paramagnétique, car pour que l'effet magnétique s'annule, il faut un nombre pair d'électrons. Par contre, les atomes qui contiennent un nombre pair d'électrons peuvent être soit diamagnétiques, soit paramagnétiques.

## 2.6.4 L'hybridation des orbitales atomiques :

Par définition l'hybridation est un Processus théorique, non observé, donnant lieu au fusionnement d'orbitales atomiques pures de manière à obtenir un ensemble de nouvelles orbitales, appelées orbitales hybrides, qui servent ensuite à décrire une liaison covalente à l'aide de la théorie de la liaison de valence.

La théorie **VSEPR** permet de déterminer les angles de liaison et de prédire les géométries moléculaires. Cette théorie est une approche qualitative basée sur l'expérience, développée à partir de la théorie de **Lewis**. La mécanique quantique a permis l'élaboration d'une autre théorie, basée sur l'équation de **Schrödinger** et sur la théorie de la liaison de valence, la théorie de l'hybridation des orbitales atomiques. Proposée par **Pauling** en 1931, et cette dernière nous permet d'établir une explication mathématique.

On prend un exemple, pour décrire la molécule d'hydrocarbure la plus simple à l'aide de la théorie de la liaison de valence **VSEPR**, on considère d'abord uniquement les orbitales de la couche de valence de la configuration électronique du carbone à l'état fondamental.



avec les deux électrons non appariés qui se trouvent sur l'orbitale  $2p$ , on prédit que la molécule d'hydrocarbure la plus simple est  $\text{CH}_2$  qui se formule sous le modèle de  $\text{AX}_2\text{E}_1$  et que l'angle de liaison est d'à peu près  $120^\circ$ . Cependant, il serait très étonnant que cette molécule soit stable, car elle ne respecte pas la règle de l'octet. Le carbone a six électrons est l'hydrocarbure stable le plus simple est le méthane,  $\text{CH}_4$ .

Pour expliquer l'existence des quatre liaisons covalentes de cette molécule il faut tracer les cases quantiques du carbone de la couche de valence.

En supposant que l'un des électrons de l'orbitale  $2s$  se déplace vers une orbitale  $2p$  non occupée suite à une absorption d'énergie. La configuration électronique qui en résulte est celle d'un atome à l'état excité.



La présence de trois orbitales  $2p$  mutuellement perpendiculaires dans la configuration électronique à l'état excité donne à penser que la molécule comprend trois liaisons  $\text{C—H}$  dont l'angle de liaison est de  $90^\circ$ . La quatrième liaison  $\text{C—H}$  serait due au recouvrement de l'orbitale  $2s$  de l'atome de carbone et de l'orbitale  $1s$  de l'atome d'hydrogène. Cette dernière liaison serait orientée de manière à interagir le moins possible avec les trois autres liaisons  $\text{C—H}$ . Cependant, selon les données expérimentales, les quatre liaisons  $\text{C—H}$  ont toutes la même longueur et la même énergie de liaison, et la valeur de l'angle des quatre liaisons  $\text{H—C—H}$  est la même, soit  $109,5^\circ$ , qui est la valeur de l'angle d'un tétraèdre. La méthode VSEPR permet de prédire une telle géométrie moléculaire tétraédrique (voire [Page 55](#)), et la configuration électronique de l'atome de carbone à l'état excité nous donne le nombre voulu de liaisons carbone-hydrogène, mais ne permet pas de prévoir les valeurs exactes des longueurs, des énergies et des angles de liaison. L'analyse précédente des liaisons de  $\text{CH}_4$  repose sur l'hypothèse que les orbitales ( $s, p, d, \dots$ ) des atomes liés sont du même type que celles des atomes libres, mais il semble que cette hypothèse ne se vérifie pas dans de nombreux cas. Il existe cependant un moyen de surmonter ce problème.

### 2.6.4.1 Hybridation $sp^3$ :

dans la molécule  $\text{CH}_4$ , on trouve l'orbitale hybride de type  $sp^3$ , c'est une « fusionne » entre l'orbitale  $2s$  et les trois orbitales  $2p$  de manière à obtenir quatre nouvelles orbitales équivalentes quant à l'énergie et à la forme, et orientées vers les quatre sommets d'un tétraèdre.

La figure suivante [Fig. 2.21](#) représente l'hybridation, qui donne un ensemble de quatre nouvelles orbitales, appelées orbitales hybrides  $sp^3$ . La notation des orbitales de ce type repose sur la nature et le nombre des orbitales atomiques à l'aide desquelles les hybrides sont formés. Dans les cas où la meilleure description d'une structure moléculaire est obtenue par un modèle d'hybridation de la théorie de la liaison de valence, il est important de se rappeler les principes suivants.

- En général, on peut utiliser un modèle d'hybridation pour les atomes qui prennent part à des liaisons covalentes, mais on emploie le plus souvent un modèle de ce type seulement pour les atomes centraux.
- Le nombre d'orbitales hybrides résultant d'un modèle d'hybridation est égal au nombre total d'orbitales atomiques combinées.

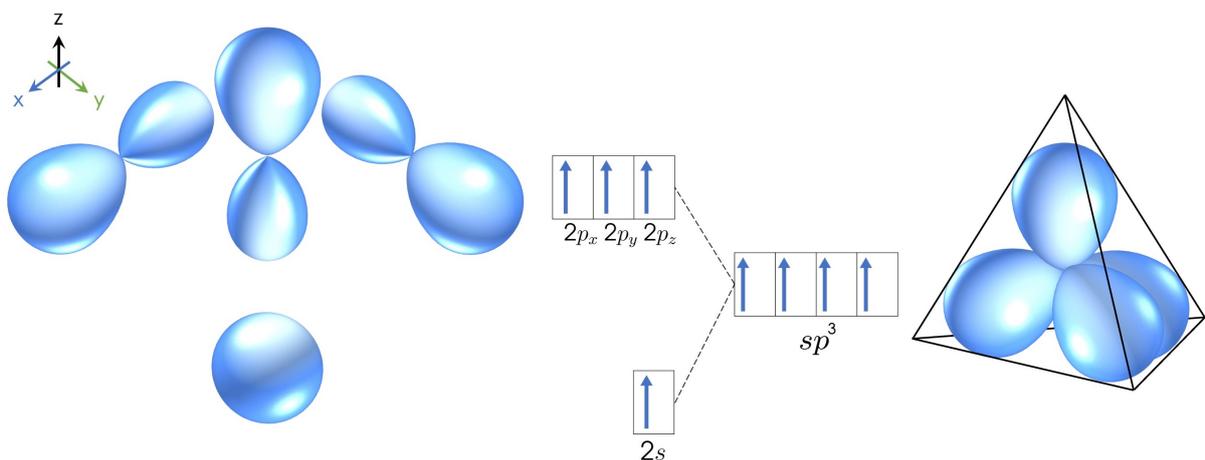


Figure 2.21 – Hybridation de type  $sp^3$

- Lors de la formation de liaisons covalentes, le recouvrement peut se produire entre des orbitales hybrides et des orbitales atomiques pures ou d'autres orbitales hybrides.
- La géométrie moléculaire est déterminée par la forme et l'orientation des orbitales hybrides, qui diffèrent de la forme et de l'orientation des orbitales atomiques.

Pour illustrer le rôle des orbitales hybrides  $sp^3$  dans la formation des liaisons du méthane, on représente l'hybridation de l'atome central de carbone par les cases quantiques, et le recouvrement d'orbitales par la figure suivante. L'hybridation  $sp^3$  devrait s'appliquer non seulement aux structures du type  $AX_4$  (voir Page 55, comme celle de  $CH_4$  Fig. 2.22 à droite), mais aussi aux structures du type  $AX_3E$  (comme celle de  $NH_3$  Fig. 2.22 celle du milieu) ou  $AX_2E_2$  (comme celle de  $H_2O$  Fig. 2.22 à gauche).

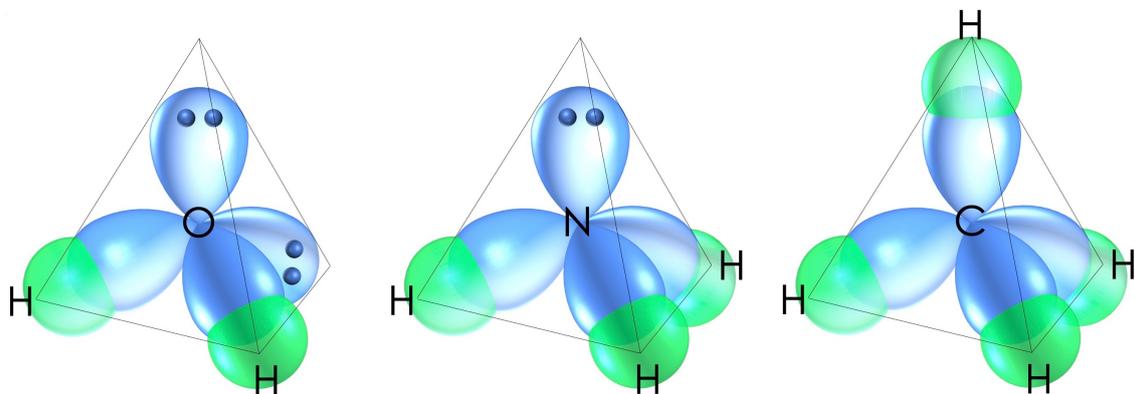


Figure 2.22 – Les Orbitales hybrides  $sp^3$  dans différents modèles

dans la molécule d'ammoniac  $NH_3$ , on peut former des orbitales hybrides  $sp^3$  à partir des orbitales atomiques de la couche de valence de l'atome central l'azote. Si on assigne les cinq électrons de valence aux quatre orbitales hybrides, il y a un doublet libre dans une orbitale et des électrons non appariés dans les trois autres. Le recouvrement entre des orbitales hybrides contenant les électrons célibataires et des orbitales  $1s$  des atomes d'hydrogène entraîne la formation des trois liaisons  $N-H$ . La valeur théorique de l'angle des liaisons  $H-N-H$ , soit  $109,5^\circ$ , est proche de la valeur observée, soit  $107,4^\circ$ .



Un modèle similaire d'hybridation de  $H_2O$  explique la formation de deux liaisons  $O-H$  et la présence de deux doublets libres autour de l'atome d'oxygène. par contre la valeur observée est  $104,5^\circ$ .



Comme nous l'avons souligné dans la méthode VSEPR Page 55, le fait que les angles de liaison sont légèrement plus petits que ceux d'une structure tétraédrique s'explique par la présence de forces de répulsion exercées par les doublets libres sur les doublets liants.

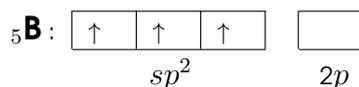
### 2.6.4.2 Hybridation $sp^2$ :

Le modèle d'hybridation  $sp^2$  s'avère particulièrement utile pour décrire les liaisons covalentes doubles, nous nous intéressons au composés du bore.

La première étape du processus d'hybridation  $sp^2$  comprend le passage d'un électron d'une orbitale  $2s$  à une orbitale  $2p$  non occupée.



Une orbitale  $2s$  et deux orbitales  $2p$  occupées par des électrons célibataires sont transformées en trois orbitales hybrides  $sp^2$ , et que l'orbitale  $2p$  restante ne participe pas à l'hybridation.



La géométrie des trois orbitales hybrides  $sp^2$  se fait dans un plan, selon des angles de  $120^\circ$ . D'après la théorie de la liaison de valence, la molécule  $\text{BF}_3$  est triangulaire plane, et la valeur de l'angle des liaisons  $\text{F—B—F}$  est de  $120^\circ$  Page 54, soit exactement la valeur observée.

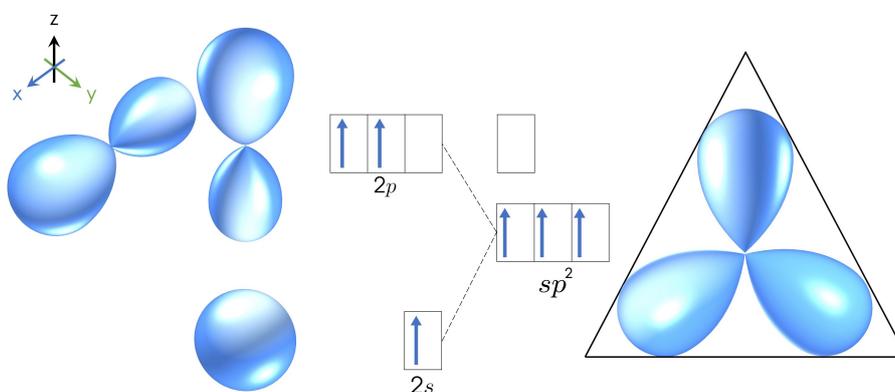


Figure 2.23 – Hybridation de type  $sp^2$

### 2.6.4.3 Les orbitales hybrides $sp$ :

Le modèle d'hybridation  $sp$  est particulièrement utile pour décrire une liaison covalente triple, mais on va prendre un exemple simple. le  $\text{BeCl}_2$ , le Béryllium avec ses deux électrons de valence va subir une excitation, le passage d'un électron de l'orbitale  $2s$  à une orbitale  $2p$  à la base vide, et ces deux derniers vont se fusionner (l'hybridation).

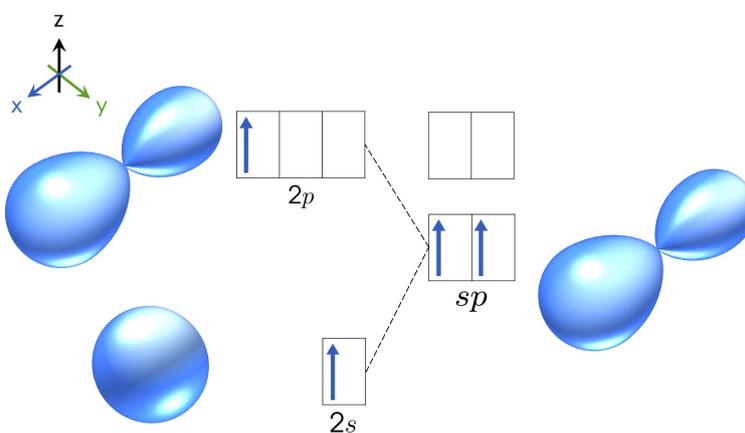


Figure 2.24 – Hybridation de type  $sp$

### 2.6.4.4 Les orbitales hybrides $sp^3d$ :

Tout modèle d'hybridation qui met en jeu uniquement des orbitales  $s$  et  $p$  ne peut contenir plus de huit électrons de valence, soit l'octet. Pour appliquer un modèle d'hybridation à des structures comportant une couche de valence étendue, il faut avoir recours à des orbitales supplémentaires, en l'occurrence à des orbitales de type  $d$ . Par exemple, il faut cinq orbitales hybrides pour décrire les liaisons de  $\text{PCl}_5$ , ce qu'on obtient en combinant une orbitale  $s$ , trois orbitales  $p$  et une orbitale  $d$  de l'atome central de phosphore, nous allons le voir avec les cases quantique de la couche de valence de l'atome centrale :

Etat fondamental :	${}_{13}\text{P}$ :	[Ne]	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$					
Etat excité :	${}_{13}\text{P}$ :	[Ne]	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$				
Etat hybride :	${}_{13}\text{P}$ :	[Ne]	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$				

$sp^3d$

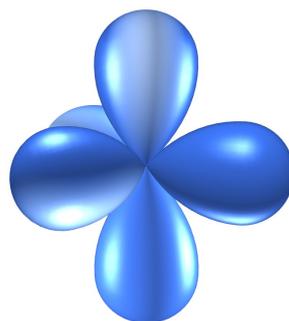


Figure 2.25 – Hybridation de type  $sp^3d$

### 2.6.4.5 Les orbitales hybrides $sp^3d^2$ :

Les orbitales hybrides de l'atome central de soufre dans la molécule  $\text{SF}_6$ , dont la géométrie est octaédrique, sont représentées dans la figure suivante. Pour chaque liaison de  $\text{SF}_6$ , le recouvrement met en jeu une orbitale hybride  $sp^3d^2$  de l'atome de soufre et une orbitale  $2p$  d'un atome de fluor.



Figure 2.26 – Hybridation de type  $sp^3d^2$

**Remarque :** La géométrie symétrique des orbitales hybrides est identique à la géométrie de répulsion prédite par la méthode VSEPR (Page 54) , comme l'indique le tableau suivant :

n+m	VSEPR	Forme géométrique	Angle	Hybridation	exemple	
1 et 2	AX <sub>1</sub>		Linéaire	180°	-	<b>LiH</b>
	AX <sub>2</sub>					<b>BeCl<sub>2</sub></b>
	AX <sub>1</sub> E <sub>1</sub>					<b>CN<sup>-</sup></b>
3	AX <sub>3</sub>		Triangulaire plane	120°	sp <sup>2</sup>	<b>BF<sub>3</sub></b>
	AX <sub>2</sub> E <sub>1</sub>		Coudée	< 120°		<b>SO<sub>2</sub></b>
	AX <sub>1</sub> E <sub>2</sub>		Linéaire	180°		<b>O<sub>2</sub></b>
4	AX <sub>4</sub>		Tétraèdre	109,5°	sp <sup>3</sup>	<b>CH<sub>4</sub></b>
	AX <sub>3</sub> E <sub>1</sub>		Pyramidale trigonal	107,4°		<b>NH<sub>3</sub></b>
	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>		Coudée	104,5°		<b>H<sub>2</sub>O</b>
	AX <sub>1</sub> E <sub>3</sub>		Linéaire	180°		<b>HCl</b>
5	AX <sub>5</sub>		Bipyramidale trigonal	120 et 90°	sp <sup>3</sup> d	<b>PCl<sub>5</sub></b>
	AX <sub>4</sub> E <sub>1</sub>		Balançoire	180, 120 et 90°		<b>SF<sub>4</sub></b>
	AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>		forme T	180 et 90°		<b>BrF<sub>3</sub></b>
	AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>		Linéaire	180°		<b>XeF<sub>2</sub></b>
6	AX <sub>6</sub>		octaédrel	90°	sp <sup>3</sup> d	<b>SF<sub>6</sub></b>
	AX <sub>5</sub> E <sub>1</sub>		Pyramide à base carrée			<b>BrF<sub>5</sub></b>
	AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>		Carré			<b>XeF<sub>4</sub></b>