

Polycopié de cours :
Structure de la matière

Présenté par :
Fatiha BARKA-BOUAI FEL

2014-2015

AVANT-PROPOS

Le présent polycopié de cours que je présente, dans le cadre de mon habilitation (HDR) s'adresse non seulement aux étudiants des tronc-communs Sciences de la matière (SM), Sciences techniques (ST), Hydraulique, Mines, etc...qui reçoivent un enseignement général de chimie mais également à tous ceux qui doivent connaître les bases modernes de cette science, sans pour autant devoir en traiter chaque jour en spécialiste.

Il porte essentiellement sur les notions fondamentales de chimie générale (structure de la matière). Avec des étudiants de formation et de niveau souvent très différents, l'enseignant du premier cycle de l'enseignement supérieur rencontre des difficultés pédagogiques non négligeables. Pour cela, un rappel de quelques notions fondamentales (les états de la matière et méthodes de séparation, les atomes et molécules, les solutions) est nécessaire pour la compréhension du programme que ce soit en cours, en travaux dirigés ou en travaux pratiques.

Les notions les plus modernes dans le domaine de la structure de la matière ont été plus détaillées dans ce cours.

Le chapitre I se rapporte à la structure de l'atome (l'atome, les isotopes, réactions nucléaires, loi de décroissance radioactive, etc...).

Le chapitre II traite de la quantification de l'énergie dans le modèle semi-atomique (dualité onde-corpuscule de la lumière, spectre optique de l'hydrogène, modèles classiques de l'atome, spectre des ions hydrogénoïdes, modèle de Sommerfeld).

Le chapitre III concerne le modèle quantique de l'atome où est introduite une théorie nécessaire à la description rigoureuse des propriétés de l'atome, la mécanique ondulatoire, (hypothèse de Louis de Broglie, principe d'incertitude d'Heisenberg, l'équation de Schrödinger, configurations électroniques d'un édifice monoatomique).

Le chapitre IV est dédié à la classification périodique des éléments où seront traités plusieurs points (principe de la classification périodique, lois et propriétés, propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments, les familles chimiques).

Le dernier chapitre est réservé à la liaison chimique (la liaison ionique, la liaison covalente, structure de Lewis, la méthode VSEPR, la liaison covalente dans le modèle quantique, hybridation des orbitales atomiques, la liaison polarisée, la liaison métallique, les liaisons intermoléculaires).

Ce polycopié de cours représente une synthèse des cours que j'ai assurés depuis mon recrutement en 1997 à ce jour au sein de plusieurs départements à l'université de Bejaia (Technologie, ST, SM). C'est un travail strictement personnel qui émane de ma propre expérience en tant qu'enseignante de cours de structure de la matière.

SOMMAIRE

Rappels sur les notions fondamentales	1
Chapitre I : Structure de l'atome	8
Chapitre II : Quantification de l'énergie (modèle semi-atomique)	18
Chapitre III : Modèle quantique de l'atome	29
Chapitre IV : Classification périodique des éléments	45
Chapitre V : La liaison chimique	56
Références bibliographiques	94

Rappels sur les notions fondamentales

La matière est constituée de particules élémentaires : les atomes. Actuellement, il y a 114 espèces d'atomes connues. Elles diffèrent par leurs structures et leurs masses.

La matière se trouve sous forme de mélanges (homogène ou hétérogène) de corps purs. Un corps pur est caractérisé par ses propriétés physiques (température de fusion, température d'ébullition, masse volumique, indice de réfraction, etc...) ou chimiques. On distingue deux catégories de corps purs :

- Corps purs simples constitués d'un seul type d'élément (*exemple* : O₂, O₃, H₂, Fe, etc...).
- Corps purs composés constitués de deux ou plusieurs éléments (*exemple* : H₂O, FeCl₂, HCl, H₂SO₄, etc...).

I. Etats de la matière et méthodes de séparation

La matière existe sous trois formes : solide, liquide et gaz. Le froid et la chaleur jouent un rôle très important dans le changement d'état. Le passage de la matière de l'état solide à l'état liquide se fait par fusion, de l'état liquide à l'état gazeux par vaporisation et de l'état solide à l'état gazeux par sublimation. Ces transformations sont illustrées par la figure 1 ci-dessous :

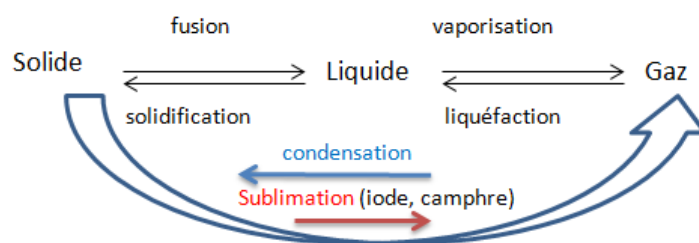
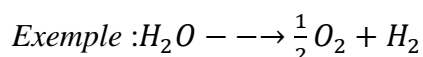


Figure 1. Les états de la matière et ses transformations.

Il existe plusieurs techniques de séparation des constituants d'un mélange en corps purs (distillation, décantation, ...) et des constituants de corps purs composés en corps purs simples (électrolyse, radiolyse, etc).

I.1.Méthodes de séparation des corps purs composés

L'analyse élémentaire permet de séparer les corps purs composés et comprend les procédés qui permettent de décomposer un corps composé.



Les procédés utilisés dans ce cas sont de nature chimique. On cite particulièrement :

- La thermolyse ou pyrolyse qui permet la décomposition d'une substance par la chaleur.
- La radiolyse qui consiste à décomposer une substance par des radiations lumineuses (UV, visibles ou IR).
- L'électrolyse qui permet la décomposition d'une substance par l'électricité.

I.2.Méthodes de séparation des constituants d'un mélange

L'analyse immédiate permet de séparer les constituants d'un mélange en corps purs. Cette séparation est basée sur les différences des propriétés physiques de ces constituants.

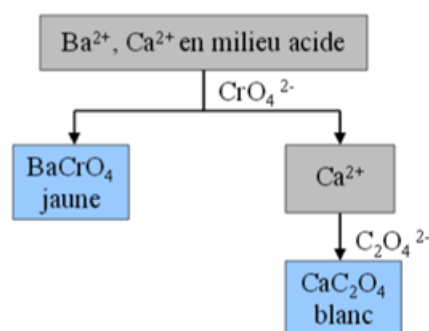
1. Mélanges hétérogènes

- Si le mélange est constitué de plusieurs solides, on utilise : le tamissage (différence de taille des particules), la lévigation (différence de masse volumique) comme dans le cas de la séparation de l'or et du sable par lavage par un courant d'eau qui entraîne le sable, la dissolution, etc...
- Si le mélange est constitué de solides et de liquides, on utilise la filtration ou la centrifugation.
- Si le mélange est constitué de liquides, on utilise la décantation, comme dans le cas du mélange eau-huile.

2. Mélanges homogènes

Dans ce cas, on peut utiliser la distillation fractionnée (différence de température d'ébullition des liquides), la précipitation (cristallisation d'un solide à partir d'une solution), etc...

Exemple : Séparation par précipitation d'uncationen milieu acide à partir d'une solution



L'analyse chimique, notamment par spectrophotométrie de masse, permet de d'identifier les éléments présents dans le composé et de déterminer leurs proportions.

Exemple : l'air est un mélange homogène composé de 78% N_2 et 22% O_2 . Les deux gaz peuvent être séparés par liquéfaction suivie d'une distillation fractionnée.

II. Atomes et molécules

II.1. Atomes

La notion d'atome remonte à 400 ans avant J.C., apparaissant dans les écrits de Démocrite, un philosophe grec. Mais les premières preuves expérimentales de l'existence des atomes ont été rassemblées en 1805 par Dalton :

- Loi des proportions définies
- Loi de conservation de la masse au cours d'une réaction (Lavoisier « lors d'une réaction chimique, la masse totale des réactifs est égale à la masse totale des produits formés »).

Lavoisier émit son hypothèse atomique, suggérant que la matière est constituée d'atomes et qu'un élément est caractérisé par des atomes de même masse. Lors d'une réaction chimique, les atomes ne sont ni créés, ni détruits ; ils se recombinent. Ses travaux lui permirent d'élaborer une échelle des masses atomiques relatives avec quelques erreurs dues à des mauvaises formulations des composés chimiques, par exemple il considéra que la formule de l'eau était HO conduisant à une masse 2 fois trop petite pour l'oxygène.

- L'atome est une quantité de matière infiniment petite ($d \approx 1 \text{ \AA}$ et $m \approx 10^{-26} \text{ kg}$).
Exemple : C ($d = 1,8 \text{ \AA}$ et $m \approx 2 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$). Cette masse représente la masse atomique du carbone.
- Un élément chimique est une espèce donnée d'atomes. Il est caractérisé par son numéro atomique Z et est désigné par une abréviation appelée symbole.
Exemple : ${}_1\text{H}$ (Z=1, symbole H) ; ${}_6\text{C}$; ${}_{18}\text{Ar}$; etc...

Masse atomique

Avant la découverte du spectromètre de masse par Aston en 1927, il était impossible de déterminer la masse d'un atome. Cependant, on savait que l'hydrogène était l'élément le plus léger et donc arbitrairement, on considéra que la masse de H était de 1 u.m.a (unité de masse atomique). Les masses des autres éléments étaient déduites notamment de la mesure des masses volumiques des gaz avec l'hypothèse que des volumes égaux de gaz contiennent à température et pression identiques le même nombre de molécules.

Exemple : Calcul de la masse relative de l'oxygène par Avogadro en 1811 :

Densité de $\text{O}_2 = 1,10359$ (mesurée par Gay-Lussac)

Densité de $\text{H}_2 = 0,07321$

Masse atomique de O = $\frac{1,10359}{0,07321} \times 1 \text{ u.m.a} = 15,0743 \text{ u.m.a}$

(la valeur exacte serait de 15,8724 u.m.a)

Mole et masse molaire atomique

Les masses des atomes sont toutes très petites (entre 10^{-24} et 10^{-26} kg) et donc peu pratiques à utiliser dans le monde macroscopique. La mole (mol) est l'unité que les chimistes utilisent pour exprimer un grand nombre d'atomes.

On définit une mole comme étant le nombre d'atomes qu'il y a dans 12g de carbone 12. Le nombre d'atomes dans une mole est appelé Nombre d'Avogadro ($N_A=6,023 \times 10^{23}$).

$$1 \text{ mole} = \frac{12g}{1,9926 \times 10^{-23}g} = 6,023 \times 10^{23} \text{ atomes}$$

La masse molaire (MM) est la masse d'une mole d'atomes. L'unité de masse atomique est le 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12.

$$1 \text{ uma} = \frac{1}{12} m(^{12}_6\text{C}) = \frac{1}{12} \frac{M(^{12}_6\text{C})}{N_A} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A} = 1,6605 \times 10^{-24} g$$

$$\text{Exemple : } m_{Na} = 3,8 \times 10^{-23} g \Rightarrow M_{Na} = m \times N = 23 g.$$

II.2. Molécules

Une molécule est une union de deux ou plusieurs atomes liés entre eux par des liaisons covalentes. C'est la plus petite partie d'un composé qui a les mêmes propriétés que le composé (*Exemples* : H_2O , H_2 , HCl , etc...).

Masse molaire moléculaire

Une molécule est caractérisée par sa formule et sa masse molaire moléculaire. C'est la masse d'une mole de molécules. Elle est égale à la somme des masses atomiques des éléments qui la constituent.

$$\text{Exemple : } M_{NaOH} = M_{Na} + M_O + M_H = 40 \text{ get } m_{NaOH} = \frac{40}{N_A} = 6,6 \times 10^{-23} g = 40 \text{ u.m.a.}$$

Une réaction chimique est en fait un échange d'atomes entre les molécules dans des conditions expérimentales définies. Les molécules peuvent être constituées uniquement de deux atomes (par exemple, le dioxygène est composé de deux atomes d'oxygène) ou de plusieurs millions d'atomes (par exemple, l'ADN), cas d'une macromolécule (exemples de la figure 2).

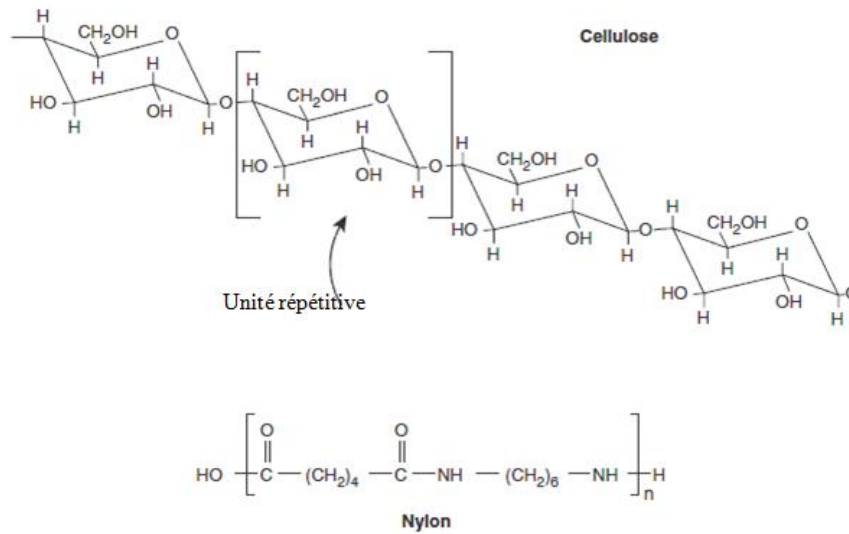


Figure 2. Deux macromolécules

Compositions massique

La composition massique d'un composé chimique est donnée par :

$$\% \text{ masse} = \frac{\text{masse de l'élément dans une mole du composé}}{\text{masse d'une mole du composé}}$$

Exemples

1. Dans l'eau le % massique en oxygène et en hydrogène sont respectivement 88,8 et 11,2
2. Un gaz contient 81,1% de bore et 18,9% d'hydrogène ; sachant que :
 - sa masse molaire est 53,32g/mol
 - $M_B=10,811 \text{ g/mol}$ et $M_H=1\text{g/mol}$

Sa formule moléculaire est B_4H_{10} .

III. Les solutions

III.1.Définition

Une solution est obtenue par dissolution d'une espèce chimique dans un solvant. L'espèce chimique dissoute s'appelle le soluté ; il peut être sous forme solide, liquide ou gaz tandis que le solvant est sous forme liquide.

Après dissolution, le soluté peut être sous forme d'ions ou sous forme de molécules. Une solution est dite aqueuse si le solvant est l'eau.

Exemple : l'obtention d'un verre d'eau sucré exige la dissolution d'un morceau de sucre dans l'eau. Le sucre constitue le soluté, tandis que l'eau joue le rôle de solvant.

Une solution est dite saturée quand le solvant ne peut plus dissoudre le soluté.

Concentration molaire

La concentration molaire d'une espèce chimique en solution est la quantité de matière de soluté par litre de solution.

La concentration molaire d'une espèce chimique A se note C_A ou $[A]$. Elle s'exprime en mol.L^{-1} .

$$C_A = \frac{n_A}{V_{\text{sol}}} \text{ ou } [A] = \frac{n_A}{V_{\text{sol}}}$$

Avec : n_A nombre de mole (mol), V_{sol} volume en litres (L), C_A ou $[A]$ concentration en mole par litre (mol.L^{-1}).

Exemple : Afin de sucrer une tasse contenant 150 mL de thé, on ajoute un morceau de sucre de 6,0 g. Le sucre est constitué majoritairement de saccharose de formule $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ de masse molaire $M=342,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

La concentration molaire en saccharose est : $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$

La quantité de matière en sucre est :

$$n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = \frac{6,0}{342,0} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] = \frac{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})n}{V_{\text{solution}}} \quad \text{or } V_{\text{sol}} = 150,0 \text{ mL} = 1,500 \cdot 10^{-1} \text{ L}$$

$$[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] = \frac{1,8 \cdot 10^{-2}}{1,500 \cdot 10^{-1}} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Concentration massique

La concentration massique d'une espèce chimique en solution est la masse de soluté présente par litre de solution. La concentration massique se note C_m , elle s'exprime en g.L^{-1} .

$$C_m = \frac{m_{\text{espèce}}}{V_{\text{solution}}} \text{ avec } C_m \text{ en } \text{g.L}^{-1}, m_{\text{espèce}} \text{ en g et } V_{\text{solution}} \text{ en L}$$

Lorsque la concentration molaire est connue, on peut également calculer la concentration massique par la relation :

$$C_A = \frac{n_A}{V_{\text{sol}}} \text{ et } C_m = \frac{m_A}{V_{\text{sol}}} \quad \text{or } n_A = \frac{m_A}{M} \Rightarrow \frac{C_m}{C_A} = \frac{m_A}{n_A} = M \Rightarrow C_m = C_A \times M$$

$$\text{Avec } C_m \text{ en } \text{g.L}^{-1} \quad ; \quad C_A \text{ en } \text{mol.L}^{-1} \quad ; \quad M \text{ en } \text{g.mol}^{-1}$$

Exemple : Afin de préparer une solution de diiode, on dissout une masse $m = 50,0$ mg de cristaux de diiode dans $75,0$ mL de cyclohexane. La concentration massique du diiode dans le cyclohexane est :

$$C_m = \frac{m_A}{V_{sol}} \text{orm}(I_2) = 50,0 \text{ mg} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ g} \text{ et } V_{sol} = 75,0 \text{ mL} = 7,50 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

$$C_m = \frac{5,00 \cdot 10^{-2}}{7,50 \cdot 10^{-2}} = 6,67 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Fraction molaire

Si on considère n_1 moles de solvant et n_2 moles de soluté, les fractions molaires du solvant x_1 et du soluté x_2 sont respectivement :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} \text{ et } x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$$

Dilution d'une solution

Diluer une solution, c'est obtenir une nouvelle solution moins concentrée que la solution initiale, en ajoutant du solvant. La solution initiale se nomme solution mère et la solution diluée se nomme la solution fille. Au cours d'une dilution, la quantité de matière de l'espèce chimique dissoute ne varie pas : $n_{mère} = n_{fille}$ or $n_{mère} = C_0 V_0$ et $n_{fille} = C_1 V_1$

D'où : $C_0 V_0 = C_1 V_1$

Exemple : Pour préparer un volume $V_1 = 100$ mL d'une solution fille d'hydroxyde de potassium de concentration $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, à partir d'une solution d'hydroxyde de potassium mère de concentration $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut prélever un volume V_0 de la solution mère égale à :

$$n_0 = n_1 \text{ donc } : C_0 V_0 = C_1 V_1 \Rightarrow V_0 = \frac{C_1 \times V_1}{C_0} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \times 100 \cdot 10^{-3}}{5,0 \cdot 10^{-2}} \text{ avec } 1 \text{ L} = 10^3 \text{ mL}$$

soit $V_0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,0 \text{ mL}$

Il faut donc prélever $5,0$ mL de la solution mère et diluer à 100 mL.

Chapitre I : Structure de l'atome

Les chimistes ont mis en évidence une centaine d'éléments qui, tels que l'oxygène ou l'hydrogène, entrent dans la composition de toutes les substances matérielles. Les savants du XIX^{ème} siècle, en mettant en évidence les lois pondérales de la chimie, ont établi une échelle où tous les éléments connus se classent par nombre de masse. En choisissant arbitrairement l'unité pour l'élément le plus léger ($H=1$), tous les éléments se voient alors attribuer un nombre de masse bien défini. La chimie moderne a montré que ces propriétés sont dues à l'existence des atomes. Chaque élément correspond à une espèce d'atomes ou à une famille d'isotopes ayant une masse donnée.

I. L'atome

L'atome est constitué d'un noyau (protons + neutrons) et d'électrons. L'élément est défini par son numéro atomique, qui correspond au nombre de protons présents dans le noyau.

Exemple : le noyau de l'hydrogène est constitué d'un seul proton. Le noyau d'hélium est constitué de 2 protons et 2 neutrons.

- Les protons ont une charge positive, alors que le neutron est électriquement neutre.
- Autour du noyau atomique se trouve les "électrons". Il s'agit de petites particules "gravitant" autour du noyau.

Les électrons sont de charges négatives, pour compenser la charge positive des protons et ainsi rendre l'atome électriquement neutre. On trouve ainsi dans un atome le même nombre de protons et d'électrons.

Les ions sont en fait des atomes ayant gagné ou perdu des électrons, ils sont ainsi chargés négativement (anions) ou positivement (cations).

La masse de l'atome est concentrée dans une petite région chargée positivement : le noyau central. La figure 3 suivante illustre l'atome dans le modèle de Rutherford.

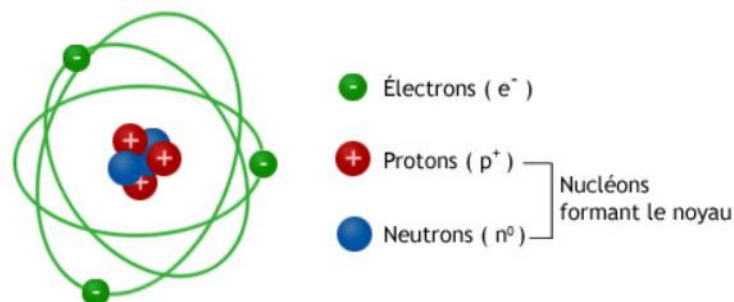


Figure 3. L'atome dans le modèle de Rutherford.

Caractéristiques de l'atome

- Atome = électrons + noyau ; noyau = protons + neutrons
- Electron : charge électrique négative $|e|=1,6 \cdot 10^{-19}$ C ; proton : charge électrique positive ; neutron : électriquement neutre
- Masse de l'électron : $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg ; Masse du proton : $1,673 \cdot 10^{-27}$ kg
- Masse du neutron : $1,675 \cdot 10^{-27}$ kg ; $m_n \approx m_p = 1836 m_e$
- Diamètre d'un atome : 10^{-10} m (1 Å) ; Diamètre d'un noyau : 10^{-15} m (1 fm)

Remarques : Pour une espèce d'atome A_ZX

- Une espèce donnée de noyau s'appelle un nucléide (nuclide) : A_ZX
- Les A et Z sont des entiers. Ils caractérisent un atome ou son noyau.
- Le nombre de protons Z fixe la charge du noyau
- Le nombre de nucléons A fixe la masse du noyau
- La charge totale du noyau : $+Ze$
- La charge totale des électrons : $-Ze$

Exemples : ${}^{16}_8O$; ${}^{27}_{13}Al$, ...

II. Les isotopes

Des atomes peuvent avoir un même numéro atomique Z et des nombres de masse A différents.

On dit qu'ils sont des isotopes d'un même élément.

Exemples : ${}^{16}_8O$; ${}^{17}_8O$; ${}^{18}_8O$; ${}^{35}_{17}Cl$, ${}^{37}_{17}Cl$; ...

II.1. Détermination de la masse des isotopes

Dans un spectromètre de masse, un gaz est bombardé d'électrons de manière à créer des ions chargés positivement par éjection d'un ou plusieurs électrons. Ces ions sont accélérés par un champ électrique puis déviés plus ou moins fortement suivant leur masse par un champ magnétique. Un détecteur permet de visualiser le point d'impact de l'ion et donc d'en déduire sa masse avec une très grande précision. On peut séparer les isotopes d'un élément et mesurer leurs abondances en utilisant un spectromètre de masse (Figure 4).

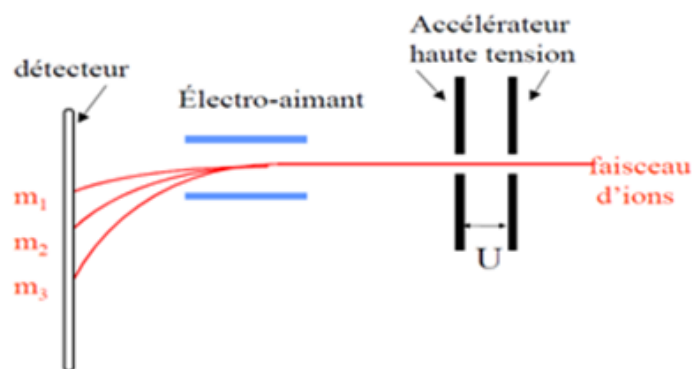


Figure 4. Schéma d'un spectromètre de masse.

Un grand nombre d'éléments existe à l'état naturel sous forme d'un mélange d'isotopes. La masse moyenne d'un élément est donnée par la relation:

$m = \frac{\sum m_i x_i}{100}$ avec m_i = masse de l'isotope i et x_i son abondance relative (%) (Exemples illustrés par le tableau 1).

Tableau 1 : Quelques isotopes naturels, leurs abondances et les masses correspondantes.

Elément	Isotope	Abondance (%)	Masse (kg)x10 ²⁷
Hydrogène	${}^1_1\text{H}$	99,98	1,673
	${}^2_1\text{H}$ (D)	0,015	3,344
Carbone	${}^{12}_6\text{C}$	98,89	19,926
	${}^{14}_6\text{C}$	1,11	21,592
Chlore	${}^{35}_{17}\text{Cl}$	75,77	58,066
	${}^{37}_{17}\text{Cl}$	24,23	61,382

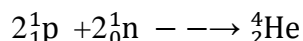
Remarques:

- Un élément chimique (X) est caractérisé par son numéro atomique Z ,
- Un ion ($q \neq 0$), correspond au nombre d'électrons $e = Z - q$
- Les isotopes ont même numéro atomique Z
- Les isobares ont même nombre de masse A
- Les isotones ont même nombre de neutrons N

II.2. La cohésion du noyau

1. Energie de cohésion

Si on considère la formation d'un noyau d'hélium (He) à partir des nucléons selon la réaction:



Cette réaction s'accompagne d'une perte de masse Δm qui se transforme en énergie ΔE (conservation de la matière) : $\Delta E = -E_l = \Delta m \cdot C^2$

Avec ΔE : énergie de formation (toujours négative)

$$\Delta m = m_{\text{finale}} - m_{\text{initiale}}$$

C : célérité de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m/s.

On définit l'énergie de cohésion ($-\Delta E = E_l$) comme étant l'énergie nécessaire pour détruire un noyau en neutrons et en protons (elle est toujours positive).

Unité de l'énergie de cohésion

Les principales unités utilisées sont : le joule, l'eV (1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J) et le MeV (1 MeV = 10^6 eV).

L'électron volt est l'énergie d'un électron soumis à une différence de potentiel (ddp) de 1 volt (eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J x 1V = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J).

2. Stabilité du noyau

On définit aussi l'énergie de cohésion par nucléon par la relation : $\Delta E' = -\Delta E/A = E_l/A$

Cette énergie mesure la stabilité des noyaux (plus $\Delta E'$ est grande, plus le noyau est stable). En général, l'énergie de cohésion par nucléon est inférieure à 8,9 MeV quel que soit l'élément considéré. La courbe d'Aston, représentée par la figure 5, donne la variation de : $-E_l/A = \Delta E/A$ en fonction de A . Cette courbe permet de visualiser facilement les noyaux les plus stables. Ceux-ci correspondent aux plus basses valeurs de $-E_l/A$ (figure 5).

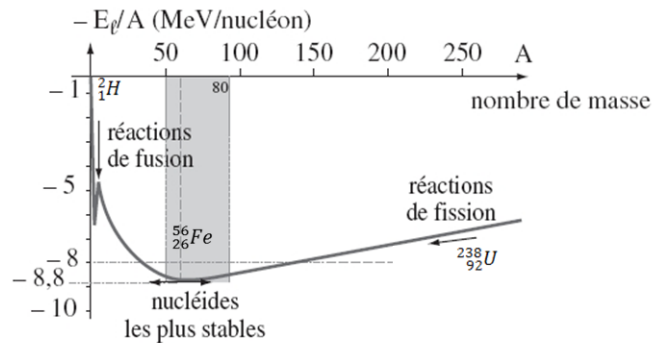


Figure 5. Courbe d'Aston

La pente de la courbe d'Aston est très importante pour la zone des atomes "légers" de $A < 20$. Pour les atomes "lourds" de $Z > 20$, cette pente est beaucoup plus faible.

Les atomes dont l'énergie de liaison moyenne est faible ($E_l/A < 7,5$ MeV) tendent à se stabiliser et à se rapprocher de la zone de stabilité maximale vers $Z = 58$.

Deux processus différents sont possibles:

Les atomes légers donnent des réactions nucléaires de fusion et les atomes lourds des réactions de fission.

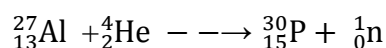
Actuellement, il existe près de 2000 noyaux d'atomes connus dont seulement 279 stables (ils ne se désintègrent pas).

Remarque :

Les principales règles qui permettent d'identifier les noyaux stables sont:

- Pour les noyaux légers ($Z < 20$), les noyaux stables ont un nombre de protons égal au nombre de neutrons.
- Pour les noyaux lourds, il faut plus de neutrons que de protons afin de neutraliser les forces de répulsion croissantes entre les protons (la masse volumique du noyau est d'environ 10^{14} g/cm³)
- 80% des noyaux stables possèdent un nombre pair de protons et 78% un nombre pair de neutrons.

Tous les éléments qui contiennent plus de 83 protons sont radioactifs et il est possible de synthétiser au laboratoire des radio-isotopes (artificiels) qui n'existent pas à l'état naturel, exemple de la première synthèse réalisée en 1934 par Irène Curie et Frédéric Joliot:

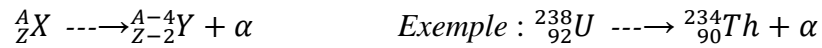


III. Réactions nucléaires

III.1. Radioactivité

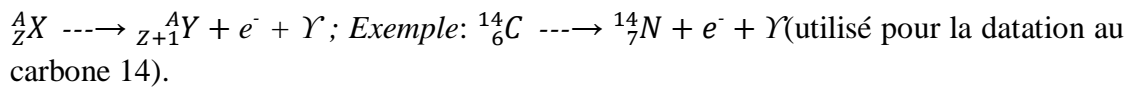
Elle a été découverte par Becquerel en 1896 et il existe plusieurs types de radioactivité :

1. **Radioactivité α** : émission d'un noyau d'hélium He^{2+} (particules α)

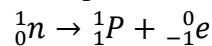


Ces particules sont expulsées avec des vitesses relativement faibles et sont arrêtées par quelques centimètres d'air ou par une feuille de papier, mais elles sont très ionisantes et donc dangereuses. La radioactivité α concerne les noyaux lourds ($A > 200$).

2. **Radioactivité β^-** : émission d'un électron ($n \rightarrow p + e^-$) et de rayons γ



La radioactivité β^- concerne les noyaux riches en neutrons situés à gauche de la vallée de stabilité. Il n'y a pas d'électron dans le noyau, mais le noyau peut en émettre en transformant un neutron excédentaire en un électron et un proton suivant le bilan :

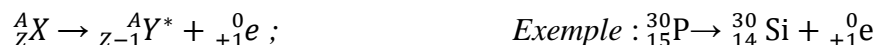


Les particules β^- sont assez peu pénétrantes. Elles sont arrêtées par quelques millimètres d'aluminium.

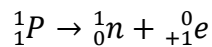
3. **Radioactivité par capture d'électron ou capture K** : l'électron de la couche la plus interne K est capturé par le noyau et s'associe avec un proton pour donner un neutron ($p + e^- \rightarrow n$)



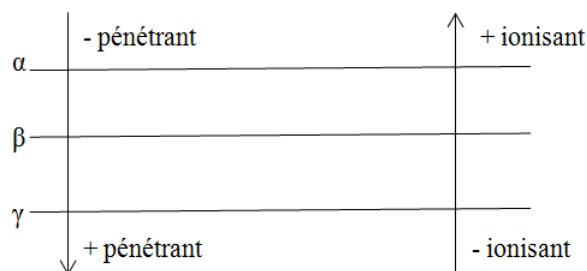
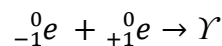
4. **Radioactivité β^+** , appelée aussi rayonnement β^+ , est l'émission de positons ${}^0_{+1} e$



Cette radioactivité β^+ ne concerne que des noyaux artificiels qui possèdent trop de protons. Ce positon ne peut provenir que de la transformation d'un proton excédentaire suivant le bilan suivant :



Ces particules β^+ ont une durée de vie très courte. Lorsqu'elles rencontrent un électron, les deux particules s'associent pour donner de l'énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique γ suivant le bilan :



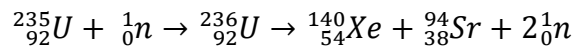
Les émissions des rayons γ (photons) et des particules β (électrons et positons) par des substances radioactives peuvent être détectées par des compteurs Geiger. Ces radiations ionisent le gaz qui occupe la chambre du compteur (Ar en général), et les ions ainsi produits permettent le passage d'un courant qui est ensuite détecté.

III.2. La radioactivité artificielle

Elle a lieu quand on bombarde des noyaux cibles par des particules (projectiles). On distingue trois types:

1. La fission nucléaire

Si on bombarde un noyau de ^{235}U par un neutron on produit un noyau de ^{236}U dans un état très excité (instable). C'est ce noyau qui va subir la fission et former deux fragments. Ces derniers produisent du ^{140}Xe et du ^{94}Sr avec émission de 2 neutrons. La réaction de fission globale est alors :



On définit la masse critique comme étant la plus petite masse pour laquelle on produit un nombre de neutrons supérieur au nombre de neutrons absorbés : on a alors une réaction en chaîne, contrôlée dans une centrale nucléaire.

2. La Fusion nucléaire

La fusion nucléaire est la combinaison de deux noyaux légers pour former un noyau unique plus gros, avec dégagement d'énergie. Cette réaction est empêchée par la répulsion électrique qui s'exerce sur les deux particules qui ne peuvent s'approcher l'une de l'autre pour fusionner.

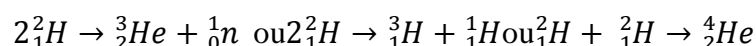
La fusion nucléaire doit se produire dans un matériau dense pour que suffisamment d'atomes puissent fusionner et fournir une quantité d'énergie significative. Pour cela, il faut élever la température du matériau pour que les particules atteignent une énergie suffisante de façon à vaincre la barrière de répulsion électrique. Ce procédé est appelé fusion thermonucléaire. Ces températures doivent être de l'ordre de celle du soleil ($1,5 \cdot 10^7\text{K}$).

La réaction de fusion nucléaire produit plus d'énergie que la fission. Ces réactions se produisent dans le soleil :



La maîtrise des réactions de fusion nucléaire en vue de produire de l'électricité est un vrai challenge technologique (les températures doivent atteindre des millions de degrés : projet européen ITER de Tokamak ou de fusion laser aux USA).

On peut aussi envisager les réactions suivantes :



3. La transmutation

Cette réaction produit des nucléides de nombre de masse égal ou très voisin de celui du nucléide qui a servi de cible. Les nucléides formés sont soit stables soit radioactifs :



III.3. La radioactivité naturelle

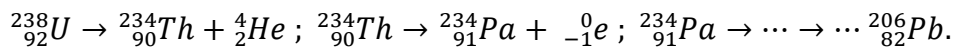
La radioactivité naturelle est une désintégration spontanée du noyau en donnant un noyau radioactif ou stable et diverses radiations. Celle-ci se produit si $A-Z/Z \geq 1,5$. Elle provient des rayons cosmiques (17%), du gaz radon (sous-produit de désintégration de l'uranium (50%)), du sol (granit 20%) et du corps humain lui-même (désintégration de $^{14}_6\text{C}$ et de $^{40}_{19}\text{K}$ (13%)).

Les familles radioactives naturelles

Quand la désintégration donne un noyau radioactif, il se désintègre en donnant à son tour un noyau qui peut être radioactif et ainsi de suite. Il y a alors une série de nucléides qui apparaissent l'un après l'autre et l'ensemble constitue une famille radioactive.

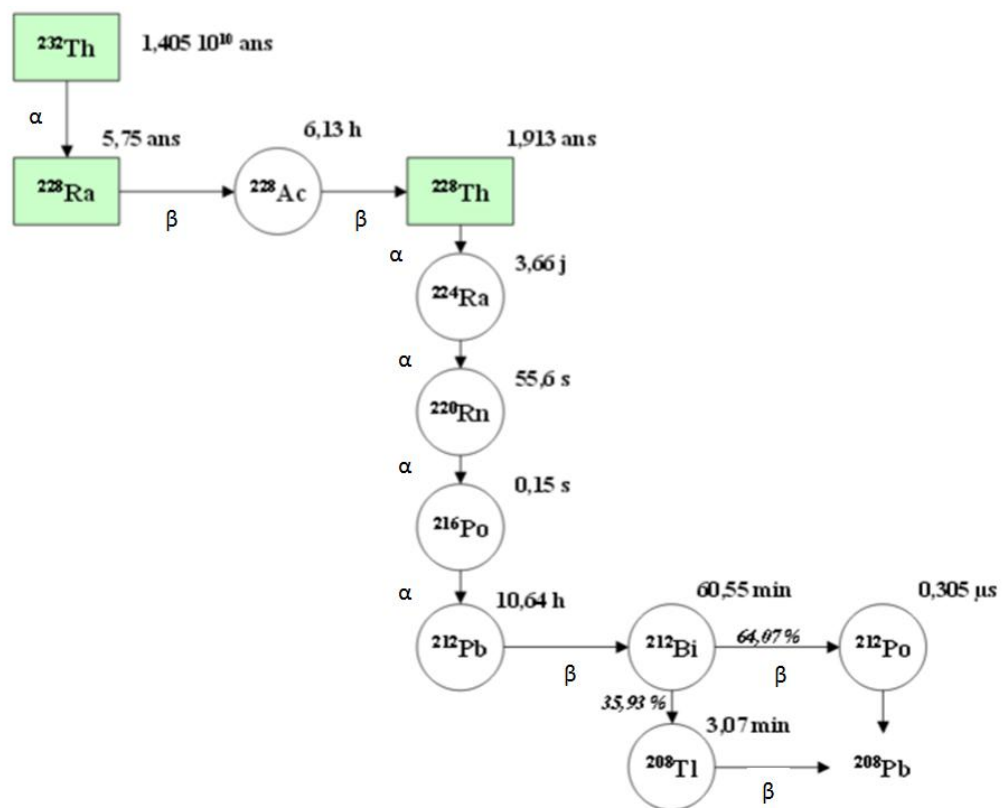
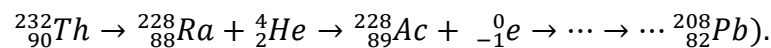
On distingue trois familles radioactives :

1. *La famille de l'uranium* dans laquelle $A=4n+2$ (n entier),



2. *La famille de l'actino-uranium* dans laquelle $A=4n+3$ (n entier).

3. *La famille du thorium* dans laquelle $A=4n$ (n entier),



Dans chacune de ces trois familles, on aboutit à un isotope stable de Pb ($^{206}_{82}\text{Pb}$, $^{207}_{82}\text{Pb}$ ou $^{208}_{82}\text{Pb}$).

IV. Loi de désintégration radioactive

Soit la désintégration radioactive : $A^* \rightarrow B$ où B est stable.

Expérimentalement, on peut compter le nombre de particules émises par unité de temps.

Ce nombre est égal à : $-\frac{dN}{dt}$

Où : $-dN$ est la variation du nombre de noyaux radioactifs A^* pendant dt (très court)

N : nombre de noyaux instables (radioactifs) présents à l'instant t

La variation de $-\frac{dN}{dt}$ (vitesse de désintégration) en fonction de N est une loi linéaire.

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N$$

Où : λ est la constante radioactive ou de désintégrations en s^{-1} ou min^{-1} , etc... C'est une constante pour un isotope donné, elle le caractérise.

L'intégration de cette équation donne :

Si à $t=0$, on a $N=N_0$ et

à $t \neq 0$, on a $N=N_t$,

$$\text{on aura : } \frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N, \frac{dN}{N} = -\lambda \cdot dt \text{ donc : } N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

Activité ou intensité ou vitesse radioactive (A) : c'est le nombre de désintégrations par unité de temps.

$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N$: exprimée en *dpm*, *dps*, *Bq* ($1 \text{ Bq} = 1 \text{ dps}$), ou *Ci* (curie).

1 *Ci* : nombre de désintégrations par seconde et par gramme de radium (^{226}Ra) soit $3,7 \cdot 10^{10}$ dps.

Période radioactive : la période ou temps de demi-vie d'un noyau radioactif est le temps au bout duquel la moitié des noyaux radioactifs présents à $t=0$ est désintégrée (Figure 6).

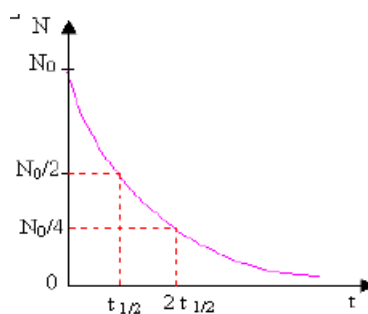


Figure 6. Courbe de désintégration radioactive

$$\text{A } t=T=t_{1/2}, \quad N_t = \frac{N_0}{2}, \quad T = \frac{\text{Log}2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$

T ne dépend pas du nombre initial de noyaux, de la température ou de la pression. Elle caractérise un radioélément comme cela est montré dans le tableau 2.

Tableau 2 : Quelques radioéléments et leurs périodes.

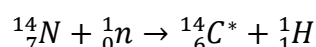
Radionucléide père	Radionucléide fils	Période (année)
^{40}K	^{40}Ar	$1,25 \times 10^9$
^{232}Th	^{208}Pb	$1,40 \times 10^{10}$
^{235}U	^{207}Pb	$7,04 \times 10^8$
^{238}U	^{206}Pb	$4,47 \times 10^9$
^{14}C	^{14}N	$5,73 \times 10^3$

V. Domaines d'application

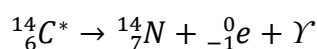
- Domaine de l'armement : missiles nucléaires, bombe atomique, etc...
- Source d'énergie (production de l'électricité)
- Médecine (l'iode radioactif est utilisé dans l'examen scintigraphique de la thyroïde, irradiations de tumeurs, etc...)
- Traceurs radioactifs pour le contrôle de nombreux procédés de fabrication industriels.
- Carbone 14 pour la datation d'objets anciens (jusqu'à environ 40 000 ans).

Principe de la datation

Le ^{14}C radioactif est produit de manière continue dans l'atmosphère par l'action des neutrons des rayons cosmiques sur l'azote ^{14}N de l'atmosphère suivant la réaction :



Cet isotope s'incorpore dans les molécules de CO_2 puis dans les tissus des plantes par photosynthèse. La concentration dans les plantes vivantes et dans les animaux qui les mangent est maintenue constante de par l'équilibre avec l'atmosphère ; le nombre de désintégrations par unité de temps et de masse est également constant pour tous les organismes vivants (15,3 *dpm* et par gramme de carbone total noté *dpm.g⁻¹*). Quand la plante meurt, la concentration en ^{14}C décroît à cause de la désintégration :



On mesure dans l'échantillon que l'on veut dater soit la proportion de carbone 14 par rapport au carbone total à l'aide d'un spectromètre de masse soit le nombre A de désintégration par unité de temps et de masse (en *dpm*) qui est proportionnel au nombre de nucléides N. Avec la loi de désintégration, on en déduit l'âge de l'échantillon :

$$A_t = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

Exemple :

On a prélevé des échantillons de charbon provenant d'une mine ancienne. Le taux de désintégration obtenu est de 9,65 *dpm.g⁻¹*.

Sachant que la période du carbone 14 est de 5730 années, l'âge de ces échantillons est :

$$t = -\frac{T}{\ln 2} \times \ln \left[\frac{A_t}{A_0} \right] = -\frac{5730}{0,693} \times \ln \left[\frac{9,65}{15,3} \right] = 3810 \text{ années.}$$

VI. Dangérosité et effet biologique

Plus l'activité d'une source est grande, plus elle est dangereuse. L'action sur les tissus vivants dépend de plusieurs paramètres, notamment :

- le nombre de particules reçues par seconde, qui dépend de l'activité A et de la distance de la source.
- l'énergie et de la nature des particules.
- la nature des tissus touchés.

L'exposition aux rayonnements ionisants (rayons γ , particules β , particules α) endommage les cellules, les tissus ainsi que les gènes.

Exemple : l'absorption de $7 \cdot 10^{-10}$ moles de particules α émises par ${}^{238}_{92}\text{U}$ est fatale.

Chapitre II : Quantification de l'énergie (modèle semi-atomique)

Le modèle actuel de l'atome est un modèle nucléaire comme celui de Rutherford : la masse se concentre dans un petit noyau central. Le noyau atomique a un diamètre 10^4 fois plus petit que celui de l'atome.

Par contre, on ne parle plus de trajectoire électronique au sens de la mécanique classique mais d'un « nuage électronique ». Cependant, il est intéressant de voir comment le modèle atomique a évolué au cours du temps en fonction de l'avancement des recherches. Il est d'ailleurs possible qu'un modèle quelque peu différent naisse dans quelques temps.

I. Dualité onde-corpuscule de la lumière

I.1. Ondes lumineuses

Il est admis que la lumière est une association de champs électrique et magnétique se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire (Figure 7). Ces ondes électromagnétiques ou lumineuses se propagent dans l'espace à une vitesse constante C (célérité de la lumière) égale à 3.10^8 m.s^{-1} . Chacune de ces ondes est caractérisée par sa longueur d'onde $\lambda = C.T$ ou son nombre d'onde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

La période T est le temps au bout duquel le vecteur vibrant (\vec{E} et \vec{B}) retrouve le même module, la même direction et le même sens.

Le nombre de longueur d'onde parcourue par seconde est la fréquence ν de la lumière est donné par :

$$\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{1}{T}$$

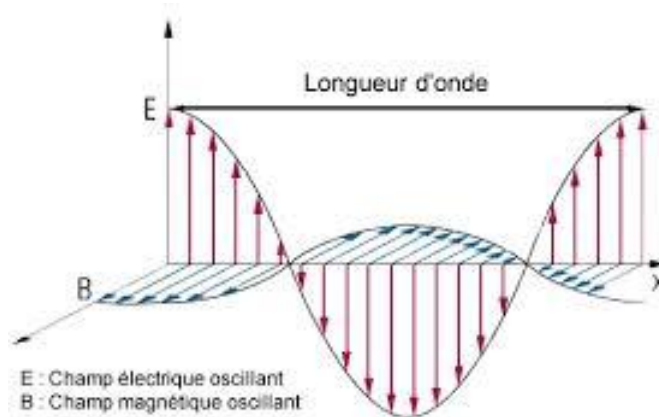


Figure 7. Schéma d'une onde électromagnétique ou lumineuse.

Le spectre électromagnétique se compose de l'ensemble des ondes lumineuses où la fréquence ν peut prendre toutes les valeurs de façon continue. Le spectre visible, n'est qu'une petite partie du spectre complet des radiations électromagnétiques (Figure 8). Il représente la partie du spectre complet à laquelle l'œil humain est sensible. Il s'étend du violet au rouge.

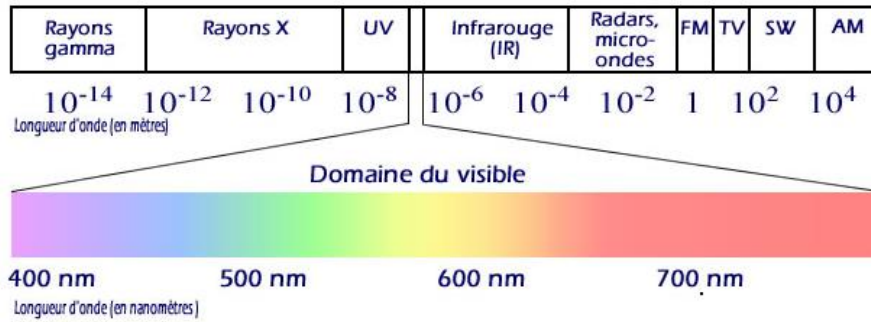


Figure 8. Spectre électromagnétique.

I.2. Nature corpusculaire de la lumière

Chaque composante de la lumière blanche est une radiation lumineuse caractérisée par une couleur bien précise (constituée d'une infinité de couleurs ; rouge, bleu, violette, ...) et à chaque couleur correspond une énergie, une fréquence et une longueur d'onde.

Sous son aspect **corpusculaire** une radiation lumineuse peut être considérée comme constituée de très petites particules appelées photons transportant une énergie lumineuse E suivant la relation : $E = h\nu$.

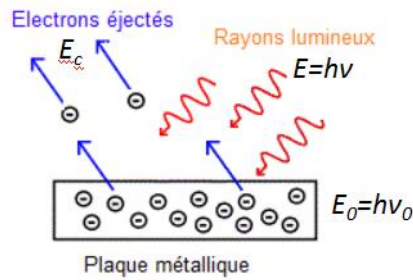
Avec : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ (constante de Planck), E : énergie lumineuse transportée par la radiation en Joule et ν : fréquence de la radiation en s^{-1} (Hz).

I.3. Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique a été découvert par Hertz vers 1885. On irradie par une lumière monochromatique, de fréquence ν croissante, une plaque métallique reliée à un électromètre à cadran déchargé à l'instant initial. L'électromètre commence à se charger au-delà d'une fréquence ν_0 . Les deux branches de l'électromètre s'écartent, signe de la présence d'électricité.

Lorsqu'on éclaire une plaque métallique et qu'on procède à un balayage en fréquence pour la lumière on obtient une émission d'électrons à partir d'une fréquence seuil ν_0 qui est caractéristique du métal utilisé. D'après Einstein, la lumière est porteuse de grains de matière, les « quanta », appelés aussi « photons », porteurs chacun d'une énergie $E = h\nu$. Ces grains d'énergie viennent frapper les atomes métalliques de la plaque, et s'ils ont suffisamment d'énergie, arrachent des électrons de la plaque, d'où la production de l'électricité. C'est ce qui constitue l'effet « photoélectrique ».

Expérience : Si on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique de fréquence ν supérieure à la fréquence du seuil ν_0 , l'excès d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal $E_0 = h \cdot \nu_0$ est dissipée sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons (schéma ci-après).



- Seule la lumière de fréquence $\nu > \nu_0$ détermine une émission d'électrons ;
- Si un photon d'énergie ($E = h.\nu$) $\geq (E_0 = h.\nu_0)$ est absorbé, l'électron émis atteindra une énergie cinétique : $E_c = E - E_0 = h.\nu - h.\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$

II. Spectre optique de l'hydrogène

II.1. Résultats expérimentaux

Lorsqu'on soumet du dihydrogène H_2 sous très faible pression (10^{-3} bar) à une décharge électrique créée par un générateur à haute tension (GHT), on observe une émission lumineuse qui constitue le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (Figure 9).

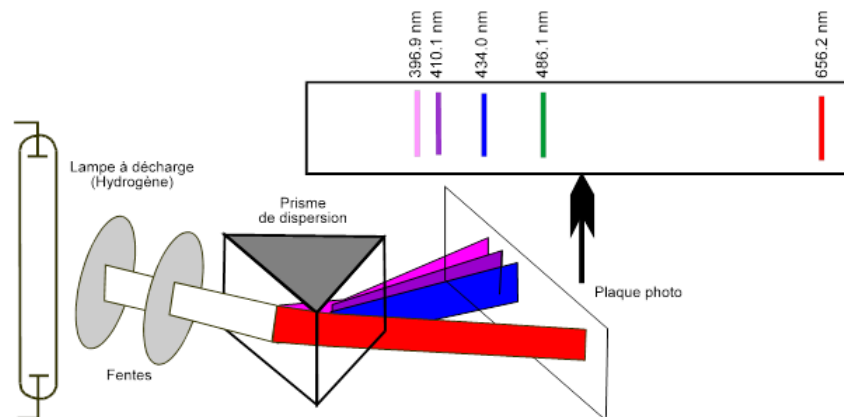


Figure 9. Schéma de l'expérience de H_2 soumis à une décharge électrique.

Le spectre de l'atome d'hydrogène est constitué de radiations monochromatiques de longueurs d'onde λ bien définies (Figure 10). L'expérience a montré que le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène présente un grand nombre de raies dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Les premières raies étudiées se situent dans le domaine du visible. Elles appartiennent à la "**série de Balmer**".

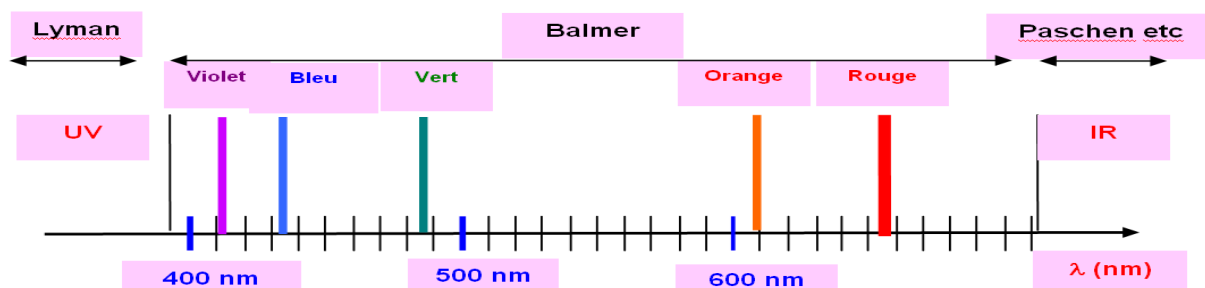


Figure 10. Allure du spectre de l'atome d'hydrogène.

II.2. Interprétation du spectre optique

Les atomes ou les molécules peuvent échanger de l'énergie avec l'extérieur pour atteindre différents niveaux d'énergie (Figure 11). L'émission d'un rayonnement lumineux correspond à un échange d'énergie : un photon est émis lorsqu'un électron de l'atome, préalablement excité par le potentiel électrique, revient à un niveau d'énergie plus bas en rendant son énergie.

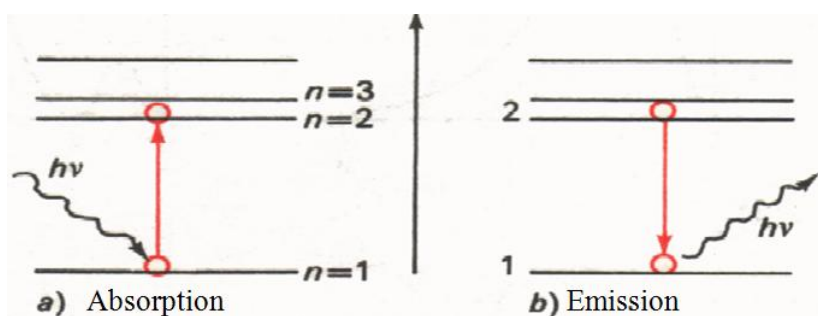


Figure 11. Schéma d'une transition électronique.

III. Modèles classiques de l'atome

III.1. Modèle de Rutherford

1. Expérience de Marsden Geiger et Rutherford

En 1909, Marsden Geiger et Rutherford ont bombardé une feuille d'or d'environ 0,6 mm, placée dans une enceinte à vide, par un faisceau de particules α , focalisées par deux diaphragmes D1 et D2 (Figure 12).

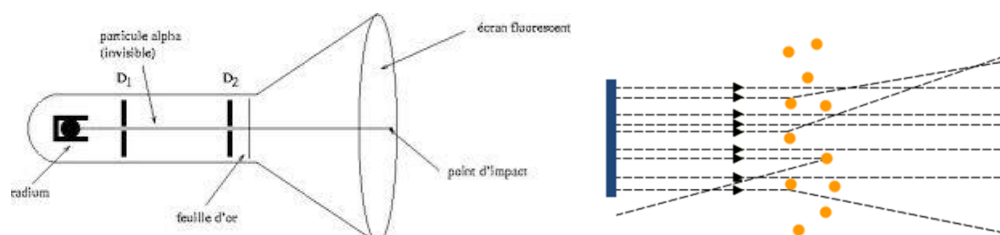


Figure 12. Schéma de l'expérience de Marsden Geiger et Rutherford.

La grande majorité des particules traverse la feuille d'or sans être déviées. En effet, la tache observée sur l'écran fluorescent garde la même intensité avec ou sans feuille d'or. Certaines particules α subissent de grandes déviations (supérieures à 90 degrés) et sont donc renvoyées vers l'arrière. Ces constatations ont été interprétées par les trois hypothèses suivantes:

- La grande masse de l'atome est concentrée en son noyau, ce qui explique sa structure lacunaire;
- La neutralité électrique de l'atome est due à l'existence des Z électrons ;
- La stabilité mécanique de l'atome est assurée par la compensation des forces d'attraction électrostatiques (dues à la différence de charges noyaux-électrons) et des forces centrifuges dues à la rotation de l'électron autour du noyau sur des trajectoires circulaires appelées *orbites*.

2. Insuffisance du modèle de Rutherford

Les lois de l'électromagnétisme imposent que l'électron en mouvement doit perdre de l'énergie sous forme de rayonnement par conséquent il finira par s'écraser sur le noyau d'une part. D'autre part, la diminution continue de la distance « électron-noyau » implique la variation continue de la fréquence de rayonnement et un spectre d'émission de l'atome continu. Ceci est contradictoire avec les résultats expérimentaux (spectre discontinu).

Dès 1865, Balmer a remarqué que l'écartement entre les raies diminue régulièrement avec la longueur d'onde et qu'il existait une relation linéaire entre les quatre nombres d'onde et $\frac{1}{n^2}$. Rydberg a proposé alors une équation empirique qui permet de relier la longueur d'onde λ aux niveaux d'énergie n par la relation : $\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ avec :

n : numéro de la raie qui prend les valeurs successives 3, 4, 5, 6, ...;

λ : longueur d'onde correspondante

R_H : constante de Rydberg pour l'hydrogène, trouvée expérimentalement = $109677,6 \text{ cm}^{-1}$

Les sept raies visibles observées constituent le visible de la lumière blanche et forment la série de Balmer pour laquelle $n_1 = 2$ et $n_2 > 2$.

Ritz a généralisé cette relation empirique pour trouver les longueurs d'onde de toutes les raies des différentes séries observées selon la relation :

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

Avec : n_1 et n_2 nombres entiers positifs ($n_1 > 0$ et $n_2 > n_1$).

L'exploration de tout le spectre montre l'existence d'autres séries de raies de part et d'autre du domaine visible (Tableau 3) :

Tableau 3 : Séries du spectre de l'atome d'hydrogène, transitions et domaine spectral correspondant.

Série	Transition	Domaine spectral
Lyman	$n_1 = 1$ et $n_2 > 1$	Ultraviolet
Balmer	$n_1 = 2$ et $n_2 > 2$	Visible
Paschen	$n_1 = 3$ et $n_2 > 3$	Infrarouge
Brackett	$n_1 = 4$ et $n_2 > 4$	Infrarouge
Pfund	$n_1 = 5$ et $n_2 > 5$	Infrarouge

III.2. Modèle de Bohr

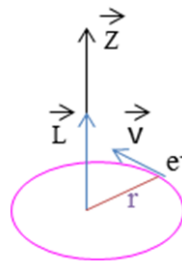
1. Postulats de Bohr

En s'inspirant du modèle de Rutherford, Niels Bohr a proposé en 1913 une théorie permettant de remédier aux défauts du modèle de Rutherford. Elle est fondée sur les postulats suivants :

1. L'atome ne peut pas subir de variation énergétique continue; il ne peut exister que dans une suite d'états stationnaires correspondant à des niveaux d'énergie $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ sur lesquels l'électron ne rayonne pas.
2. Il y'a quantification du moment cinétique orbital L de l'électron par rapport au centre de l'orbite. Ce moment est défini par le produit vectoriel du vecteur position r et du vecteur impulsion p relatif à l'électron suivant la relation :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} ; \vec{L} = m(\vec{v} \wedge \vec{r}) = mvr \sin(\vec{v}, \vec{r}) = mvr \sin(90^\circ) = mvr$$

\vec{L} est perpendiculaire au plan de l'orbite



Ce moment ne peut donc prendre que des valeurs entières de $\frac{h}{2\pi}$

Par conséquent le moment cinétique est quantifié : $mvr = \frac{nh}{2\pi}$

Avec h : constante de Planck ; m : masse de l'électron et n : nombre quantique

Au cours d'une transition entre deux états stationnaires d'énergies respectives E_{n_2} et E_{n_1} , il ya émission ou absorption d'une quantité d'énergie égale à :

$$|E_{n_2} - E_{n_1}| = h\nu = \Delta E$$

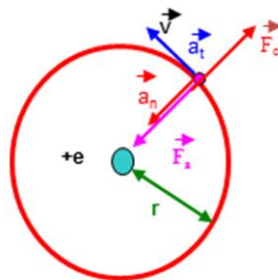
h : $6,623 \cdot 10^{-34}$ J.s (constante de Planck) et ν : fréquence de rayonnement mis en jeu.

Remarque :

- Une absorption d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau n_1 au niveau n_2 avec $n_1 < n_2$ et $\Delta E = +h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} > 0$
- Une émission d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau n_2 au niveau n_1 avec $n_1 < n_2$ et $\Delta E = -h\nu = E_{n_1} - E_{n_2} < 0$

2. Rayon de l'atome d'hydrogène

L'hydrogène 1_1H est constitué d'un noyau de charge $(+e)$ et d'un électron de charge $(-e)$ séparés par une distance r (schéma ci-après). L'électron décrit une trajectoire circulaire avec une vitesse v , tandis que le noyau, relativement lourd reste pratiquement fixe.



- D'après le premier postulat de Bohr, le système est en équilibre:

$$\vec{F}_a + \vec{F}_c = \vec{0} \Rightarrow \|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\|$$

$$\text{Avec : } \|\vec{F}_c\| = \frac{mv^2}{r} \text{ et } \|\vec{F}_a\| = k \times \frac{|q||q'|}{r^2} = \frac{ke^2}{r^2} \quad (k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0})$$

$$\text{Or } \|\vec{F}_c\| = \|\vec{F}_a\| \Rightarrow \frac{mv^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2} \text{ soit } mv^2 = \frac{ke^2}{r} \quad (1)$$

- D'après le deuxième postulat de Bohr décrivant la quantification du moment cinétique orbital, on a :

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

$$\text{Soit : } m^2v^2r^2 = \left(\frac{nh}{2\pi}\right)^2 \Rightarrow mv^2 = \frac{n^2h^2}{4\pi^2r^2m} \quad (2)$$

La combinaison de l'équation (1) avec (2) conduit à l'expression du rayon de l'orbite:

$$r = \frac{h^2}{4k\pi^2me^2} \times n^2$$

et comme h, π, k, m et e sont constantes alors r ne dépend que de la valeur du nombre positif n appelé nombre quantique principal soit :

$$r_n = \frac{h^2}{4k\pi^2me^2} \times n^2 \quad (3)$$

Pour $n = 1$, $r_n = r_1 = 0,5290 \text{ \AA}$: premier rayon de Bohr pour l'atome d'hydrogène qu'on note a_0 .

Avec : $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9.10^9 \left(\frac{N.m^2}{C^2}\right)$; $m = 9,110.10^{-31} \text{ kg}$ et $e = 1,602.10^{-19} \text{ C}$

- Pour $n = 2$, 2^{ème} orbite de Bohr $r_2 = 4 \times a_0$;
- Pour $n = 3$, 3^{ème} orbite de Bohr $r_3 = 9 \times a_0$;
- Pour $n = 4$, 4^{ème} orbite de Bohr $r_4 = 16 \times a_0$, etc...

On constate que l'électron ne peut se trouver que sur une suite discontinue caractérisée par le nombre quantique n dont le rayon r est : $a_0, 4 a_0, 9 a_0, 16 a_0, \dots, n^2 a_0$.

3. Energie de l'atome d'hydrogène

L'énergie totale E_t du système considéré est la somme de l'énergie potentielle E_p et de l'énergie cinétique E_c :

$$E_t = E_c + E_p \quad (4)$$

Avec : $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ et $E_p = E_{\text{électrostatique}} = \int_{\infty}^r |\vec{F}_a| \cdot dr = \frac{-ke^2}{r}$

$$\text{Avec : } \|\vec{F}_a\| = k \times \frac{|q||q'|}{r^2} = \frac{ke^2}{r^2}$$

$$\text{D'où } E_p = \frac{-ke^2}{r} \quad (5)$$

D'après l'équation (1) on a : $\frac{mv^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2}$ soit $mv^2 = \frac{ke^2}{r}$, l'énergie cinétique est alors :

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{ke^2}{2r} \quad (6)$$

En remplaçant les équations 5 et 6 dans 4 on obtient l'expression de l'énergie totale de l'électron sur une orbite stationnaire :

$$E_t = E_c + E_p = \frac{1}{2} \frac{ke^2}{r} - \frac{ke^2}{r} \Rightarrow E_t = \frac{-ke^2}{2r} = \frac{1}{2} E_p ; E_t = \frac{-ke^2}{2r} \quad (7)$$

L'énergie totale du système en fonction de n sera donc :

Le remplacement de l'équation 3 dans 7 donne :

$$E_t = \frac{-ke^2}{2r} = \frac{-ke^2 4\pi^2 k m e^4}{2h^2} \times \frac{1}{n^2} = \frac{-2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \times \frac{1}{n^2} \quad (8)$$

L'énergie E_t de l'électron sur l'orbite dépend uniquement de n . Elle est donc quantifiée et ne peut prendre que quelques valeurs particulières en accord avec l'expression :

$$E_n = \frac{-2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \times \frac{1}{n^2}$$

Pour $n = 1$, $E_n = E_1 = \frac{-2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} = -21,76.10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$. Cette valeur représente l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. D'où :

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

Les différents états quantifiés de l'énergie sont : $E_n = E_1, \frac{E_1}{4}, \frac{E_1}{9}, \frac{E_1}{16}, \frac{E_1}{25}, \dots, \frac{E_1}{n^2}$

Le système le plus stable correspond à la plus petite valeur algébrique de l'énergie :

$$E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

Définitions

- L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n_1 à une orbite $n_2 (n_1 < n_2)$
- L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite $n = 1$ à n qui tend vers ∞ . Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome : $H_g \rightarrow H_g^+ + 1e^-$

Exemple : L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est :

$$E_i = E_\infty - E_1 = -E_1 = +13,6 \text{ eV}$$

4. Transition entre niveaux électroniques

D'après le 3^{ème} postulat de Bohr, quand l'électron de l'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_{n_i} à un niveau d'énergie E_{n_f} , l'énergie mise en jeu a pour expression :

$$|\Delta E| = |E_{n_f} - E_{n_i}| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \times \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

La fréquence et le nombre d'onde correspondant à cette radiation sont donnés par :

$$\nu = \frac{|E_{n_f} - E_{n_i}|}{h} \text{ et } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{|E_{n_f} - E_{n_i}|}{hc} = \frac{1}{hc} \times \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \times \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{c \cdot h^3} \times \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = R_H \times \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

On en déduit : $R_H = \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{c \cdot h^3} = 10973740 \text{ m}^{-1}$

Ainsi, on retrouve la formule empirique de Ritz et les différentes séries de raies du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Les transitions spectrales entre les différents niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène sont représentées dans le diagramme énergétique suivant (Figure 13).

La valeur calculée de la constante de Rydberg est proche de la valeur expérimentale donnée empiriquement par Balmer $R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$.

Cependant, l'étude du mouvement autour du centre de gravité du système (électron-noyau) où la masse de l'électron m est remplacée par une masse réduite du système définie par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\text{noyau}}} + \frac{1}{m_{\text{électron}}}$$

donne une valeur de $R_H = 109677,70 \text{ cm}^{-1}$, très proche de la valeur expérimentale.

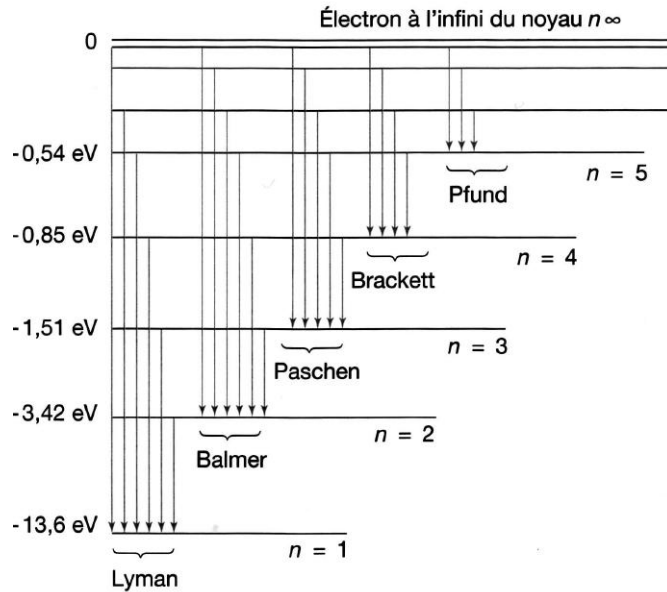


Figure 13. Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.

5. Spectre des ions hydrogénoïdes

On appelle ions hydrogénoïdes, des cations qui possèdent un seul électron et Z protons.
Exemple : He^+ ; Li^{++} ; Be^{+++} ...

Le calcul du rayon, de l'énergie et de la vitesse de l'électron d'un ion hydrogénoïde sur une orbite n aboutit aux expressions suivantes:

$$r_n = \frac{h^2}{4k\pi^2 mze^2} \times n^2 = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,529 \times \frac{n^2}{Z} (\text{\AA})$$

$$v_n = \frac{2\pi kZe^2}{h} \times \frac{1}{n} = v_0 \frac{Z}{n} = 2,19 \cdot 10^6 \times \frac{Z}{n} (\text{m/s})$$

$$E_n = \frac{-2\pi^2 k^2 z^2 me^4}{h^2} \times \frac{1}{n^2} = E_1 \times \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$$

Ces expressions peuvent être retrouvées en remplaçant, dans celles de l'atome d'hydrogène, la charge du noyau (+e) par (+Ze). Les nombres d'ondes des séries observées dans le spectre des ions hydrogénoïdes sont données par :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

6. Insuffisance du modèle de Bohr

Une étude plus fine du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène a montré que la plupart des raies correspondaient à un ensemble de raies de λ très voisines. La théorie classique de Bohr utilise arbitrairement le concept de la quantification. Elle ne considère que des orbites circulaires, définies par un nombre quantique n . Cette théorie s'avère insuffisante pour expliquer le dédoublement des raies spectrales observées lors de l'application d'un champ magnétique intense (effet Zeeman) ou d'un champ électrique intense (effet Stark) au tube émetteur contenant H_2 .

III.3. Modèle de Sommerfeld

Sommerfeld a amélioré le modèle de Bohr en supposant des orbites elliptiques en plus des orbites circulaires. Ceci a permis d'expliquer le dédoublement des raies spectrales et les spectres d'émission d'un certain nombre d'atomes légers. Il a introduit d'autres nombres quantiques l et m , en plus du nombre quantique principal n .

- ✓ L'énergie de l'électron et la taille du nuage électronique sont déterminées par la grandeur $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ etc. Plus n est élevé plus la taille de l'orbitale et l'énergie sont importantes.
- ✓ Le nombre l définit les sous niveaux énergétiques qui sont au nombre de n . Il prend des valeurs $0, 1, 2, 3, \dots, n-1$.
- ✓ En présence d'un champ magnétique, l'orientation spatiale du plan de l'ellipse n'est pas quelconque, elle est quantifiée par m .

Pour une valeur de l donnée : $m = -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, \dots, l-2, l-1, l$.

IV. Conclusion

Le modèle de Bohr recouvre une réalité physique fondamentale mais ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux.

Cette théorie même complétée par celle de Sommerfeld ne parvient pas à interpréter les spectres des atomes lourds. Ce modèle est alors abandonné et remplacé par le modèle quantique (ou ondulatoire).

Chapitre III : Modèle quantique de l'atome

Le modèle de Bohr basé sur la mécanique classique ne permet pas de décrire correctement le comportement des atomes. En effet, la physique classique, qui nous permet de connaître l'évolution au cours du temps d'un système à l'échelle macroscopique, se révèle insuffisante pour rendre compte des phénomènes à l'échelle atomique. Au début du 20^{ème} siècle, une nouvelle théorie mécanique, appelée mécanique ondulatoire ou mécanique quantique capable d'étudier des systèmes microscopiques, est née.

I. Hypothèse de Louis de De Broglie

En 1924 Louis de De Broglie émet l'hypothèse que la dualité onde-corpuscule est une propriété générale de la physique. Il énonça qu'à toute particule en mouvement est associé une onde dite "onde associée" de longueur d'onde λ :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{ou} \quad \lambda = \frac{h}{mv}$$

Où m et v représentent, respectivement, la masse et la vitesse de la particule. Cette onde a les caractéristiques mathématiques d'un mouvement périodique, mais n'a pas de réalité physique. Elle n'est pas équivalente à une onde traditionnelle car elle ne transporte pas d'énergie, à l'inverse de l'onde électromagnétique. Il s'agit d'une grandeur purement quantique.

La loi de De Broglie permet de retrouver la condition de quantification utilisée par Bohr :

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

En effet, la relation de Louis de De Broglie donne : $\lambda = \frac{h}{mv}$. On déduit que le périmètre d'une trajectoire de rayon r : $2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv}$, soit un multiple entier d'onde d'électron λ .

Donc :

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

Exemple : calcul des longueurs d'onde λ associées aux particules suivantes :

- *Particule macroscopique* : balle de tennis de masse 0,05 kg et de vitesse 40 m/s.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{0,05 \times 40} = 3,3 \cdot 10^{-34} \text{ m.}$$

Cette valeur est 19 fois plus faible que la taille d'un noyau atomique. Elle n'a aucun sens.

- *Particule microscopique* : Electron de masse $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ et de vitesse

$$v = 10^7 \text{ m. s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \times 10^7} = 0,736 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

Valeur tout à fait mesurable et correspond à la longueur d'onde λ des Rayons X.

II. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Enoncé : La position x et la quantité de mouvement p d'une particule ne peuvent être déterminées simultanément avec plus de précision que celle donnée par cette relation:

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

Cette relation admet une relation équivalente :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} = \hbar \text{ où :}$$

- Δx : incertitude sur la position
- Δp : incertitude sur la quantité de mouvement
- ΔE : incertitude sur la mesure de l'énergie
- Δt : durée de la mesure de l'énergie
- h : constante de Planck

Les notions classiques de la position ou de la vitesse ou d'une façon générale de la trajectoire d'une particule se trouvent rejetées, par conséquent le concept de particule est remis en cause par la mécanique quantique. Ce principe donne une délimitation entre l'aspect corpusculaire et l'aspect ondulatoire. Cette constatation sera illustrée à travers les exemples suivants :

Objet macroscopique : Pour une voiture de masse de 1 tonne et de vitesse de 100 km/h à 0,001 km/h d'incertitude, l'incertitude sur la position est de $3,8 \times 10^{-34}$ m. Ceci n'a donc aucune conséquence pratique à notre échelle.

Objet microscopique : Le rayon de Bohr est connu à 0,005 nm près soit une précision de 10 %. L'incertitude sur la vitesse est de $2,32 \cdot 10^7$ m/s. Notons que la vitesse de l'électron de l'atome de Bohr, à l'état fondamentale, est de $v = 2,2 \cdot 10^6$ m/s. On trouve une incertitude sur la vitesse au moins 10 fois plus grande que la vitesse elle-même, d'où l'insuffisance du modèle de Bohr. On ne peut donc connaître simultanément la position et la quantité de mouvement d'une particule, mais on peut les mesurer séparément avec toute précision désirée.

Conclusion

Les exemples précédents montrent que si la masse m est grande, le produit des incertitudes est très petit. C'est le cas pour tous les phénomènes qui se produisent à notre échelle et qui font l'objet de la mécanique classique. Mais si m est la masse d'un électron, on ne peut plus ignorer les deux termes Δx et Δv . Ceci conduit à la conception probabiliste de l'électron et nous permet de passer de la notion de trajectoire à la notion de probabilité de présence. On peut donc associer à l'électron une onde de De Broglie qui est décrite par une fonction mathématique appelée fonction d'onde (ou orbitale) solution de l'équation de Schrödinger.

III. L'équation de Schrödinger (Nobel 1933)

Equation de Schrödinger à partir de l'équation du mouvement d'une particule : On considère le mouvement vibratoire de l'électron qui se trouve sur une orbite stationnaire (même amplitude a et même λ) (Figure 14).

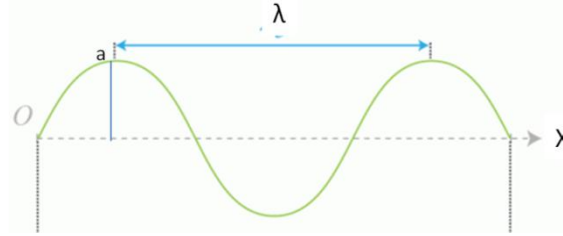


Figure 14. Schéma de la propagation d'une onde.

L'équation de propagation d'une onde est donnée par :

$$\Psi(x) = A \cdot \sin \frac{2\pi}{\lambda} x$$

Les dérivées première et seconde de cette équation donnent :

$$\frac{d\Psi(x)}{dx} = A \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \cos \frac{2\pi}{\lambda} x$$

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} A \cdot \sin \frac{2\pi}{\lambda} x = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \Psi(x)$$

On obtient une équation différentielle du second ordre :

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi(x) = 0$$

Soit E l'énergie totale de la particule, E_c son énergie cinétique et E_p son énergie potentielle :

$$E = E_c + E_p \Rightarrow E - E_p = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow 2m(E - E_p) = m^2 v^2$$

$$\frac{4\pi^2}{\lambda^2} = 4\pi^2 \left(\frac{m^2 v^2}{h^2} \right) \text{ d'où : } \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = 8\pi^2 m \left(\frac{E - E_p}{h^2} \right)$$

D'où : $\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \Psi(x) = 0$: Equation de Schrödinger à une dimension.

En généralisant aux trois dimensions de l'espace et en introduisant l'opérateur laplacien :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ avec } (E_p = E_x + E_y + E_z \text{ et } \hbar = \frac{h}{2\pi})$$

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + E_p = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_p$$

$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \Psi = 0$: Equation de Schrödinger à trois dimensions.

Nous admettons que la fonction d'onde associée à un électron de l'atome doit satisfaire à cette équation. Les solutions de l'équation de Schrödinger sont des fonctions d'onde stationnaires.

Ce sont donc des orbitales de l'atome. En fait, les fonctions d'ondes stationnaires sont des fonctions qui s'écrivent : $\Psi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) \cdot e^{-2\pi i \nu t}$

Avec : $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$;

La fonction $\Psi(x, y, z)$ s'appelle fonction d'amplitude, Ψ est une fonction complexe.

La fonction $\Psi(x, y, z)$ est solution de l'équation de Schrödinger, elle sera alors une orbitale de l'atome, le temps n'intervenant pas dans la détermination des états stationnaires de l'atome.

Position du problème : Dans le cas d'une particule de masse m , pour déterminer la fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$ associée à son état quantique, il faut connaître l'énergie potentielle E_p qui peut être déterminée à partir des données du problème(champs de force) alors :

- la fonction $\Psi(x, y, z)$ et l'énergie totale E constituent les inconnues
- Les couples (Ψ, E) sont alors déterminées par la résolution de l'équation de Schrödinger. Seules certaines fonctions d'onde Ψ satisfaisant à des conditions aux limites précises sont solutions du problème physique.

Equation de Schrödinger + E_p + Conditions aux limites $\rightarrow \Psi(x, y, z) + E$

L'équation de Schrödinger s'écrit habituellement d'une manière condensée :

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

H étant l'opérateur hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + E_p$$

Ψ est donc une fonction propre de l'hamiltonien et E étant la valeur propre associée.

Dans le cas du problème des électrons d'un atome, la résolution de l'équation de Schrödinger permettra donc de déterminer les fonctions d'onde et les niveaux d'énergie E . Nous devons retrouver les spectres d'énergie mis en évidence dans le modèle de Bohr.

Interprétation physique de $\Psi(x, y, z)$ et conditions aux limites

Une fonction d'onde est une fonction mathématique $\Psi(x, y, z, t)$ caractérisant le comportement de l'électron en un point $M(x, y, z)$ à l'instant t .

Seul son carré a un sens physique : $\Psi^2 = \frac{dP}{dV} = \Psi^* \Psi$ (densité de probabilité de présence).

Dans le cas d'un électron, $\Psi(x, y, z)$ est une orbitale de l'atome, E la valeur propre associée est le niveau d'énergie de l'électron dans l'état quantique défini par Ψ .

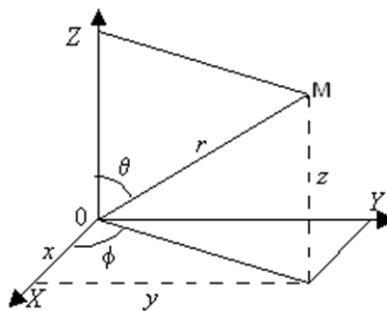
Remarque :

Dans le cas d'un état stationnaire : $\Delta E=0, \Delta t \rightarrow \infty$ car $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2\pi}$

La fonction d'onde ne permet pas de déterminer la position et la vitesse de la même particule avec précision. Elle peut cependant, donner une connaissance statistique de la position. En un point de l'espace, la probabilité de trouver la particule est proportionnelle au carré de $\Psi(x, y, z)$.

Densité de probabilité de présence de l'électron

La probabilité élémentaire dP de trouver l'électron dans un volume élémentaire $dV = dx.dy.dz$ est déterminée à partir du carré de la fonction d'onde en un point de l'espace de coordonnées x, y, z . Elle est donnée par la relation : $dP = |\Psi|^2 dV$



Le rapport : $\frac{dP}{dV} = |\Psi|^2$ est appelé densité de probabilité de présence de l'électron au point considéré. De cette manière, la somme de toutes les probabilités élémentaires dans un volume quelconque V permet de calculer la probabilité de présence dans le volume considéré :

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

Condition de normalisation

Pour un électron à l'état fondamental où sa durée de vie est infinie, son amplitude est donc constante en un point donné quelque soit le temps ; l'onde est dite stationnaire.

La probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace est égale à 1. C'est la condition de normalisation. Nous dirons que Ψ doit être normée :

$$\int_{\text{espace}} dP = 1$$

C'est la première condition mathématique que doit satisfaire une fonction Ψ solution de l'équation de Schrödinger.

Autres conditions aux limites :

- $\Psi(x, y, z)$ doit être continue en tout point,
- $\Psi(x, y, z)$ doit être finie en tout point,
- $\Psi(x, y, z) \rightarrow 0$ quand x ou y ou $z \rightarrow \infty$.

Résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas de l'atome d'hydrogène

L'équation de Schrödinger relative aux états stationnaires traduit la conservation de l'énergie du système :

$$\text{Soit : } \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) - \frac{ke^2}{r} \Psi = E_t \Psi$$

Où $\Psi(x, y, z)$ décrit le comportement de la particule soumise à des forces représentées par leur énergie potentielle E_p et dont l'énergie totale est E_t ($E_p = -\frac{ke^2}{r}$ et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$).

L'équation de Schrödinger peut être écrite sous une forme simplifiée en remplaçant :

$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{ke^2}{r}$ par \hat{H} représentant l'opérateur Hamiltonien qui est l'opérateur énergie totale et $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ par Δ : opérateur Laplacien telle que :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta - \frac{ke^2}{r} = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_p \quad ; \quad \text{Soit : } \hat{H}\Psi = E\Psi$$

Expression en coordonnées cartésiennes

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes sera donnée en faisant l'approximation que le noyau constitue le centre de gravité du système où il est immobile. Ce qui revient à négliger son énergie cinétique, du fait que la masse du noyau est 1830 fois plus importante que celle de l'électron (Approximation de Born Oppenheimer). L'énergie cinétique de l'atome se réduit donc à celle de l'électron ; il lui est associé l'opérateur : $\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$

L'énergie potentielle de l'atome, de nature purement électrostatique, s'écrit en fonction de la distance r de l'électron au noyau : $E_p = -\frac{ke^2}{r}$. L'opérateur associé est la multiplication par E_p .

L'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes est :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(x, y, z) - \frac{ke^2}{\sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

Cette équation est résolue en utilisant les coordonnées sphériques adaptées à la symétrie du système car l'énergie potentielle du système est d'origine électrostatique et ne fait

intervenir que la distance noyau/électron ($E_p = E_p(r)$). Le système est donc confiné dans un champ central et possède une symétrie sphérique.

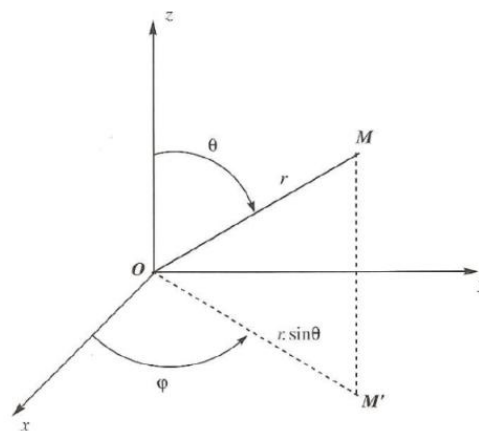
Passage aux coordonnées sphériques

Pour couvrir l'espace entier, il suffit que : $r \geq 0$; $0 \leq \theta \leq \pi$; $0 \leq \varphi \leq 2\pi$
 Les relations entre les coordonnées cartésiennes et les coordonnées sphériques sont :

$$x = r \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi ; \quad y = r \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi ; \quad z = r \cdot \cos\theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \text{ et } dV = r^2 \sin\theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

Avec r : distance à l'origine (longueur de la distance OM), θ : angle de OM avec l'axe OZ et φ : angle de projection de OM dans les plans xOy avec l'axe Ox (schéma ci-dessous).



Sachant que $E_p = -\frac{ke^2}{r}$, l'équation de Schrödinger s'écrira : $\Delta\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{ke^2}{r} \right) \Psi = 0$

La résolution rigoureuse de cette équation différentielle est possible. Une infinité de solutions (Ψ, E) existe.

On trouve alors que Ψ peut s'exprimer comme le produit de trois fonctions dépendant chacune d'une seule variable:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \times \Theta(\theta) \times \Phi(\varphi)$$

Les conditions mathématiques du calcul des orbitales introduisent trois nombres entiers n , l et m . Par conséquent, la fonction solution de l'équation de Schrödinger prend la forme suivante :

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \times \Theta_{l,|m_l|}(\theta) \times \Phi_{m_l}(\varphi) \text{ où :}$$

- $R_{n,l}(r)$: partie radiale de la fonction $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$. Elle ne dépend que de r .
- $\Theta_{l,|m_l|}(\theta) \times \Phi_{m_l}(\varphi) = Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$: partie angulaire de la fonction $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$. Elle dépend de θ et de φ .
- n, l et m_l : nombres quantiques tels que :

$$n \in \mathbb{N}^* ; \quad l \in \mathbb{N}, 0 \leq l \leq n-1 ; \quad m_l \in \mathbb{Z}, -l \leq m_l \leq +l$$

Chaque orbitale Ψ solution de l'équation de Schrödinger est alors représentée par un triplet (n, l, m_l) et correspond à une valeur propre E_{n,l,m_l} .

1. Nombres quantiques

A tout groupe de ces trois nombres n, l, m_l correspond une seule fonction d'onde bien définie et des valeurs uniques des paramètres mécaniques tel que :

$$E_t, \|\vec{L}\| \text{ et } \overline{L_z}$$

Nombre quantique principal n

C'est un nombre entier positif : $n = 1, 2, 3, \dots$ etc. Il définit la couche électronique. Les couches sont désignées par un symbole tel que représentées sur le tableau ci-dessous :

Tableau 3 : les valeurs de n et couche correspondante.

Valeurs de n	1	2	3	4	5	6	7
Couche ou orbite	K	L	M	N	O	P	Q

Nombre quantique secondaire ou azimutal l

Ce nombre caractérise la sous-couche (ou le sous niveau) occupée par l'électron. Il définit la forme du volume dans lequel se trouve l'électron, c'est-à-dire la forme des orbitales. l est un entier tel que représenté sur le tableau 4 :

Tableau 4 : les valeurs de l et sous couche correspondante.

Valeurs de l	0	1	2	3	4	...
Sous couche ou orbitale	s	p	d	f	g	...

Les sous niveaux nous renseignent sur la forme des orbitales atomiques (s, p, d, \dots etc).

Nombre quantique magnétique m_l ou m

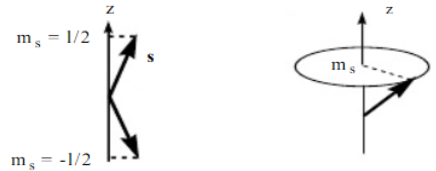
- $-l \leq m_l \leq +l$ soit $2l+1$: valeurs différentes de m_l (cases quantiques).

Ce nombre définit le nombre d'orientations dans l'espace que peut prendre l'électron lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique. Il caractérise la case quantique occupée par l'électron.

Pour symboliser les différentes formes de l'orbitale, on utilise une case quantique représentée par un rectangle \square . Il y'a autant de rectangles qu'il y a de valeurs possibles de m_l .

Le nombre de spin

Diverses expériences montrent que l'électron possède un moment magnétique intrinsèque et donc un moment cinétique propre : *spins* de valeur $\frac{1}{2}$. On postule donc qu'il existe une valeur maximale, de la projection de s sur l'axe OZ qu'on appelle nombre quantique m_s ou nombre de spin qui ne peut prendre que deux valeurs $\frac{+1}{2}$ et $\frac{-1}{2}$.



La fonction d'onde complète d'un électron de l'atome d'hydrogène est obtenue en multipliant la fonction $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$ par la fonction de spin appropriée $m_s = \pm \frac{1}{2}$, qui en l'absence de champ magnétique, ont la même énergie. On représente symboliquement ce nombre de spin par :

- Une flèche vers le haut (\uparrow) : un électron dans l'état de spin $s = +\frac{1}{2}$
- Une flèche vers le bas (\downarrow) : un électron dans l'état de spin $s = -\frac{1}{2}$

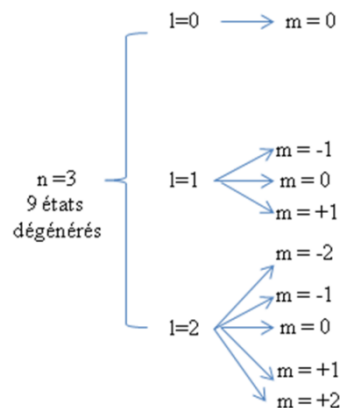
Par convention, l'électron de spin $= +\frac{1}{2}$ (\uparrow) est placé à gauche et l'électron de spin $-\frac{1}{2}$ (\downarrow) est placé à droite.

2. Degré de dégénérescence

Pour une même sous couche les orbitales atomiques, qui sont au nombre de $2l+1$, ont la même valeur d'énergie. On montre que pour l'atome à un électron, le degré de dégénérescence du niveau n est n^2 . On les dénombre à partir des inégalités :

$$-l \leq m_l \leq +l ; 0 \leq l \leq n - 1 ; n \geq 0$$

Exemple : Pour $n = 3$, le degré de dégénérescence est $3^2 = 9$, $-l \leq m_l \leq +l ; 0 \leq l \leq 2$



3. Nomenclature des états

On a : $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$ orbitale, pour une couche n, lorsque :

- $l = 1, m_l = -1, 0, +1$; à ces trois valeurs de m sont associés les symboles x, y et z. On a donc les trois orbitales np_x, np_z et np_y qu'on représente par trois cases quantiques

dégénérées :

--	--	--

Les fonctions d'onde associées à ces trois états sont respectivement : $\Psi_{n,1,-1}; \Psi_{n,1,0}; \Psi_{n,1,1}$

- $l = 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2$; à ces cinq valeurs de m sont associés les symboles xy, yz, xz, x^2-y^2 et z^2 . On a donc les cinq orbitales $nd_{xy}, nd_{yz}, nd_z^2, nd_{xz}, nd_{x^2-y^2}$ et qu'on représente par

cinq cases quantiques dégénérées :

--	--	--	--	--

Les fonctions d'onde associées à ces trois états sont respectivement :

$$\Psi_{n,2,-2}; \Psi_{n,2,-1}; \Psi_{n,2,0}; \Psi_{n,2,+1}; \Psi_{n,2,+2}$$

Exemples

Orbitale $2P_{-1}$: Cette fonction représente la sous couche p ($l=1$) de la couche L ($n = 2$) avec $m_l = -1$.

$\Psi_{3,2,0}$: Cette fonction constitue l'orbitale $3d_0$ ($m_l = 0$, orientation vers l'axe z: $3d_z^2$)

4. Expressions mathématiques des solutions

Les expressions des solutions de l'équation de Schrödinger sont données par ordre d'énergie croissante et les constantes de normalisation sont regroupées pour les deux fonctions de la partie angulaire.

- **A l'état fondamental** : $n = 1, l = 0$ et $m_l = 0$. Il n'existe qu'une seule fonction propre correspondant à cette énergie E_1

Fonction	Orbitale	$R_{1,0}$	$\theta_{0,0} \times \Phi_0$
Ψ_{100}	1s	$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e\left(\frac{-r}{a_0}\right)$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$

- Pour $n=2$, c'est un état d'énergie supérieur : $E_2 = \frac{E_1}{4}$; il lui est associé 2 valeurs de l ($l = 0$ et $l = 1$)

Pour $l = 0, m_l = 0$, on a la fonction 2s

Fonction	Orbitale	$R_{2,0}$	$\theta_{0,0} \times \Phi_0$
Ψ_{200}	2s	$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$

Pour $l = 1$, il y a trois valeurs possibles de $m_l = -1, 0, +1$, d'où trois fonctions p

Fonction	Orbitale	$R_{2,1}$	$\theta_{1,(-1,0,1)} \times \Phi_{(-1,0,1)}$
Ψ_{21-1}	$2P_x$	$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\varphi$
Ψ_{210}	$2P_z$		$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$
Ψ_{21+1}	$2P_y$		$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\varphi$

Représentations graphiques des orbitales atomiques (O.A) ns et np (Figures 15 et 16)

Dans le cas d'une orbitale ns , le volume correspondant à une probabilité de présence maximale est sphérique.

La fonction d'onde est Ψ_{n00} , $l = 0$, ne dépend ni de θ ni de φ mais elle dépend de r . Sa valeur est la même dans toutes les directions.

La probabilité de présence est elle aussi indépendante de la direction. Les orbitales seront sphériques.



Figure 15. Représentation graphique de l'O.A ns .

Dans le cas des orbitales np , nd , etc..., la fonction d'onde dépend des grandeurs angulaires $\theta(\theta)$ et $\Phi(\varphi)$.

La probabilité de présence prend des valeurs différentes en fonction de la direction. La symétrie de ces orbitales n'est plus sphérique.

Pour représenter cette forme géométrique, on utilise le carré de leur partie angulaire. On obtient alors une enveloppe en forme de lobe (figure 16) :

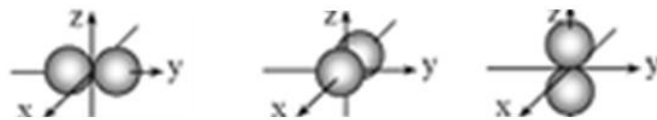


Figure 16. Représentation graphique des O.A np .

La représentation de la partie radiale $R(r)$ des orbitales $1s$, $2s$ et $2p$ en fonction de r est donnée dans la figure 17 :

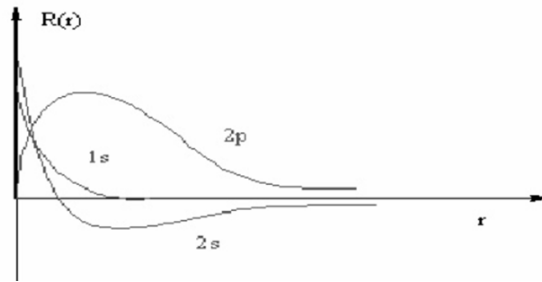


Figure 17. Représentation de la partie radiale $R(r)$ des orbitales $1s$, $2s$ et $2p$ en fonction de r .

On peut également représenter $R^2(r)$, ou encore $r^2R^2(r)$: grandeur proportionnelle à la densité radiale $Dr = dP/dr$

Conclusion

On ne peut plus parler d'orbite pour l'électron mais seulement de probabilité de présence en un point de l'espace.

Si l'on suppose que l'on peut photographier une infinité de fois l'atome d'hydrogène dans son état fondamental par exemple, « l'atome de Bohr » conduirait à la visualisation d'une orbite circulaire. Par contre, « l'atome quantique » conduit à un nuage électronique dont l'intensité est une représentation de la densité de probabilité de présence de l'électron (Ψ^2).

IV. Cas des ions hydrogénoïdes

Comme pour l'atome d'hydrogène, les fonctions d'onde pour l'électron des ions hydrogénoïdes ont une expression:

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \times \Theta_{l,m}(\theta) \times \Phi_{m_l}(\varphi)$$

Les nombres quantiques: n, l et m_l satisfont aux mêmes relations que pour l'atome d'hydrogène. Les valeurs analytiques des orbitales atomiques d'un ion hydrogénoïde se déduisent de celle des orbitales de l'atome d'hydrogène en remplaçant a_0 par $\frac{a_0}{Z}$. Le facteur Z affecte la partie radiale et non la partie angulaire. Les orbitales ont donc une représentation analogue à celle proposée pour l'atome d'hydrogène sauf que la taille de l'orbitale devient de plus en plus petite lorsque Z croît du fait du terme exponentiel de la partie radiale

Les valeurs propres de l'énergie sont multipliées par Z^2 :

$$E_n = \frac{-2\pi^2 k^2 z^2 m e^4}{h^2} \times \frac{1}{n^2} = \frac{Z^2}{n^2} \times E_1$$

Avec Z : numéro atomique de l'ion hydrogénoïde et E_1 : énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental. Pour une même valeur de n , l'électron d'un ion hydrogénoïde est plus fortement lié au noyau que celui de l'atome d'hydrogène.

Conclusion

La mécanique quantique décrit le comportement des objets microscopiques (atomes, électrons, ions, ...). A chaque particule matérielle est associée une fonction d'onde dont le carré représente la probabilité de présence de la particule. Elle repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette équation n'est rigoureusement résolue que dans le cas de

l'atome d'hydrogène ou des ions hydrogénoïdes. Les résultats obtenus pour l'hydrogène seront supposés généralisables aux atomes polyélectroniques.

V. Cas des atomes polyélectroniques

Tous les atomes dans leur état stable ont plus d'un électron (Z protons et Z électrons) à l'exception de l'atome d'hydrogène. Chaque électron est soumis à la fois à l'attraction du noyau $+Ze$ et à la répulsion des autres électrons.

Approximation monoélectronique de Slater

Cette approximation consiste à regrouper les électrons d'un atome en un nuage autour du noyau tout en isolant un seul électron plus loin. Dans ce cas, on peut calculer l'énergie de cet électron isolé car il est considéré comme seul. Le potentiel auquel il est soumis est un potentiel central moyen. Il est constitué par le potentiel du noyau corrigé par la présence des autres électrons. En effet, le nuage électronique fait écran entre le noyau et l'électron isolé, ce qui ramène au modèle de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes. Le potentiel dans lequel se trouve le $Z^{\text{ème}}$ électron est :

$$E_p(r) = \frac{-kZ^*e^2}{r}$$

Z^* : charge nucléaire effective relative à l'électron. La charge effective tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron : effet d'écran.

Effet d'écran

Dans l'approximation de Slater, on considère que l'attraction, entre le $Z^{\text{ème}}$ électron de l'atome et le noyau, est soumise à l'action d'un noyau dont le nombre de charge n'est plus celle de Z protons. La charge du noyau de l'atome devient alors une charge effective Z^* . Cette charge qui est plus faible que la charge réelle du noyau, est obtenue par soustraction des effets d'écran des autres électrons du Z réel:

$$Z_j^* = Z - \sigma_j \text{ avec } \sigma_j = \sum_i \sigma_{ij}$$

Cette formule s'appelle l'attraction mono-électronique de Slater

où : σ_j constante d'écran. Elle dépend de la position des $(Z-1)^{\text{èmes}}$ électrons de l'atome par rapport au $Z^{\text{ème}}$ électron j .

σ_{ij} : constante d'écran pour chaque électron i qui exerce un effet d'écran sur un électron j .

Le tableau 5 donne les valeurs des coefficients σ_{ij} exercés sur l'électron j par un électron i , pour les trois premières couches.

Tableau 5 : les valeurs des coefficients σ_{ij} exercés sur l'électron j par un électron i.

		Etat de l'électron i			
		1s	2s 2p	3s 3p	3d
Etat de l'électron j	1s	0,31			
	2s 2p	0,85	0,35		
	3s 3p	1	0,35	0,35	
	3d	1	1	1	0,35

Exemple : Soit l'atome de sodium (Na $Z=11$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$)

L'électron $3s$ se comporte comme l'électron d'un ion hydrogénoïde possédant $11 - \sigma_j$ charges positives avec $\sigma_j = 2 \times 1 + 2 \times 0,85 + 6 \times 0,85 = 8,8$ donc $Z_j^* = 11 - 8,8 = 2,2$

L'énergie de cet électron sera alors ; $E_{3s} = Z_j^{*2} \frac{E_1}{n^2} = (-13,6) \times \frac{2,2^2}{3^2}$

VI. Configurations électroniques d'un édifice monoatomique

Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion poly-électronique dans un état donné consiste à indiquer la répartition, dans cet état, des Z électrons dans les différentes orbitales atomiques $1s 2s 2p, \dots etc.$, le nombre d'électrons étant noté sous forme d'exposant.

Exemple: $1s^2$ signifie que deux électrons sont décrits par l'orbital $1s$.

Le remplissage des cases quantiques ou orbitales atomiques doit respecter les quatre règles suivantes :

Principe de stabilité : L'état de plus basse énergie d'un atome (ou d'un système) poly-électronique est son état fondamental ; les états d'énergie supérieure sont des états excités (Figure 18).

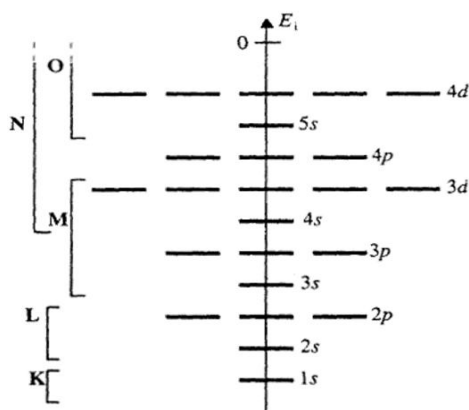


Figure 18. Les différents niveaux d'énergie d'un électron dans l'atome.

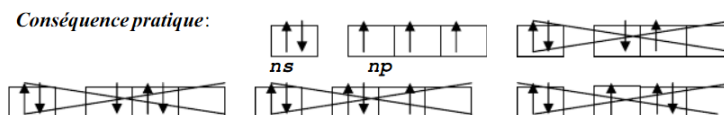
Conséquence pratique: $1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f 5s 5p 5d 5f \dots$

Principe d'exclusion de Pauli : Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques : n, l, m_l et m_s . Conséquence :



Dans une même case quantique, n, l, m sont fixés. On ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre quantique de spins opposés.

Règle de Hund : Dans l'état fondamental, lorsque plusieurs orbitales atomiques dégénérées sont libres, les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre possible. Les électrons occupent ces orbitales dégénérées avec des moments de spins positifs (parallèles) avant de se placer avec des spins opposés. L'état fondamental est donné par un maximum de spins parallèles. On occupe donc un maximum d'orbitales avant de les saturer.



Règle de Klechkowski : L'ordre de remplissage des couches et des sous couches s'effectue par valeurs croissantes du couple $(n+l)$. Si deux ou plusieurs couples $(n+l)$ conduisent à la même valeur, ils seront classés par ordre de n croissant.

1. Représentation de la règle de Klechkowski

On représente les diverses couches et sous couches sous forme d'un tableau (figure 19). Chaque ligne a une valeur de n et chaque colonne a une valeur l . Le remplissage se fait selon les diagonales. Chaque flèche diagonale correspond à une valeur de $n+l$.

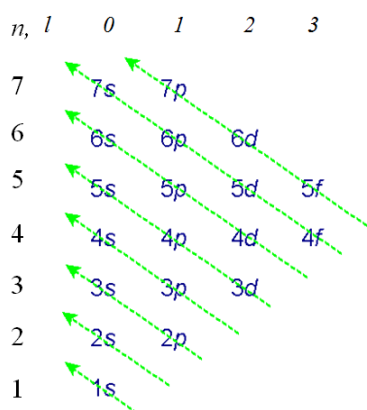


Figure 19. Représentation schématique de la règle de *Klechkowski*.

L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est alors:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p

2. Electrons de cœurs et électrons de valence

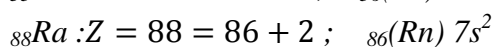
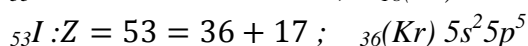
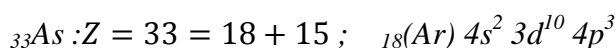
La couche de valence est la couche la plus externe de l'atome, occupée par des électrons, et fixe les propriétés chimiques. Si une sous couche interne n'est pas totalement remplie, on la considère comme faisant partie de la couche de valence.

Exemple: Pour $Z = 16$, la configuration électronique correspondante est : **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$**

Les trois couches occupées par les électrons ne jouent pas un rôle équivalent.

Les gaz rares sont chimiquement stables et ont une configuration électronique de la couche périphérique ou de valence : **$ns^2 np^6$** . Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un atome, on peut utiliser la forme condensée : Configuration du Gaz rare + couche de valence.

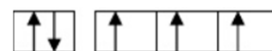
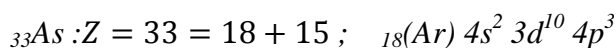
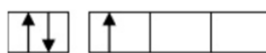
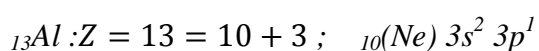
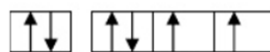
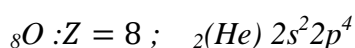
Exemples :



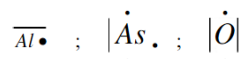
3. Schéma de Lewis atomique

On représente simplement la couche de valence sous forme de schéma figurant les diverses cases quantiques de celle-ci et leur occupation ou non par des électrons.

Exemples :



On représente les électrons par des points et les doublets d'électrons appariés par des tirets :



Les schémas simplifiés de Lewis ne sont utilisés que pour les éléments ne comportant que des sous-couches *s* ou *p* sur leurs couches de valence.

4. Exceptions de la règle de Klechkowski

Une sous couche vide, totalement ou à moitié remplie confère une plus grande stabilité aux atomes. Cette règle s'applique particulièrement aux configurations du type :

- $(n-1)d^9 ns^2$ (Cu, Ag et Au) qui se transforment en $(n-1)d^{10} ns^1$
- $(n-1)d^4 ns^2$ (Cr, Mo) qui se transforment en $(n-1)d^5 ns^1$

Un électron de la sous couche *s* transite vers la sous couche *d* pour la compléter à 5 ou à 10 électrons: la configuration obtenue sera plus stable que la configuration initiale.

Dans le cas des électrons de type *f*, le niveau *d* reçoit d'abord un électron avant que le niveau *f* ne commence à se remplir.

Exemples :

Elément	Configuration selon Klechkowski	Configuration réelle
${}_{24}\text{Cr}$	${}_{18}(\text{Ar}) 3d^4 4s^2$	${}_{18}(\text{Ar}) 3d^5 4s^1$
${}_{29}\text{Cu}$	${}_{18}(\text{Ar}) 3d^9 4s^2$	${}_{18}(\text{Ar}) 3d^{10} 4s^1$
${}_{41}\text{Nb}$	${}_{36}(\text{Kr}) 4d^3 5s^2$	${}_{36}(\text{Kr}) 4d^4 5s^1$
${}_{42}\text{Mo}$	${}_{36}(\text{Kr}) 4d^4 5s^2$	${}_{36}(\text{Kr}) 4d^5 5s^1$

Le modèle simple de l'atome va nous conduire à la notion de la classification périodique et sera ensuite utilisé pour la description des principales propriétés chimiques.

Chapitre IV : Classification périodique des éléments

L'étude de la structure électronique des atomes permet de comprendre de manière plus approfondie la classification périodique des éléments appelée encore classification périodique de Mendeleïev, établie en 1869.

Le tableau périodique, reste le moyen le plus important de comparaison entre les divers éléments chimiques. Il facilite la compréhension des groupes d'éléments, leurs propriétés chimiques associées, et leurs structures. De plus, cette classification permet de déterminer les formules des composés et les types de liaison unissant les atomes dans les molécules.

I. Principe de la classification périodique

On classe les éléments par numéro atomique Z croissant, chaque ligne commençant par le remplissage de la $n^{\text{ème}}$ couche (sous-couche ns). Les éléments se trouvent alors classés dans un tableau où l'on place dans chaque colonne les éléments ayant même structure externe.

I.1. Lignes ou périodes

Couche	Z	Structure électronique	Nombre d'éléments
1s	1, 2	$1s^1$ et $1s^2$	2
2s 2p	$3 \leq Z \leq 10$	$2s^{1-2}, 2p^{1-6}$	8
3s 3p	$11 \leq Z \leq 18$	$3s^{1-2}, 3p^{1-6}$	8
4s 3d 4p	$19 \leq Z \leq 36$	$4s^{1-2}, 3d^{1-10}, 4p^{1-6}$	18
5s 4d 5p	$37 \leq Z \leq 54$	$5s^{1-2}, 4d^{1-10}, 5p^{1-6}$	18
6s 4f 5d 6p	$55 \leq Z \leq 86$	$6s^{1-2}, 4f^{1-14}, 5d^{1-10}, 6p^{1-6}$	32
7s 5f	$Z \geq 87$		

La 6^{ème} période comporte 32 éléments dont les lanthanides correspondant au remplissage de la sous-couche 4f : $58 \leq Z \leq 71$; [Xe] $6s^2 4f^{2-14} 5d^0$;

Exemple : le lanthane : La ($Z=57$), [Xe] $6s^2 5d^1$.

Les sous-couches ont toutes, ici, des énergies très voisines et la règle de Klechkowski devient peu fiable.

La 7^{ème} période est incomplète. Elle débute par le remplissage de la sous-couche 7s (Fr, Ra). Suit la série des actinides ($Z \geq 90$), correspondant au remplissage de la sous-couche 5f. La plupart de ces éléments sont radioactifs. L'uranium ($Z=92$) est l'élément naturel le plus lourd. On a pu obtenir artificiellement des éléments plus lourds, jusqu'à $Z=103$.

I.2. Blocs

La classification périodique des éléments comporte plusieurs ensembles ou blocs d'éléments :

- **Bloc s** : Il correspond aux éléments de la colonne 1 (ns^1 , Groupe I_A) appelés alcalins qui sont monovalents, et de la colonne 2 (ns^2 , Groupe II_A) appelés alcalino-terreux qui sont divalents.

- **Bloc p** : Il correspond aux éléments de configuration : $ns^2 np^1$, $ns^2 np^2$, $ns^2 np^3$, $ns^2 np^4$, $ns^2 np^5$, $ns^2 np^6$, appartenant aux groupes des métaux trivalents (III_A), des métalloïdes (IV_A, V_A, VI_A), des halogènes (VII_A) et des gaz rares (VIII_A).
- **Bloc d** : La première série des éléments possédant des orbitales d ($3d^i$) dite 1^{ère} série des éléments de transition correspond à la période de $n = 4$. Elle correspond aux éléments allant de ${}_{21}\text{Sc}$ au ${}_{30}\text{Zn}$. Le remplissage de la sous couche 3d commence lorsque la sous couche 4s est saturée à $4s^2$.
Il existe trois séries d'éléments de transition $3d^i$, $4d^i$, $5d^i$ avec i variant de 1 à 10. On appelle ces nouvelles colonnes groupes : III_B, IV_B, V_B, VI_B, VII_B, VIII_B, I_B, II_B.
Exemple : Na [Ne] $3s^1$ (I_A) ; Cu [Ar] $3d^{10} 4s^1$ (I_B)
- **Bloc f** : il correspond aux Lanthanides et aux Actinides, appelées terres rares. Lorsque l'orbitale 6s est saturée à $6s^2$, apparaissent les orbitales 4f qui se remplissent avant 5d (selon la règle de Klechkowski).
Exemple : le lanthane ($Z = 57$) est de configuration [Xe] $5d^1 6s^2$ au lieu de [Xe] $5f^1 6s^2$. Les éléments qui le suivent (du ${}_{58}\text{Ce}$ au ${}_{71}\text{Lu}$) correspondent au remplissage des orbitales 4f : $4f^1 5d^1 6s^2$.

Remarque : H et He n'appartiennent à aucun de ces 4 blocs.

- He à sa couche externe saturée ($1s^2$) et se situe en tête de la colonne des gaz rares.
- H est placé au-dessus des alcalins (ns^1) soit juste avant He ($n = 1$).

Exceptions à la règle de Klechkowski :

- Dans le cas des éléments Cu, Ag et Au de configuration externe $d^9 s^2$ d'après Klechkowski et de configuration réelle $d^{10} s^1$, ils restent en colonne 11 et ne passent pas en colonne 12.
- Bloc f : un électron de la sous couche d est placé avant que les électrons f n'apparaissent.
- *Cas de l'hélium* : Bien qu'appartenant au bloc s ($1s^2$), celui-ci est placé dans le bloc p (groupe des gaz rares).

II. Lois et Propriétés

Les propriétés chimiques d'un élément dépendent essentiellement de la configuration électronique de la couche de valence. Étant la plus énergétique, elle contient donc les électrons les plus réactifs.

II.1. Rayon atomique

Les atomes sont considérés comme des particules sphériques, leur taille sera donc mesurée par la valeur de leur rayon. Il existe plusieurs types de rayon atomique. Globalement, le rayon atomique d'un élément correspond à la moitié de la distance entre deux atomes voisins de cet élément. Cependant, lorsque deux atomes se lient dans une molécule, leurs couches

électroniques externes s'interpénètrent, on dit qu'elles se recouvrent, et la distance internucléaire devient donc inférieure à la somme de leurs rayons de Van der Waals.

On définit alors le rayon covalent d'un élément comme étant la moitié de la distance entre les noyaux de deux atomes de cet élément liés dans la molécule du corps simple correspondant (par exemple dans une molécule diatomique).

La mesure de ce rayon est déterminée de manière approximative car les nuages d'électrons se mélangent. Elle est réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X.

Variation du rayon atomique avec le numéro atomique

Pour une période donnée, le rayon atomique diminue de gauche à droite (excepté quelques irrégularités pour les éléments des blocs d et f). Cela vient du fait que l'augmentation systématique de la charge nucléaire en traversant la période contracte les orbitales électroniques. Le noyau pour un nombre de couches égales, exerce une attraction d'autant plus forte (notamment sur les électrons de valence), qu'il y aura d'électrons.

Pour une colonne donnée, le rayon atomique augmente avec Z. Les électrons évoluent plus loin du noyau quand le nombre quantique principal de la couche à laquelle ils appartiennent est grand.

II.2. Rayon ionique

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 (Tableau 6).

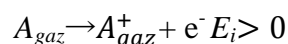
Tableau 6 : Exemples de rayons atomiques et ceux des ions correspondants.

Elément	Ion	Z	Rayon atomique (Å)	Rayon ionique (Å)
Al	Al ³⁺	13	1,43	0,50
Zn	Zn ²⁺	30	1,38	0,74
N	N ³⁻	7	0,92	1,71

II.3. L'énergie d'ionisation

Un ion résulte de la perte d'un ou de plusieurs électrons par atome. Il acquiert une charge positive et devient un cation. On dit qu'il est ionisé.

Si un atome perd un seul électron, il devient un ion positif portant une charge +1. L'énergie qu'il faut fournir à l'atome gazeux pour lui arracher un e⁻ est l'énergie correspondant à la réaction suivante :



L'ionisation peut être provoquée par l'action du rayonnement (effet photoélectrique) ou, à température élevée, par des chocs entre les atomes qui apportent l'énergie nécessaire. Elle peut

aussi se produire au cours de réactions chimiques, l'électron étant alors récupéré par un autre partenaire (réactions d'oxydoréduction).

En général, les potentiels d'ionisation des atomes sont directement liés aux rayons atomiques effectifs. Quand les rayons atomiques décroissent, l'énergie nécessaire à l'arrachement d'un e^- de la couche externe augmente.

1. Au cours d'une période

Le rayon atomique diminue quand Z augmente, par conséquent la force d'attraction entre le noyau et les électrons de valence augmente et l'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite.

Les exceptions interviennent généralement après le remplissage ou le demi-remplissage d'une sous-couche.

- Ainsi, après le béryllium $Be (2s^2)$ où la sous-couche s est remplie, le bore $B(2s^2 2p^1)$ doit utiliser une sous-couche p d'énergie plus élevée dans laquelle l'électron est moins lié. Par conséquent l'énergie d'ionisation de Be est supérieure à celle de B .
- De même après l'azote $N(2s^2 2p^3)$, l'oxygène ($2s^2 2p^4$) doit placer deux électrons dans la même orbitale et leur répulsion rend plus facile le départ de l'un d'entre eux. Ainsi l'énergie d'ionisation de N est supérieure à celle de O .

2. Suivant une colonne

Le rayon atomique augmente quand Z augmente, par conséquent la force d'attraction entre le noyau et les électrons de valence diminue et l'énergie d'ionisation diminue de haut en bas.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux présentent les énergies d'ionisation les plus faibles dans le tableau périodique. Les valeurs des potentiels d'ionisation des alcalins sont données le tableau 7.

Tableau 7 : Potentiels de 1^{ière} et de 2^{ème} ionisation des éléments alcalins.

Potentiel d'ionisation en eV		
	1 ^{ière} ionisation $M \rightarrow M^+ + e^-$	2 ^{ème} ionisation $M^+ \rightarrow M^{2+} + e^-$
<i>Li</i>	5,39	75,6
<i>Na</i>	5,14	47,3
<i>K</i>	4,34	31,8
<i>Rb</i>	4,18	27,4
<i>Cs</i>	3,89	23,4

3. Ionisations successives

On peut envisager d'enlever successivement plusieurs électrons à un atome. Il se forme alors des ions portant des charges positives de plus en plus grandes: A^{2+} , A^{3+} , ... etc.

Les énergies nécessaires aux ionisations successives sont de plus en plus grandes :

$$A_{gaz} \rightarrow A_{gaz}^+ + e^- \quad E_{i1} > 0 \quad ; \quad A_{gaz}^+ \rightarrow A_{gaz}^{2+} + e^- \quad E_{i2} > E_{i1}$$

Exemple : $Li \rightarrow Li^+ + e^-$; $E_{i1} = 5,39 \text{ eV}$; $R(Li) = 1,23 \text{ \AA}$
 $Li^+ \rightarrow Li^{2+} + e^-$; $E_{i2} = 75,62 \text{ eV}$; $R(Li^+) = 0,68 \text{ \AA}$
 $Li^{2+} \rightarrow Li^{3+} + e^-$; $E_{i3} = 122,40 \text{ eV}$; $R(Li^{2+}) = 0,13 \text{ \AA}$

Cette forte augmentation des énergies d'ionisation s'explique par le décroissement du rayon effectif de l'atome lorsqu'il perd des électrons pour donner des ions positifs et aussi à l'augmentation de la charge effective.

II.4. L'affinité électronique

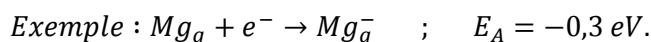
L'affinité électronique est l'énergie libérée par la réaction de capture d'un électron par l'atome gazeux correspondant à la réaction suivante :

$A_{gaz} + e^- \rightarrow A_{gaz}^- - E_A$ (l'énergie libérée est comptée négative par convention de signe thermodynamique).

Les halogènes ayant une couche externe, ns^2np^5 , captent spontanément un e^- pour atteindre la structure stable du gaz noble qui les suit, ns^2np^6 . La réaction correspondante est exothermique (énergie libérée) et leur affinité électronique est positive (> 0).



Au contraire, un alcalino-terreux de configuration externe ns^2 , sous-couche saturée, n'a pas une tendance à capter un électron. La réaction nécessite de l'énergie (endothermique) et l'affinité électronique est donc négative (< 0).



D'autres exemples sont donnés dans le tableau 8 suivant :

Tableau 8 : Affinité électronique de certains éléments.

Affinité électronique en eV			
3,40	$F_{gaz} + e^- \rightarrow F_{gaz}^-$ 3,37	$Br_{gaz} + e^- \rightarrow Br_{gaz}^-$ 3,06	$I_{gaz} + e^- \rightarrow I_{gaz}^-$
$O_{gaz} + e^- \rightarrow O_{gaz}^-$ 1,47-7,28	$O_{gaz} + 2e^- \rightarrow O_{gaz}^{2-}$	$S_{gaz} + 2e^- \rightarrow S_{gaz}^{2-}$ -3,44	$Na_{gaz} + e^- \rightarrow Na_{gaz}^-$ 0,55

II.5. L'électronégativité

L'électronégativité d'un élément est la grandeur représentant la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons de liaison dans une molécule. Les notions de potentiel d'ionisation et l'affinité électronique sont relatives à un atome seul.

Il s'agit contrairement au potentiel d'ionisation et à l'affinité électronique qui sont des concepts physiquement bien définis, d'un concept qualitatif.

L'électronégativité intervient dans la formation des ions, mais aussi dans la compétition entre atomes liés pour attirer les électrons de la liaison. Cela sous-entend donc une notion de polarité.

Exemple : Dans une molécule, composée d'un atome A lié chimiquement à un atome B, l'atome le plus électronégatif portera un supplément de charge négative et l'atome le plus électropositif

un déficit électronique équivalent. La liaison est alors dite polarisée, elle résulte d'une probabilité de présence des électrons plus grande sur l'atome le plus électronégatif.

1. Les échelles d'électronégativités

L'électronégativité est une valeur définie empiriquement, dans une échelle numérique arbitraire. Il en existe plusieurs échelles 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 qui est comprise entre 0,7 et 4,0.
- Selon Mulliken, par contre, elle est égale à la moyenne arithmétique de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique.

Bien que les méthodes utilisées soient différentes, les classements auxquels elles conduisent sont sensiblement identiques avec des valeurs numériquement voisines et respectant toutes la même tendance dans le tableau périodique.

2. Variation de l'électronégativité dans le tableau périodique

L'électronégativité augmente quand Z augmente dans une période avec quelques exceptions pour les éléments de transition. Elle diminue dans un même groupe lorsque Z augmente.

Plus un atome capte facilement des électrons et plus il cède difficilement ses électrons, plus la somme des valeurs absolues de l'affinité électronique (E_A) et de l'énergie d'ionisation (E_i) est grande. On dit alors que l'atome est très électronégatif. Cette électronégativité peut s'exprimer par la demi-somme des valeurs absolues de l' E_A et de l' E_i en eV dans l'échelle de Mulliken :

$$\chi = \frac{1}{2} (E_i + E_A).$$

Dans le tableau 9 sont consignées les valeurs de l'électronégativité de quelques éléments.

Tableau 9 : Electronégativités dans l'échelle de Mulliken de quelques éléments.

Elément	E_i (eV)	E_A (eV)	χ
<i>Li</i>	5,4	0,54	2,97
<i>Cl</i>	13,0	3,61	8,31
<i>F</i>	17,4	3,45	10,42

- 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.
- 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. Dans le tableau périodique, l'élément le plus électronégatif est le fluor.
- Les éléments d'électronégativité intermédiaires, séparant les métaux des non-métaux, sont encore appelés semi-métaux ou semi-conducteurs.

II.6. Nombre d'oxydation

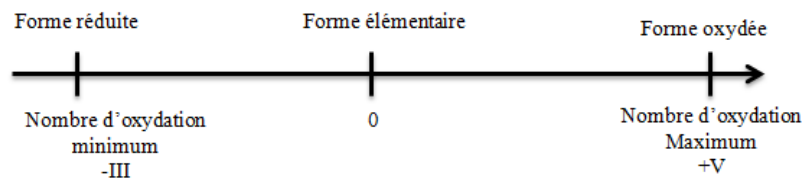
La notion de nombre d'oxydation permet de définir un élément chimique vis-à-vis des autres en termes de type de réaction (oxydation ou réduction) ou en termes de comportement (oxydant ou réducteur).

$Oxydant + ne^- \rightarrow Réducteur$ (Réaction d'oxydation de gauche à droite, de réduction en sens inverse).

Sachant que dans une molécule ou dans un ion, la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge électrique, les règles qu'on peut appliquer pour déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans un composé sont simples. Certaines sont citées ci - dessous :

- Dans son état élémentaire, le nombre d'oxydation d'un élément est égal à 0.
- Le fluor ne peut avoir que les nombre d'oxydation (0) ou (-I) car c'est le plus oxydant des éléments.
- Les métaux ont des nombres d'oxydation nuls (à l'état élémentaire) ou positifs (alcalins oxydés, toujours (+I) ; alcalino-terreux oxydés, toujours (+II) ; aluminium oxydés, toujours (+III))
- Pour les non-métaux : le nombre d'oxydation maximum est égal au nombre d'électrons périphériques (nombre maximum de liaisons covalentes simples susceptibles d'être contractées par l'élément) et le nombre d'oxydation minimum est égal au nombre d'électrons que l'élément doit trouver pour acquérir la structure électronique du gaz rare situé à sa droite dans la même période.
- L'hydrogène adopte le plus souvent le nombre d'oxydation (+I) (sauf dans les hydrures comme $LiAlH_4$ ou CaH_2 où il est au degré (-I) car il est associé à des métaux très électropositifs).
- L'oxygène adopte le plus souvent le nombre d'oxydation (-II) (sauf dans les peroxydes comme H_2O_2 ou BaO_2 où il est au degré (-I), sous forme d'ion O_2^{2-}).

Exemple : la variation du nombre d'oxydation du phosphore (P, groupe V) est représentée ci-après :



III. Propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments

Dans la classification périodique, les éléments qui présentent des caractéristiques communes sont regroupés par famille et se situent dans une même colonne du tableau périodique.

Il est possible d'envisager le tableau d'une autre manière, plus généraliste, mais qui trouve son utilité dans des domaines tels que la cristallographie par exemple. Le tableau périodique se divise alors en trois grandes régions (Figure 20): les métaux, les métalloïdes, et les non métaux. Les éléments d'une même région présentant des propriétés communes.

Les métaux: Ce sont les éléments les plus nombreux du tableau. On les retrouve à gauche d'une ligne allant du Bore (B) à l'Astate (At). Ils sont généralement solides à température ambiante (excepté le mercure, Hg). Ils conduisent l'électricité et la chaleur et plusieurs d'entre eux réagissent avec des acides.

Les non métaux : Ils se trouvent dans la partie droite du tableau. Leurs propriétés sont très différentes des métaux et ils ne conduisent ni la chaleur, ni l'électricité.

Les métalloïdes : Ils forment une "frontière" qui sépare les deux groupes précédents. Ils ressemblent, par leurs propriétés aux non métaux, mais ils conduisent à divers degrés le courant électrique (notamment le Si et le Ge, très utilisés en électronique). Ils sont aussi appelés les semi-conducteurs.

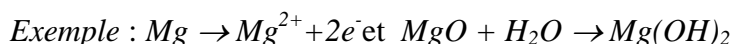
H	Non métal (ou métalloïde)																Métal																He
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																
Fr	Ra	Ac																															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

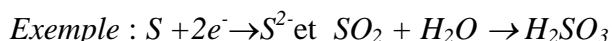
Figure 20. Les métaux, les non-métaux et les métalloïdes dans le tableau périodique.

Critères de reconnaissance chimique

Les métaux donnent des Cations, leurs oxydes sont basiques.



Les non-métaux donnent des Anions, leurs oxydes sont acides.



La « frontière » entre les métaux et les non-métaux n'est pas nettement tranchée : les semi-métaux (semi-conducteurs) utilisés en électronique (Si, Ge, As, Sb) sont intermédiaires entre métaux et métalloïdes.

Règle de Sanderson : Un élément est métallique si le nombre d'électron de sa couche de n le plus élevé est inférieur ou égal au numéro de sa période. (sauf H et Ge).

Exemples

- $Mg : Z = 12 = 10 + 2 \Rightarrow (Ne) 3s^2$; 2 électrons sur n=3 et appartient à la période 3 ;
 $2 < 3 \Rightarrow Mg$ est un métal ;

- $Ga : Z = 31 = 18 + 13 \Rightarrow (Ar) 3d^{10} 4s^2 4p^1$; 3 électrons sur $n=4$ et appartient à la période 4 ; $3 < 4 \Rightarrow Ga$ est un métal ;
- $Al : Z = 13 = 10 + 3 \Rightarrow (Ne) 3s^2 3p^1$; 3 électrons sur $n=3$ et appartient à la période 3 ; $3 = 3 \Rightarrow Al$ est un métal.

IV. Les familles chimiques

Les familles d'éléments considérées, par leur usage ou leur abondance, comme les plus importantes sont :

Les alcalins : Situés à l'extrême gauche du tableau périodique, les alcalins n'ont qu'un électron sur leur dernier niveau d'énergie. Ils auront tendance à céder facilement cet électron pour saturer le niveau d'énergie précédent et devenir stable comme un gaz rare. Lors d'une réaction chimique, ils sont prêts à donner cet électron de valence aux non-métaux ; ils forment donc des liens ioniques. Les éléments du groupe 1_A ont une structure cristalline cubique centrée. Ce sont des métaux légers, de couleur blanc argenté, qui s'oxydent facilement et fondent à des températures peu élevées.

Les alcalino-terreux : Le groupe II_A , celui des métaux alcalino-terreux, contient 6 éléments : *Be, Mg, Ca, Sr, Ba* et *Ra* qui est radioactif. Ils sont très électropositifs. Ce sont des métaux légers, mous et très réactifs.

Avec l'eau, ils donnent des bases solubles de formule $X(OH)_2$. Les éléments du groupe II_A ne se trouvent jamais sous forme métallique libre dans la nature, car, comme les alcalins, ce sont des réducteurs très réactifs et ils réagissent aisément avec de nombreux non-métaux.

Les halogènes : Ce sont des non-métaux qui ont en commun certaines caractéristiques : ils ne conduisent pas le courant électrique, ils ont un aspect terne, ils ne sont pas malléables et ils ne peuvent pas être laminés. C'est la seule famille du tableau périodique où l'on retrouve des éléments à l'état liquide, gazeux et solide.

Ces éléments possèdent sept électrons de valence, et ils auront de fortes tendances à réagir avec d'autres éléments, soit par un lien ionique, soit par un lien covalent, afin d'acquiescer la structure électronique des gaz rares.

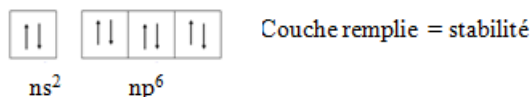
Les métaux de transition : Ce sont les éléments dont la dernière couche s est saturée à deux électrons alors que la sous-couche d est incomplètement remplie. Cette famille est en fait regroupée sur une même période et comporte les éléments de numéro atomique compris entre 21 et 30 (du Scandium au Zinc). Elle possède les caractéristiques des métaux mais son comportement chimique est assez particulier.

Les gaz rares : Les éléments de cette famille se distinguent par l'absence presque totale de leur activité chimique, d'où leur grande stabilité.

L'hélium est un gaz monoatomique. Les forces d'attraction entre les atomes de ce gaz sont très faibles. C'est la seule substance connue qui ne peut être solidifiée à une certaine température sans que l'on augmente la pression.

Les autres gaz rares ont de très grandes ressemblances avec l'hélium. À part le radon, qui est un produit de la désintégration de l'uranium ou du radium, les autres se trouvent en quantité faible dans l'air. L'hélium est le deuxième élément en abondance dans l'univers.

La règle de l'octet : Les gaz rares présentent une grande inertie chimique, ils ne donnent pratiquement aucune réaction. On les appelle parfois gaz nobles car ils refusent de se mêler aux autres éléments dans des composés chimiques. Il s'agit de gaz monoatomiques. Cette grande stabilité est due à leur configuration électronique qui fait apparaître une couche de valence saturée à 8 électrons.



Un atome ou un ion qui présente une structure électronique similaire à celle des gaz rares présentera une stabilité particulièrement importante. Les atomes ordinaires vont donc chercher à acquérir cette structure en s^2p^6 afin de devenir plus stables et acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche de lui dans la classification périodique.

Cette règle permet de prévoir facilement l'ion le plus stable des éléments des blocs s et p . Pour les éléments trop éloignés de la structure des gaz rares (blocs d et f et colonne 14) cette règle ne s'applique pas aussi simplement.

Exemples :

- Mg peut acquérir la structure du néon en perdant $2e^-$. L'ion le plus stable du magnésium sera donc Mg^{2+} .
- Br peut acquérir la structure du krypton en gagnant $1e^-$. L'ion le plus stable du brome sera donc Br^- .
- C peut aussi bien acquérir la structure du néon en gagnant $4e^-$ (C^{4-}) que celle de l'hélium en perdant $4e^-$ (C^{4+}). En réalité, les éléments de la colonne 14 donneront difficilement des ions.

Ions les plus stables des éléments (s et p)

Dans le tableau 10, les ions les plus stables obtenus à partir des éléments du bloc s et du bloc p sont représentés.

Tableau 10 : Ions les plus stables des éléments du bloc s et du bloc p .

Z	1	2	13	14	15	16	17	18
Configuration électronique	s^1	s^2	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
Élément	<i>H</i>							<i>He</i>
	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>
	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ar</i>
	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>	<i>Kr</i>
	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>I</i>	<i>Xe</i>
	<i>Cs</i>	<i>Ba</i>	<i>Tl</i>	<i>Pb</i>	<i>Bi</i>	<i>Po</i>	<i>At</i>	<i>Rn</i>
	<i>Fr</i>	<i>Ra</i>						
Ions	X^+	X^{2+}	X^{3+}	$X^4 ; X^{4-}$	X^{3-}	X^{2-}	X^-	

Remarques:

- Les métaux donnent des cations et pas des anions. Les semi-métaux peuvent donner des anions et des cations (*Sb* par exemple).
- L'hydrogène se trouve au-dessus de la famille des alcalins. En réalité, il n'appartient à aucune famille chimique. Il est un élément unique en son genre pouvant se comporter comme un alcalin et parfois comme un halogène.

Chapitre V : La liaison chimique

Dans l'univers tous les corps tendent à acquérir un état de stabilité maximale. Les atomes n'en font pas exception : ils acquièrent cette stabilité par formation de liaisons chimiques avec d'autres atomes en donnant des édifices appelés molécules plus stables. L'énergie d'une molécule est inférieure à la somme des énergies des atomes isolés. Les liens qui unissent les atomes portent le nom de liaisons chimiques.

Ces liaisons se forment par l'intermédiaire des électrons de valence. Leur nature dépend essentiellement de l'électronégativité des atomes qui est définie comme la tendance de l'atome à attirer les électrons de la liaison.

On distinguera ainsi :

- La liaison ionique : liaison entre atomes d'électronégativités très différentes. Elle associe les métaux aux non-métaux.
- La liaison covalente : liaison entre atomes d'électronégativités voisines. Elle relie les atomes de non-métaux.

Par l'intermédiaire des liaisons, les atomes ont généralement tendance à prendre la configuration électronique externe d'un gaz rare (2 ou 8 électrons de valence). Dans la molécule, les liaisons s'établissent de façon à ce que la symétrie de la molécule soit maximale et son énergie minimale.

Par ailleurs, entre les molécules, existent des liaisons plus faibles comme les liaisons de Van der Waals qui assurent la cohésion des liquides et des solides. Il existe un autre type de liaison appelé liaison par pont hydrogène qui peut être intermoléculaire ou intramoléculaire.

I. La liaison ionique

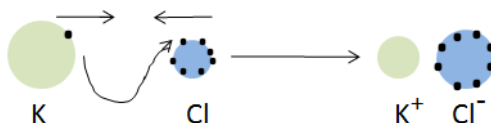
I.1. Formation d'une liaison ionique

On appelle composé ionique des combinaisons électriquement neutre d'anion et de cation. La liaison ionique résulte de l'attraction mutuelle des charges des anions et des cations. Cette liaison est une force d'attraction, **ce n'est pas de la matière**.

1. Formation d'une paire d'ions (état gazeux)

Exemple :

Le potassium (*K*) appartient au premier groupe donc il a un électron de valence, le chlore (*Cl*) appartient au 7^{ème} groupe il a donc 7 électrons de valence. A une certaine distance, il y a transfert de l'électron du potassium vers le chlore pour donner deux espèces chargées.



2. Facteurs favorisant la liaison ionique

Un composé ionique possède nécessairement un atome fortement électropositif et un atome fortement électronégatif. La liaison est d'autant plus forte que l'enthalpie réticulaire est élevée, donc que les espèces sont plus petites et chargées.

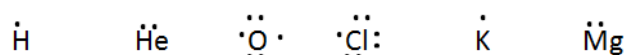
On peut prédire la formule la plus probable du strontium (*Sr*) et du soufre (*S*) par exemple : le composé sera ionique (*SrS*). *Sr* est du bloc *s*, groupe II (Sr^{2+}) et *S* est du bloc *p*, groupe VI (S^{2-}) (Tableau 11).

Tableau 11 : Exemples d'ions les plus stables des éléments du bloc *s* et du bloc *p*.

	Groupe	Charge	Ion
Bloc <i>s</i>	I	+1	Na^+
	II	+2	Ca^{2+}
Bloc <i>p</i>	III	+3	Al^{3+}
	IV	+4	Sn^{4+}
		+2	Sn^{2+}
	VI	-2	O^{2-}
	VII	-1	Cl^-

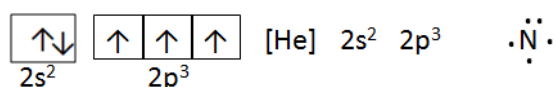
3. Représentation de Lewis

La représentation de Lewis permet de schématiser le comportement des électrons de valence. Elle comprend le symbole de l'élément et des points qui représentent les électrons de valence.

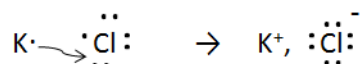


Dans cette représentation, un point représente un électron seul et les doublets représentent 2 électrons appariés, dans une orbitale.

Exemple : N



Formule de Lewis de KCl



Les deux atomes tendent à avoir la configuration $s^2 p^6$ et tentent à réaliser leur octet soit par perte soit par gain d'un électron.

II. La liaison covalente

II.1. Liaison par appariement électronique

Cette liaison correspond au partage d'une paire d'électrons par deux atomes. Elle correspond à des électrons et donc de **la matière**. La liaison covalente simple est définie comme étant une

liaison entre deux atomes par mise en commun de 2 électrons. Chaque atome participant à la liaison apporte un électron célibataire. C'est une liaison forte et dirigée.

Remarque : La différence d'électronégativités entre les atomes de la liaison détermine sa nature :

- Liaison covalente : $\Delta\chi \leq 1$, dans ce cas, les 2 éléments appartiennent au bloc *p*.
- Liaison ionique : $\Delta\chi > 2$, dans ce cas, un des éléments appartient au bloc *s*.

Exemple : Dans le cas de de la molécule de CCl_4 , $\chi_C = 2,5$; $\chi_{Cl} = 3$; $\Delta\chi = 0,5$, la liaison est covalente.

1. Valence d'un atome

Dans le tableau 12, sont représentées les valences de quelques atomes et leurs structures de Lewis correspondantes.

Tableau 12 : Valences de quelques atomes et structures de Lewis correspondantes.

Atome	Nombre d'é célibataires	Valence	Structure de Lewis
H	1	Monovalent	H·
O	2	Divalent	· $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}$ ·
N	3	Trivalent	· $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}$ ·
C	4	Tétravalent	· $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}$ ·

2. Règles de l'octet

Un atome cherche toujours à acquérir la configuration électronique la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique.

Pour acquérir une structure électronique en octet, les atomes peuvent soit :

- Gagner ou perdre des électrons pour former des ions.
- Former des liaisons covalentes par la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons.

Remarque : les paires d'électrons sont appelées doublets de liaisons, on les représente par un tiret entre les deux atomes.

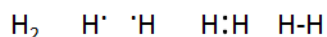
3. Structure de Lewis des molécules diatomiques

Cas général

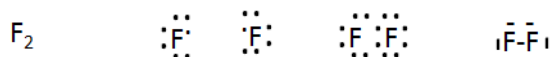
- Chercher le nombre d'électron de valence de chacun des atomes
- Placer les électrons de manière à assurer son octet à chacun des atomes sauf pour l'atome H qui sera entouré d'un doublet.

Exemples :

- Dans la molécule de dihydrogène, il y a une liaison covalente entre les deux atomes H qui résulte de la mise en commun d'une paire d'électrons.



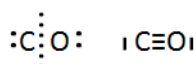
- La molécule de fluor possède des doublets d'électrons qui ne sont pas engagés dans la liaison, ce sont des doublets libres, des paires libres ou doublets non liants.



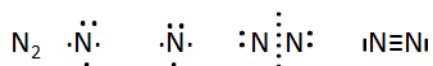
- Ils se forment des doubles liaisons entre les atomes d'oxygène :



- Formation d'une triple liaison entre le carbone et l'oxygène :



- Formation d'une triple liaison entre des atomes d'azote :

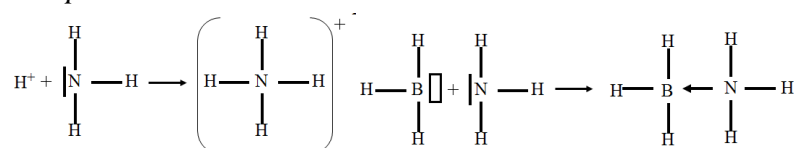


Une triple liaison est forte cela entraîne une faible réactivité du diazote.

II.2. Les liaisons datives

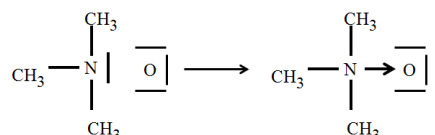
Lorsqu'un atome d'une molécule ne satisfait pas à l'octet, il peut se lier à une autre molécule et former une nouvelle liaison qui l'amènera à respecter cette règle de l'octet. Dans ce cas, on peut former une liaison dative à condition que l'un des atomes joue le rôle de donneur et l'autre atome le rôle d'accepteur de doublet de la liaison.

Exemples :



Dans ces deux exemples, une molécule « donne » une paire électronique. C'est une liaison dative.

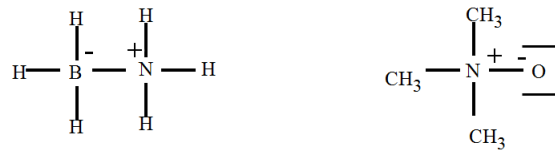
On peut aussi avoir des composés qui présentent une liaison dative impliquant un oxygène, en passant par la formation d'un état de valence comme illustré dans l'exemple ci-dessous :



La molécule de monoxyde de carbone (CO) présente aussi une liaison dative. La formule « normale » ($\text{C}=\text{O}$) ne satisfait pas l'octet, alors, on préférera plutôt la formule suivante ($\text{C}\equiv\text{O}$) dans laquelle l'oxygène joue le rôle de donneur et le carbone celui d'accepteur.



Les liaisons datives sont aussi appelées «semi-polaires». On peut faire figurer une charge formelle positive sur le donneur de la paire électronique et une charge formelle négative sur l'accepteur comme dans l'exemple ci-après :

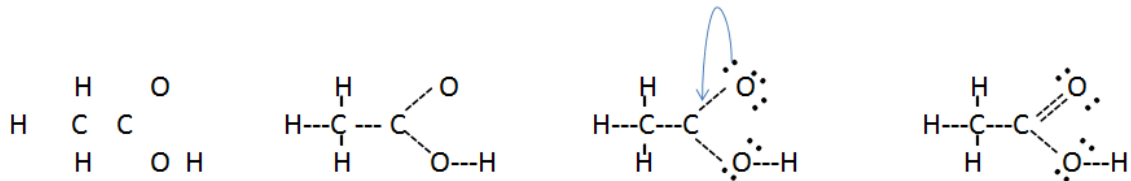


II.3. Structure de Lewis de molécules poly-atomiques

Chaque atome va réaliser son octet par le partage d'un doublet d'électrons avec ses voisins. Généralement, l'atome central est le moins électronégatif comme par exemple dans le cas de CO_2 : le carbone, étant moins électronégatif, il prendra la place de l'atome central, (OCO).

Exemple : Structure de Lewis de l'acide acétique CH_3COOH :

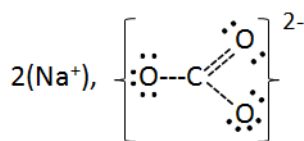
Nombre d'électrons de valence : 3HCCOOH ($3 \times 1 + 4 + 4 + 6 + 6 + 1 = 24$), il faut placer 12 paires d'électrons sur la molécule.



1. Pour les composés ioniques

Si le composé contient un ion poly-atomique, on a en présence des liaisons ioniques et des liaisons covalentes. On établit la charge de l'ion poly-atomique à partir de la charge du métal et on représente la structure avec des ions.

Exemple : $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$



On a ici deux cations sodium Na^+ et un anion poly-atomique CO_3^{2-}

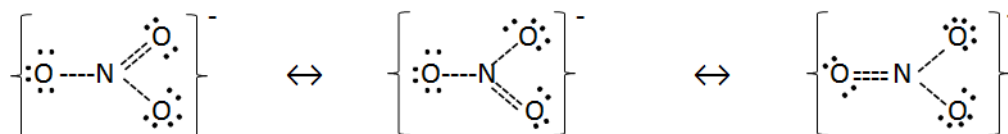
2. Mésonérie et résonance

- La résonance correspond à un mélange de structures ayant le même nombre d'atomes mais des agencements d'électrons différents.
- La résonance abaisse l'énergie de la molécule.
- La formule de résonance prépondérante est celle qui est la plus stable.

Exemple : ion NO_3^-

On représente cet ion sous la forme d'un mélange de trois structures appelées **formules limites**. La structure qui résulte de ce mélange est un hybride de résonance. Les 3 liaisons

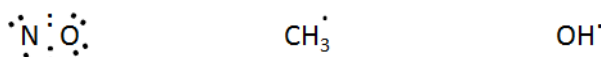
ont strictement la même longueur. Quand on écrit une forme de résonance, l'arrangement des noyaux doit être le même, la différence résulte de l'arrangement des électrons.



3. Espèce à nombre impair d'électrons

La règle de l'octet ne peut être satisfaite, il y a un électron célibataire. Ces espèces, notamment les radicaux libres ont une courte durée de vie car ils sont très réactifs.

Exemples :



4. Octet incomplet

Il existe des composés dans lesquels certains atomes, surtout les éléments à gauche du bloc *p* possède un octet incomplet.

Exemple :



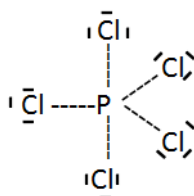
On remarque que c'est la première structure, où le bore a un octet incomplet, qui est la plus stable.

5. Les octets étendus

Les éléments les plus courants du tableau périodique ne possèdent que des orbitales *2s* et *2p* pour former des liaisons. Leurs couches de valence peuvent contenir 8 électrons.

Les éléments de la troisième période possèdent des orbitales *3d* inoccupées, ces orbitales peuvent accueillir des électrons supplémentaires.

Exemple :



L'atome de phosphore P est entouré de 10 électrons. La molécule de PCl_5 présente un octet étendu. La taille de l'atome central joue un rôle important, il faut que l'atome central soit assez volumineux pour s'entourer de 5 atomes de chlore (existence des orbitales *3d* très proches énergétiquement des orbitales *3s*). C'est ce qui explique l'existence et la stabilité de PCl_5 contrairement à NCl_5 qui n'existe pas du fait que sur la couche 2, il n'y a pas d'orbitales *d*.

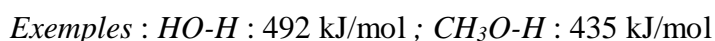
II.4. Paramètres de la liaison covalente

1. **Force de la liaison :** La stabilité d'une molécule peut être reliée aux forces des liaisons covalentes qu'elle contient. On mesure la force de liaison avec son enthalpie qui est la variation d'enthalpie provoquée par la rupture de cette liaison.



L'enthalpie de liaison est la quantité de chaleur à pression constante qu'il faut fournir pour la dissociation de la liaison de la molécule.

Une enthalpie de liaison dépend de son environnement. L'enthalpie de la liaison *O-H* dans le méthanol est différente de celle de la liaison *O-H* dans l'eau, elle tient donc compte de l'environnement. Cette différence reste, cependant, faible car les paires liantes sont situées entre les atomes.



On définit pour les liaisons une enthalpie moyenne de liaison. Si elle est positive, il faut fournir de l'énergie pour casser cette liaison. Par contre quand il se forme une liaison, de l'énergie est libérée. Une liaison est d'autant plus forte que son énergie est élevée.

Une liaison carbone-carbone simple possède une énergie inférieure à une liaison carbone-carbone double ou triple. Une molécule qui a des liaisons fortes est plus stable qu'une molécule qui a des liaisons faibles :

- Liaisons faibles : $\Delta H^\circ < 200 \text{ kJ/mol}$
- Liaisons moyennes : $\Delta H^\circ \sim 500 \text{ kJ/mol}$
- Liaisons fortes : $\Delta H^\circ > 800 \text{ kJ/mol}$

1. **Longueur de liaison :** C'est la distance entre deux atomes liés. La taille des atomes et la force de liaison influence sa longueur. Plus la liaison est forte plus la longueur de liaison est petite (Tableau 13).

Tableau 13 : Exemples de liaisons et de leurs longueurs.

Liaison	Longueur (10^{-12} m)
<i>C-H</i>	109
<i>C-C</i>	154
<i>C=C</i>	134
<i>C-C</i> (benzène)	139
<i>C=C</i> (benzène)	
<i>C≡C</i>	120
<i>C-O</i>	143
<i>C=O</i>	122
<i>O-H</i>	96
<i>N-H</i>	101

La longueur d'une liaison varie peu d'une molécule à une autre. Par exemple, une liaison *C-H* sera souvent de la même longueur suivant les différentes molécules.

II.5. Les limites du modèle de LEWIS

- 1) La théorie de l'octet n'explique pas l'existence de molécules telles que PCl_5 , composé « hyper-valent », en plus de l'existence de PCl_3 .
- 2) Dans certains cas, elle ne permet pas de trouver une formule unique.
- 3) Le caractère paramagnétique (existence d'électrons célibataires) de molécules telles que O_2 ne s'explique pas par le modèle de Lewis.
- 4) La formule de Lewis ne rend pas compte de la géométrie des molécules et du caractère dirigé des liaisons covalentes.

Solutions proposées

- 1) La promotion vers un état de valence de l'atome de *P*, de l'atome de *S*, etc...
- 2) Introduction du concept de résonance
- 3) Une description quantique permet d'introduire ces particularités.
- 4) L'introduction des théories VSEPR et de l'hybridation permet de déterminer la géométrie des molécules chimiques.

III. La méthode VSEPR

But de la méthode

En 1957, le chimiste canadien R.J Gillespie a développé la théorie appelée VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) : répulsion des paires électroniques de valence autour de l'atome central.

La méthode VSEPR permet, après analyse du schéma de Lewis, de prévoir la géométrie des molécules ou ions simples. Elle s'applique à des molécules ou des ions.

Principe – Intérêt de la méthode



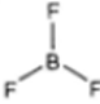

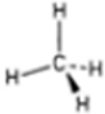

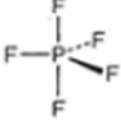

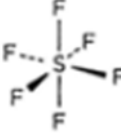
La molécule est symbolisée par : AX_nE_p (*A* désigne l'atome central qui est lié à *n* atomes *X* et qui possède *p* paires d'électrons libres ou *p* doublets non liants).

Sachant que les doublets électroniques de la couche de valence se repoussent entre eux, la géométrie de l'ensemble sera celle pour laquelle les répulsions sont minimales, donc les doublets électroniques sont les plus éloignés possibles. On peut alors prévoir, à partir d'un schéma de Lewis, la Géométrie de la molécule (Tableau 15 et 16).

1. Géométrie

Molécule type AX_n

Tableau 14 : Molécules types, géométries et exemples de molécules de type AX_n .

Molécule type	Exemple	Géométrie
 AX_2	$Cl-Be-Cl$	Molécule linéaire
 AX_3		Molécule triangulaire (ou trigonale plane)
 AX_4		Molécule tétraédrique ou tétragonale
 AX_5		Molécule bipyramide à base triangulaire (bipyramide trigonale)
 AX_6		Molécule octaédrique (bipyramide à base carrée)

Présence de paires non liantes

Dans ce cas, la molécule est symbolisée par AX_nE_p (A est entouré par $n+p$ doublets non équivalents): les règles précédentes s'appliquent mais les angles idéaux sont modifiés.

Exemple: Si la molécule est de type AX_2E_2 la géométrie est équivalente à celle de AX_4 et l'angle est différent de $109^\circ 28'$. Sachant qu'un doublet non liant est plus volumineux qu'un doublet liant partagé entre 2 atomes, il en résulte l'évolution suivante :

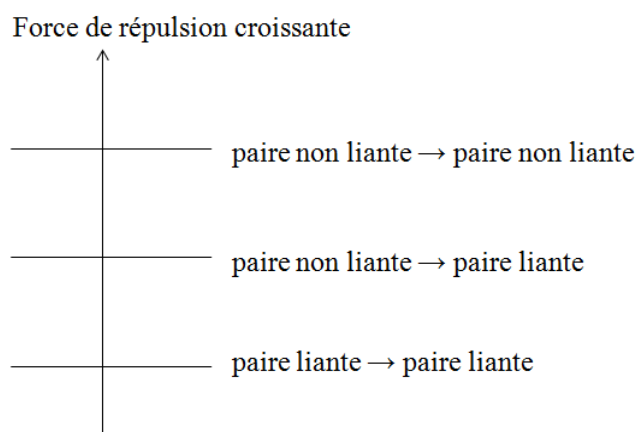

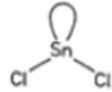

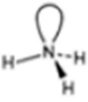



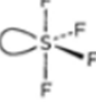

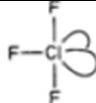



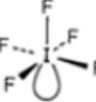

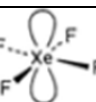


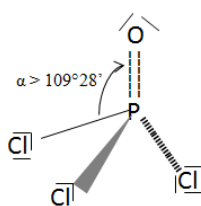
Tableau 15 : Molécules types, géométries et exemples de molécules de type AX_nE_p .

Exemple	Type	n + p	Représentation	Géométrie
SnCl ₂	 AX ₂ E	3		AX ₃ Molécule triangulaire déformée
NH ₃	 AX ₃ E	4		AX ₄ Molécule tétraédrique déformée
H ₂ O	 AX ₂ E ₂			
SF ₄	 AX ₄ E	5		AX ₅ Molécule bipyramide à base triangulaire déformée
ClF ₃	 AX ₃ E ₂			Molécule plane (forme T)
XeF ₂	 AX ₂ E ₃			Molécule linéaire
IF ₅	 AX ₅ E	6		AX ₆ Molécule octaédrique Déformée (pyramide à base carrée)
XeF ₄	 AX ₄ E ₂			Molécule plan carré

Présence de liaisons multiples

La molécule est symbolisée par AX_pY_n : On assimile les liaisons multiples à des liaisons simples plus volumineuses avec triple liaison > double liaison > simple liaison

Exemple: POCl₃ : type AX_3Y , Géométrie équivalente à AX_4 et Angles différents de $109^\circ 28'$.



IV. La liaison covalente dans le modèle quantique

Comme pour l'atome, il existe une équation de Schrödinger moléculaire dont la résolution fournit les fonctions d'ondes décrivant le comportement des électrons dans la molécule.

La résolution exacte de cette équation n'est possible que dans le cas le plus simple, celui de la molécule de dihydrogène H_2 . Des méthodes de résolution approchées existent pour les autres molécules.

IV.1. Aspect physique de la liaison

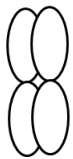
La liaison chimique se fait par recouvrement d'orbitales atomiques conduisant à la formation d'orbitales moléculaires. Il existe deux types de recouvrements différents qui correspondront à deux types différents de liaisons.

1. Recouvrement axial conduisant à des liaisons de type σ



Types- s -type s - p type p - p

2. Recouvrement latéral conduisant à des liaisons de type π



Recouvrement latéral type p - p

Les liaisons σ et π sont deux types de liaisons différentes. En général les liaisons de type σ sont plus fortes que les liaisons de type π , car elles correspondent à un meilleur recouvrement.

IV.2. Aspect mathématique : La méthode C.L.O.A

Cette méthode consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (C.L.O.A).

Exemple :

Molécule de dihydrogène H_2

L'électron de l'atome d'hydrogène H_A occupe l'orbitale atomique $1s_A$. Il est donc décrit par la fonction d'onde Ψ_A

L'électron de l'atome d'hydrogène H_B occupe l'orbitale atomique $1s_B$. Il est donc décrit par la fonction d'onde Ψ_B

Dans la molécule $H_A - H_B$, les deux électrons de la liaison occupent une orbitale moléculaire. Ils sont donc décrits par la fonction Ψ_{AB} qui est une combinaison linéaire des fonctions Ψ_A et Ψ_B calculée par cette formule : $\Psi_{AB} = a \Psi_A + b \Psi_B$

En réalité seul le carré de la fonction d'onde possède un sens physique (probabilité de présence) :

$$\Psi_{AB}^2 = (a \Psi_A + b \Psi_B)^2 = a^2 \Psi_A^2 + 2 ab \Psi_A \Psi_B + b^2 \Psi_B^2$$

Ainsi, la probabilité de trouver l'électron :

Près de A : $a^2 \Psi_A^2$

Près de B : $b^2 \Psi_B^2$

Entre A et B (liaison) : $2 ab \Psi_A \Psi_B$

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. Par conséquent :

$$a^2 \Psi_A^2 = b^2 \Psi_B^2$$

De plus dans ce cas les orbitales Ψ_A et Ψ_B sont totalement identiques (orbitales $1s$ toutes les deux) et il n'y a pas lieu de les distinguer, on a donc :

$$a^2 = b^2 \Rightarrow b = \pm a$$

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A + b \Psi_B = a \Psi_A \pm a \Psi_B$$

On aura donc deux solutions pour Ψ_{AB} :

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A + a \Psi_B = a (\Psi_A + \Psi_B) \quad \text{si } b = +a$$

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A - a \Psi_B = a (\Psi_A - \Psi_B) \quad \text{si } b = -a$$

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

La fonction $\Psi_L = a (\Psi_A + \Psi_B)$ est appelée liante car elle correspond à un renforcement de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la création de la liaison.

Inversement, la fonction $\Psi_{AL} = a (\Psi_A - \Psi_B)$ est appelée anti-liante car elle correspond à une diminution de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la destruction de la liaison.

La liaison covalente implique l'existence d'un doublet électronique commun constitué par le recouvrement de 2 orbitales atomiques contenant chacune 1 électron (une probabilité notable de la présence simultanée des 2 électrons se trouve définie dans cet espace commun).

IV.3. Représentation graphique

Les figures (20 a, 20 b et 20 c) présentent le cas de 2 atomes d'hydrogène H_A et H_B .

a- H_A et H_B avec leurs fonctions d'onde respectives Ψ_A et Ψ_B .

b- La combinaison liante $\Psi_L = a (\Psi_A + \Psi_B)$ et la fonction associée Ψ_L^2 .

c- La combinaison anti-liante $\Psi_{AL} = a (\Psi_A - \Psi_B)$ et la fonction associée Ψ_{AL}^2 .

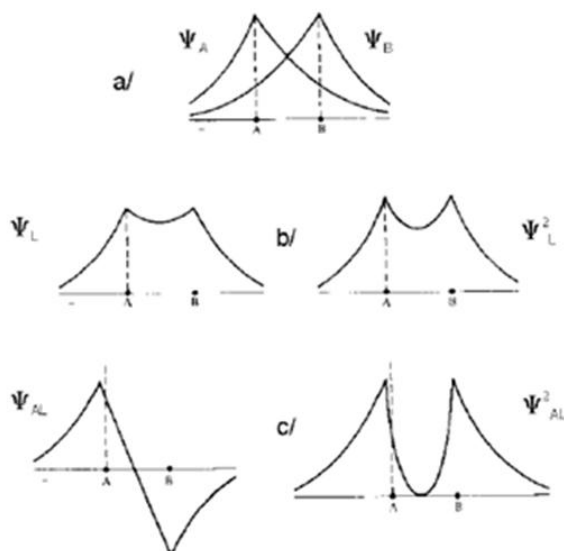


Figure 21. a/orbitales atomiques (Ψ_A et Ψ_B) ; b/ orbitale moléculaire liante (Ψ_L) et probabilité de présence de l'électron (Ψ_L^2) ; c/ orbitale moléculaire anti-liante (Ψ_{AL}) et probabilité de présence de l'électron (Ψ_{AL}^2).

IV.4. Aspect énergétique

En définitive, en recouvrant les deux orbitales atomiques de même énergie donnent naissance à deux orbitales moléculaires d'énergies différentes, l'une liante stabilisée et l'autre anti-liante déstabilisée (Figure 22).

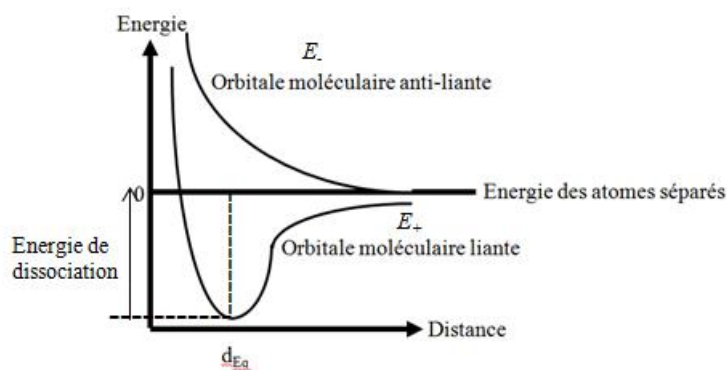


Figure 22. Variation avec la distance internucléaire des énergies E_+ et E_- .

On peut montrer et nous l'admettons que la déstabilisation de l'orbitale anti-liante est supérieure à la stabilisation de l'orbitale liante (figure 23).

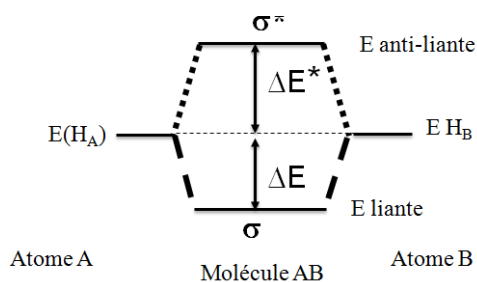


Figure 23. Niveaux énergétiques des orbitales liante et anti-liante de la molécule AB.

Par convention les orbitales sont désignées par la lettre σ ou π et on met une étoile * en exposant pour les orbitales anti-liantes avec $\Delta E^* > \Delta E$.

Les orbitales atomiques correspondent à des niveaux d'énergie des électrons dans l'atome. De la même manière, les orbitales moléculaires correspondent à des niveaux d'énergie moléculaires. Des transitions électroniques entre niveaux moléculaires pourront avoir lieu. Les différences d'énergie entre niveaux moléculaires correspondent à l'émission (ou l'absorption) de photons des domaines U.V et Visible. Les spectres obtenus sont caractéristiques des molécules et pourront être utilisés pour leur identification : Spectroscopie U.V-Visible.

Les diverses règles de remplissage utilisées pour les atomes seront aussi valables pour les molécules (Figure 24). Elles peuvent résumées comme suit :

- Une orbitale moléculaire donnée contient au maximum 2 électrons.
- On place un électron dans chaque orbitale moléculaire de même énergie avant d'apparier deux électrons sur un même niveau.

L'ordre de remplissage des niveaux moléculaires par les électrons est donné sur le schéma ci-après :

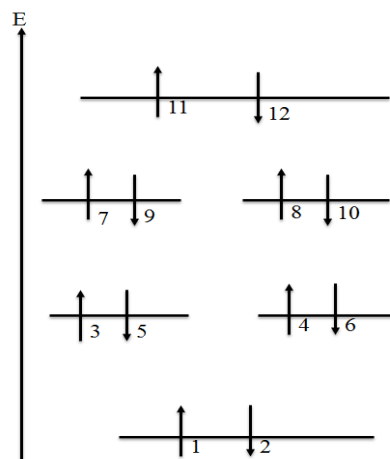


Figure 24. Ordre de remplissage des niveaux moléculaires par les électrons.

Exemple :

Molécule H_2 : $\Delta E^* > \Delta E$

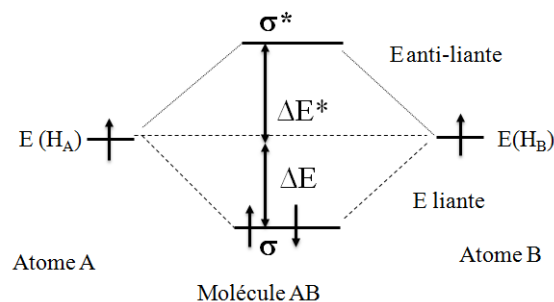


Figure 25. Etat fondamental de la molécule d'hydrogène.

L'énergie de la molécule H_2 est plus faible que celle des deux atomes H_A et H_B isolés et la molécule existera car elle est plus stable comparée aux atomes d'hydrogène libres (Figure 25).

Configuration électronique : $(\sigma)^2$

On définit l'indice de liaison n_l comme étant la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants n et le nombre d'électrons anti-liant n^* . Il est calculé suivant cette relation :

$$n_l = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

Dans le cas de H_2 : $n_l = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$, on retrouve la liaison simple du modèle de Lewis.

IV.5. Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires

Nous admettrons que les résultats obtenus pour H_2 sont généralisables aux autres molécules diatomiques homo-nucléaires He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 et Ne_2 par exemple.

Les orbitales moléculaires seront obtenues par recouvrement d'orbitales atomiques. Seules les orbitales atomiques de la couche de valence des atomes seront concernées par la formation des liaisons et donc la formation des orbitales moléculaires.

Exemples :

1. Hélium He_2 : Les orbitales atomiques (O.A) à considérer sont les orbitales $1s$ de He occupées par deux électrons puisque la configuration de He est $1s^2$. Le schéma sera identique à celui obtenu pour H_2 (Figure 26).

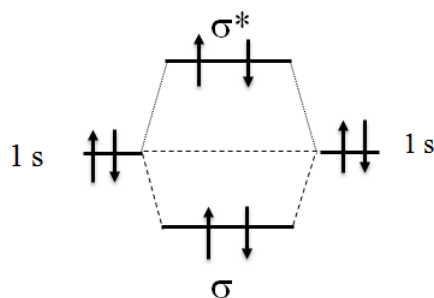


Figure 26. Diagramme énergétique de He_2 .

Configuration électronique : $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2$

Calcul de l'indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$. Il n'y a aucune liaison qui s'établit entre les deux atomes d'hélium (He). La molécule He_2 n'existe donc pas.

2. Lithium Li_2 : La configuration de Li est $1s^2 2s^1$, nous devrions donc considérer deux types d'orbitales atomiques différentes $1s$ et $2s$. Sachant que les orbitales atomiques de cœur $1s$ ne participent pas aux propriétés chimiques et donc aux liaisons, nous ne ferons intervenir que les orbitales atomiques de la couche de valence pour construire les liaisons comme nous

l'avions fait dans le cadre du modèle de Lewis. Le schéma est totalement identique à celui obtenu pour H_2 . Il suffit de remplacer l'orbitale $1s$ par l'orbitale $2s$ (Figure 27).

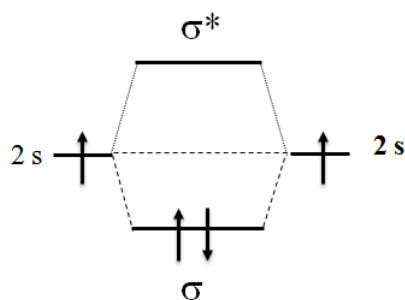


Figure 27. Diagramme énergétique de Li_2 .

Configuration électronique : $(\sigma_2)^2$

Calcul de l'indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$. Il y a donc une liaison covalente simple entre les deux atomes Li .

3. Béryllium Be_2 : La configuration de Be est $1s^2 2s^2$. Seules les orbitales atomiques $2s$ participent aux liaisons (Figure 28). Nous retrouvons un cas totalement similaire à He_2 . La molécule Be_2 ne pourra donc exister.

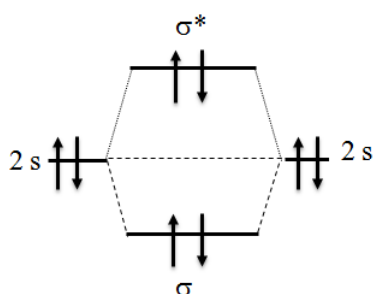


Figure 28. Diagramme énergétique de Be_2 .

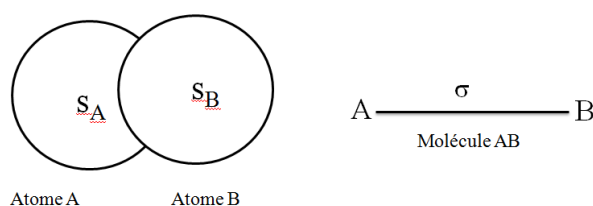
Configuration électronique : $(\sigma_2)^2(\sigma_2^*)^2$

Calcul de l'indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$. Il n'y a aucune liaison qui s'établit entre les deux atomes d'hélium (Be). La molécule Be_2 n'existe donc pas.

4. Cas de B_2, C_2, N_2, O_2, F_2 et Ne_2

A partir de la molécule B_2 , où B est de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^1$, les orbitales atomiques de type p vont faire leur apparition. Nous allons devoir faire intervenir deux types d'orbitales atomiques : $2s$ et $2p$. Il en sera de même pour toutes les molécules de cette série.

Interactions entre orbitales s



Les interactions entre orbitales s sont obligatoirement des recouvrements axiaux conduisant à des orbitales moléculaires de type σ . Les interactions entre orbitales p sont soit axiales, soit latérales. Nous aurons alors les deux types d'orbitales moléculaires σ et π .

Etant donné la forme géométrique des orbitales p , leur rapprochement conduira à la formation d'une liaison σ et de deux liaisons π (Figure 29).

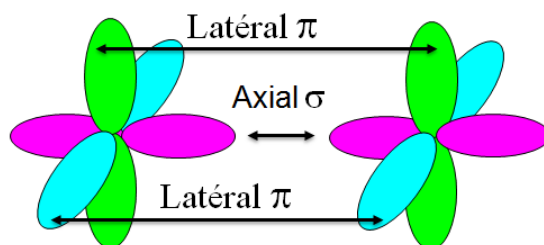


Figure 29. Schéma de formation d'orbitales moléculaires σ par recouvrement axial et d'orbitales moléculaires π par recouvrement latéral d'orbitales atomiques.

La liaison σ étant plus forte en raison d'un meilleur recouvrement que la liaison π , son énergie sera plus basse.

Les deux liaisons π étant identiques, elles posséderont la même énergie. En outre, à chaque orbitale moléculaire liante correspond une orbitale moléculaire anti-liante (Figure 30).

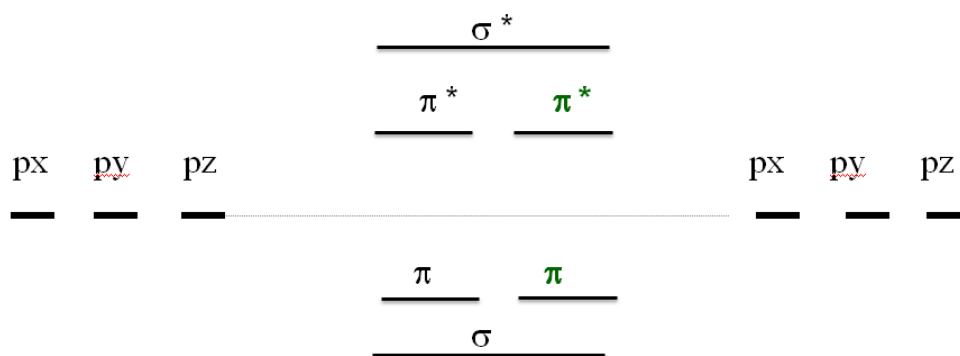


Figure 30. Niveaux énergétiques des orbitales moléculaires liantes et anti-liantes formées par recouvrement d'orbitales p .

Interactions entre orbitales atomiques s et p

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

Ces interactions mixtes sp n'interviennent que si l'écart Δsp entre les niveaux s et p est suffisamment petit. En pratique nous admettrons que de telles interactions sp existent pour B_2 , C_2 et N_2 alors qu'elles n'existent pas pour O_2 , F_2 et Ne_2 .

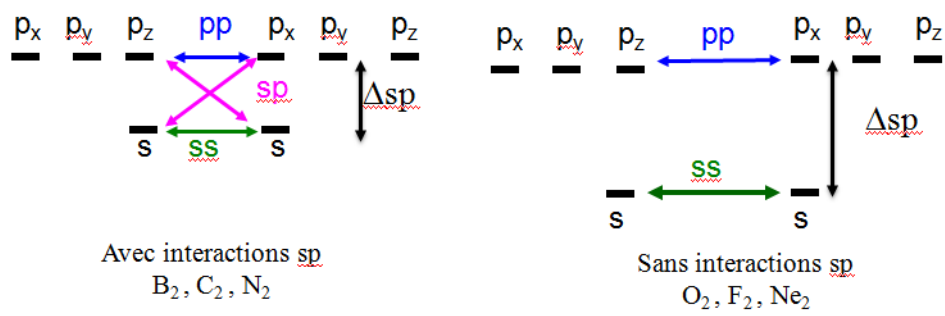


Figure 31. Types d'interactions entre orbitales atomiques *s* et *p*.

Dans le cas où des interactions *sp* existent, le diagramme énergétique des orbitales moléculaires est légèrement modifié.

L'ordre énergétique des orbitales moléculaires (O.M) n'est plus le même. Le diagramme énergétique obtenu n'est plus symétrique.

Inversion de l'ordre : $\sigma_2 ; (\pi, \pi) \Rightarrow (\pi, \pi) ; \sigma_2$

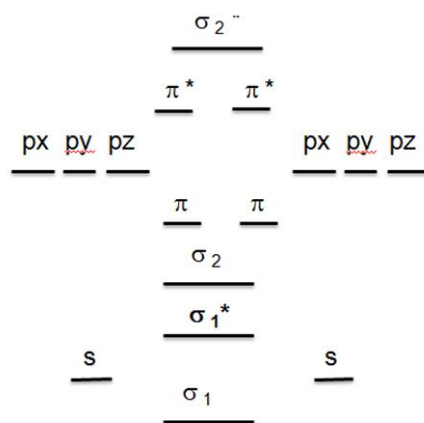


Figure 32. Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires sans interactions *sp* (Cas de O_2, F_2, Ne_2).

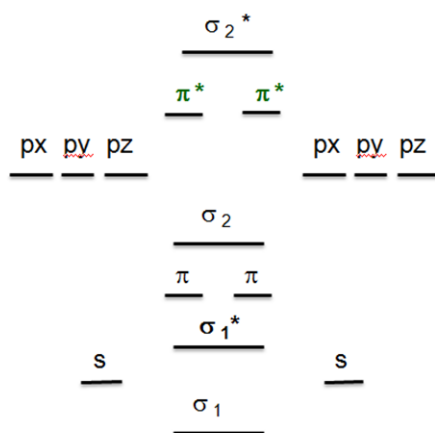


Figure 33. Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires avec interactions *sp* (Cas de B_2, C_2, N_2).

Diamagnétisme et paramagnétisme

Les électrons se comportent comme de petits aimants et selon leur arrangement ils vont conférer des propriétés magnétiques différentes à la matière.

Diamagnétisme : Si tous les électrons d'une molécule sont associés par paires (appariés), les moments magnétiques des électrons s'annulent deux à deux. La substance ne possède alors pas de moment magnétique permanent. En présence d'un champ magnétique extérieur ce type de substance est repoussé par les pôles de l'aimant.

Paramagnétisme : Les molécules possédant des électrons célibataires (non appariés) possèdent un moment magnétique non nul. En présence d'un champ magnétique extérieur elles seront attirées par les pôles de l'aimant. L'unité couramment employée pour exprimer le moment magnétique est le Magnéton de Bohr μ_B .

On peut estimer le moment magnétique (en magnétons de Bohr) d'une molécule paramagnétique ayant n électrons célibataires par la formule suivante :

$$\mu_B = \sqrt{n(n+2)}$$

a. Application à la molécule B_2 (supposée sans interactions sp) : molécule diamagnétique

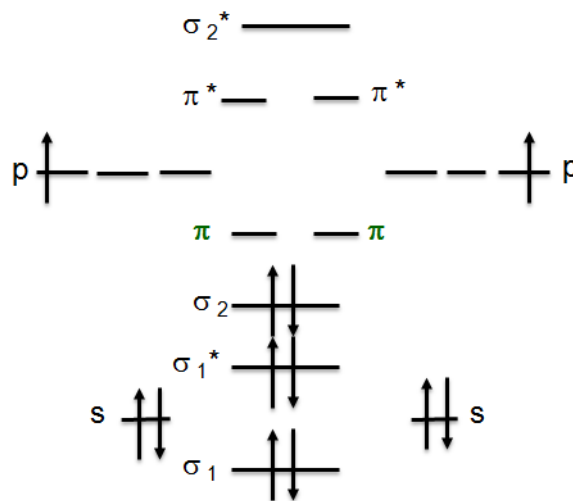


Figure 34. Diagramme énergétique de B_2 (supposée sans interactions sp).

Configuration électronique : $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2)^2$

$$n_l = \frac{1}{2}(4 - 2) = 1$$

b. Application à la molécule B_2 (supposée avec interactions sp) : molécule paramagnétique

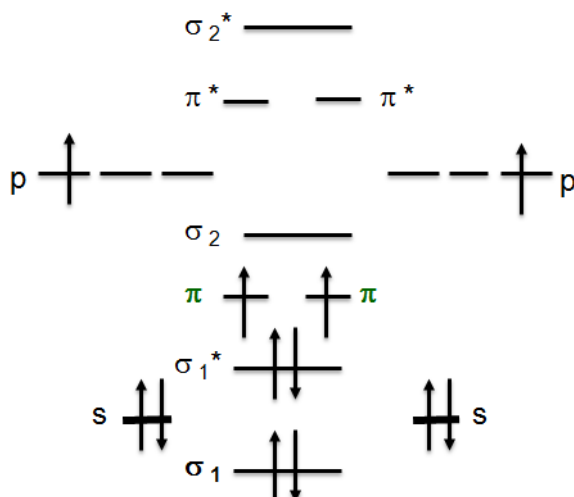


Figure 35. Diagramme énergétique de B_2 (supposée avec interactions sp).

Configuration électronique : $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\pi_x)^1(\pi_y)^1$

$$n_l = \frac{1}{2}(4 - 2) = 1$$

Expérimentalement, on constate que la molécule possède 2 électrons célibataires donc elle est paramagnétique. Si les interactions mixtes sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été diamagnétique (pas d'électrons célibataires). Il y a donc bien des interactions mixtes de type sp .

c. Application à la molécule C_2 (supposée sans interactions sp) : molécule paramagnétique

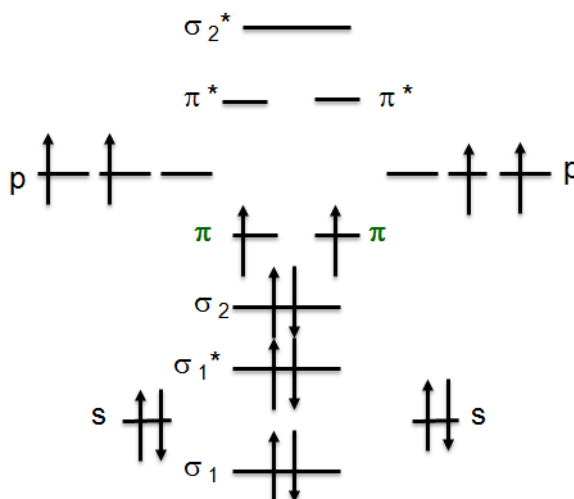


Figure 36. Diagramme énergétique de C_2 (supposée sans interactions sp).

Configuration électronique : $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2)^2(\pi_x)^1(\pi_y)^1$

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

d. Application à la molécule C₂(supposée avec interactions sp) : molécule diamagnétique

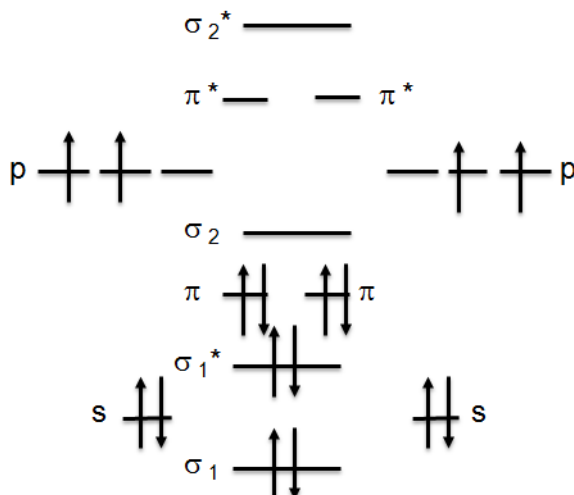


Figure 37. Diagramme énergétique de C₂(supposée avec interactions sp).

Configuration électronique : $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2$

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

Expérimentalement, on constate que la molécule ne possède pas d'électrons célibataires donc elle est diamagnétique. Si les interactions mixtes *sp* n'étaient pas présentes, la molécule aurait été paramagnétique (2 électrons célibataires). Il y a donc bien des interactions mixtes de type *sp*.

e. Application à la molécule N₂(supposée sans interactions sp) : diamagnétique

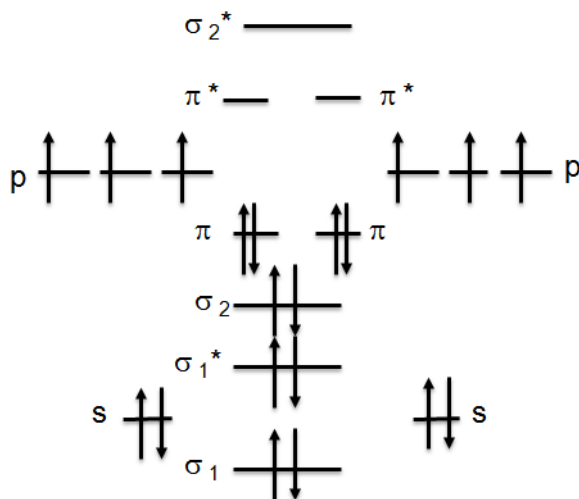


Figure 38. Diagramme énergétique de N₂(supposée sans interactions sp).

Configuration électronique : $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2$

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

Grâce à ses 8 électrons liants, la molécule N₂ est extrêmement stable. Le diazote est un gaz pratiquement inerte.

f. Application à la molécule O_2 (supposée sans interactions sp)

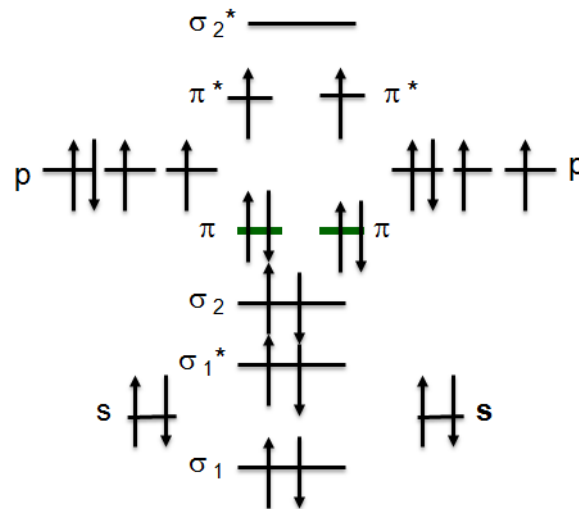


Figure 39. Diagramme énergétique de O_2 (supposée sans interactions sp).

Configuration électronique : $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$

$$n_l = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$$

La molécule O_2 possède 2 électrons célibataires donc elle est paramagnétique. Cela est bien vérifié expérimentalement.

g. Application à la molécule F_2 (supposée sans interactions sp)

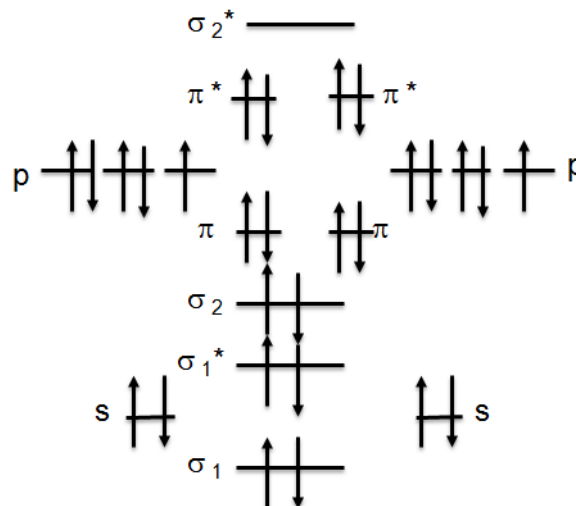


Figure 40. Diagramme énergétique de F_2 (supposée sans interactions sp).

Configuration électronique : $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2$

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

Il n'y a pas d'électrons célibataires donc la molécule est diamagnétique. Cela est bien vérifié expérimentalement.

h. Application à la molécule Ne_2 (supposée sans interactions sp)

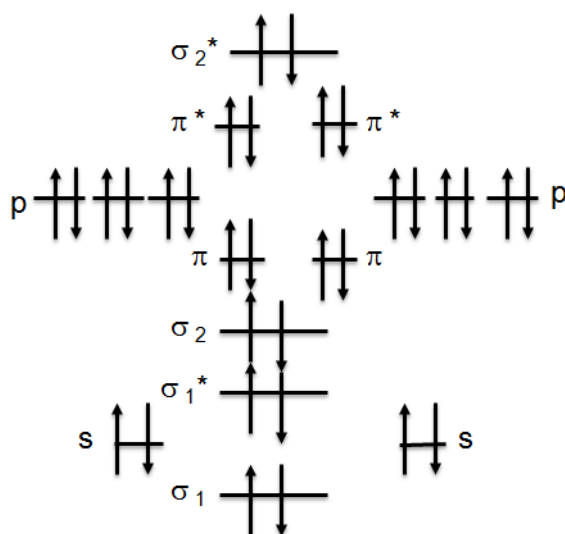


Figure 41. Diagramme énergétique de Ne_2 (supposée sans interactions sp).

Configuration électronique : $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2(\sigma_2^*)^2$

$$n_l = \frac{1}{2}(8 - 8) = 0$$

La molécule Ne_2 ne peut exister car elle est moins stable que les 2 atomes séparés. Ne comme tous les gaz rares est bien monoatomique.

Ionisation des molécules

Comme pour les atomes isolés, il est possible d'ioniser les molécules, c'est à dire de leur enlever ou ajouter des électrons.

C'est la nature liante ou non liante de l'électron enlevé ou ajouté qui déterminent l'effet de l'ionisation.

Dans le cas de l'ajout d'un électron :

liant	anti- liant
L'anion obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale	L'anion obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale
L'indice de liaison augmente d'une demi-liaison	L'indice de liaison diminue d'une demi-liaison
L'énergie de la liaison est augmentée	L'énergie de la liaison est diminuée
La longueur de la liaison est diminuée	La longueur de la liaison est augmentée

Dans le cas de l'enlèvement d'un électron :

liant	anti- liant
Le cation obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale	Le cation obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale
L'indice de liaison diminue d'une demi-liaison	L'indice de liaison augmente d'une demi-liaison
L'énergie de la liaison est diminuée	L'énergie de la liaison est augmentée
La longueur de la liaison est augmentée	La longueur de la liaison est diminuée

6. Extension aux molécules hétéro-nucléaires A-B

Nous allons supposer que les résultats obtenus pour les molécules homo-nucléaires A_2 peuvent être généralisés aux molécules hétéro-nucléaires AB . Une complication supplémentaire va apparaître car les orbitales atomiques utilisées ne sont plus identiques et présentent des énergies différentes.

Une règle générale stipule que les atomes les plus électronégatifs qui retiennent fortement leurs électrons possèdent des orbitales atomiques d'énergie plus basse pour un niveau donné que les atomes moins électronégatifs. Les interactions entre orbitales atomiques n'étant importante que si leurs énergies sont proches, il y aura ici apparition de véritables niveaux non liants correspondants aux doublets libres des schémas de Lewis.

La construction des schémas de corrélation des orbitales moléculaires nécessite la connaissance préalable des niveaux d'énergies des orbitales atomiques pour prévoir lesquels pourront interagir entre eux et lesquels ne seront pas concernés par la formation des liaisons.

a. Exemple de CO

Nous supposons que les électronégativités de C et O sont suffisamment proches pour que leur niveau respectif s et p puissent interagir entre eux. Nous supposons aussi que des interactions sp sont possibles. On peut alors construire le schéma de corrélation des orbitales moléculaires suivant :

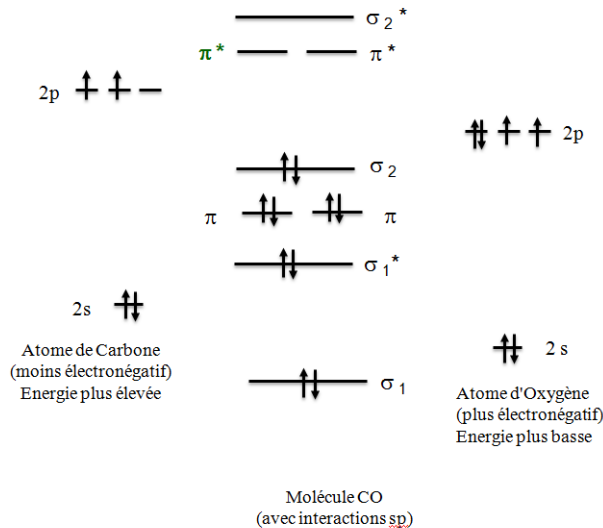


Figure 42. Diagramme énergétique de la molécule CO .

Configuration électronique : $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\sigma_2)^2$

Indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$. La molécule est iso-électronique de N_2 (avec 10 électrons).

b. Exemple de HF:

Ici les électronégativités sont très différentes et seuls les niveaux $2p$ de l'atome de fluor pourront interagir avec le niveau $1s$ de l'atome d'hydrogène.

Un seul des trois niveaux p du fluor intervient, l'interaction avec le niveau $1s$ de H sera axiale et conduira à la formation de deux orbitales moléculaires de type π .

Le schéma de corrélation des orbitales moléculaires est alors le suivant :

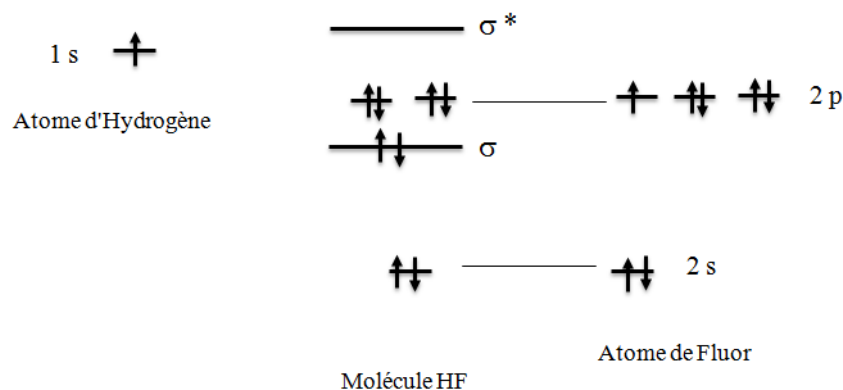


Figure 43. Diagramme énergétique de la molécule HF .

Les niveaux $2s$, $2p_y$ et $2p_z$ du fluor sont non-liants et leur énergie n'est pas affectée par la formation de la molécule.

Configuration électronique : $(\sigma_2)^2$

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

V. Hybridation des orbitales atomiques

Le cas des molécules à plus de deux atomes est plus complexe que celui des molécules diatomiques. La principale difficulté supplémentaire consiste à faire intervenir la géométrie moléculaire.

L'utilisation des orbitales atomiques normales ne permet pas d'expliquer les formes géométriques différentes de molécules faisant intervenir des orbitales atomiques identiques. Pour cela, on fait appel à la notion d'**hybridation des orbitales atomiques**.

On peut montrer mathématiquement (et nous l'admettrons) que toute combinaison linéaire de deux ou plusieurs fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger est elle-même solution de cette équation de Schrödinger. C'est cette propriété mathématique qui est à la base de la technique d'hybridation des orbitales atomiques.

On commence par identifier les orbitales atomiques qui interviennent dans les liaisons envisagées. A chaque orbitale atomique est associée une fonction mathématique et une forme géométrique propre. On détermine la forme géométrique réelle de la molécule par application de la méthode V.S.E.P.R.

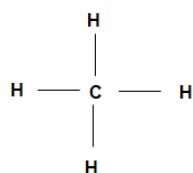
On détermine ensuite mathématiquement la combinaison linéaire des orbitales atomiques initiales qui conduiront à de nouvelles orbitales appelées orbitales hybrides dont la forme géométrique correspondra à la forme réelle de la molécule étudiée.

La combinaison linéaire des orbitales atomiques pour former des orbitales hybrides permet ensuite d'expliquer la formation des orbitales moléculaires par recouvrement de ces orbitales atomiques hybrides.

V.1. Combinaison linéaire de 4 orbitales atomiques

Exemple : le méthane

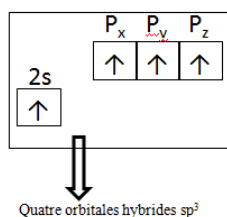
Cette molécule est tétraédrique de type AX_4 . Son schéma de Lewis est le suivant :



La molécule de méthane est connue pour sa forme tétraédrique régulière (vérifiée par VSEPR), la règle de l'octet se trouvant bien respectée. Cependant, l'angle $109,5^\circ$ et l'égalité des distances $C-H$ ne sont pas compatibles avec les orbitales atomiques du carbone normalement disponibles. Il y a formation de **4 orbitales hybrides équivalentes** dont les fonctions d'onde résultent de la combinaison linéaire des orbitales atomiques par une expression de la forme :

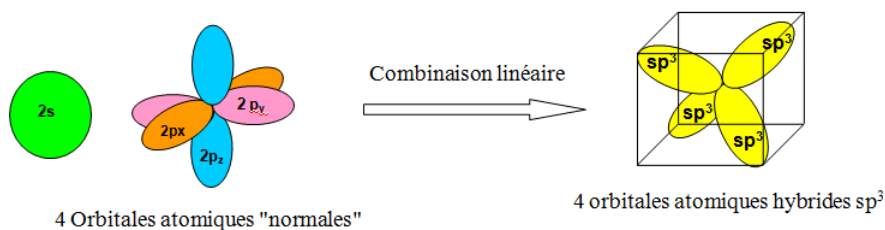
$$\Psi_{hybride} = c_1 \Psi_{2s} + c_2 \Psi_{2px} + c_3 \Psi_{2py} + c_4 \Psi_{2pz}$$

On parlera alors d'hybridation sp^3 du carbone. Les 4 orbitales hybrides sp^3 correspondent alors à des états d'énergie plus stables pour les électrons de valence. Elles donnent 4 liaisons identiques à $109,5^\circ$.

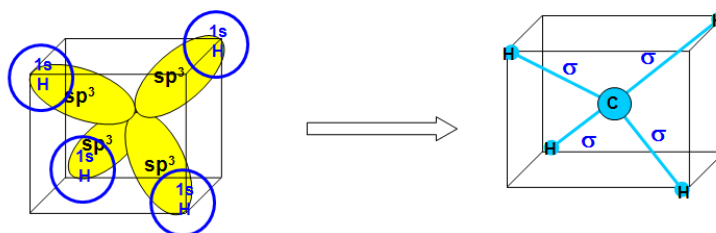


Les orbitales s étant sphériques et les orbitales p pointant selon les trois axes cartésiens, on ne peut simplement expliquer l'obtention d'une molécule tétraédrique.

Les orbitales atomiques intervenant dans sa formation sont les orbitales $2s$ et $2p$ de l'atome de carbone qui vont se recouvrir avec les orbitales $1s$ de l'hydrogène : $1s + 3p \Rightarrow 4 sp^3$



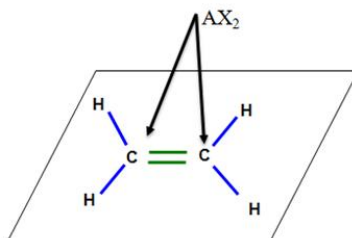
Une fois les orbitales atomiques hybrides obtenues on construit les orbitales moléculaires par recouvrement avec les 4 orbitales atomiques $1s$ des 4 atomes d'hydrogène. Le recouvrement ne peut être ici qu'axial et on obtiendra donc 4 liaisons de type σ . Ces quatre liaisons pointeront évidemment dans les directions d'un tétraèdre centré sur l'atome de carbone.



V.2. Combinaison linéaire de 3 orbitales atomiques

Exemple : l'éthane C_2H_4

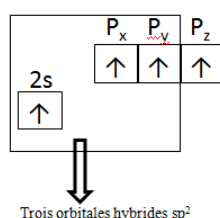
Cette molécule est plane avec des angles HCH et HCC de 120° comme cela est illustré sur le schéma suivant :



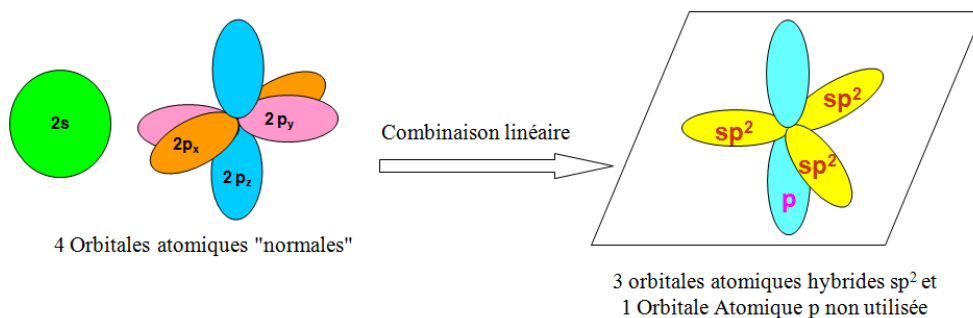
La méthode V.S.E.P.R permet de prévoir la valeur des angles de 120° par la géométrie de type AX_3 autour des deux atomes de carbone, mais elle n'explique pas pourquoi la molécule est plane. En effet rien n'oblige à priori les deux triangles à être coplanaires.

Pour décrire cette molécule, l'hybridation de type sp^3 ne convient pas, nous allons faire appel à une hybridation de type sp^2 .

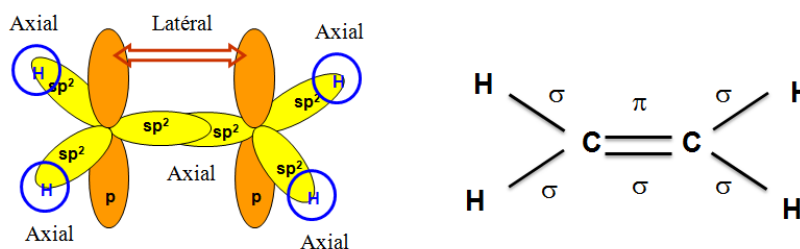
L'exposant 2 indique ici que seules deux orbitales p seront combinées avec l'orbitale s pour obtenir ce type d'orbitales hybrides. Il restera donc une orbitale p sur chaque atome de carbone : $1s + 3p \Rightarrow 3sp^2 + 1p$.



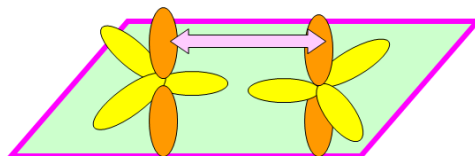
Ces orbitales hybrides sp^2 pointeront dans les directions d'un triangle équilatéral centré sur l'atome de carbone.



Une fois les orbitales hybrides sp^2 obtenues, on aboutit à la molécule par recouvrement des orbitales atomiques (O.A) qui vont donner des orbitales moléculaires (O.M). A cause de l'orbitale p inutilisée il va y avoir création d'une liaison π en plus des liaisons de type σ .

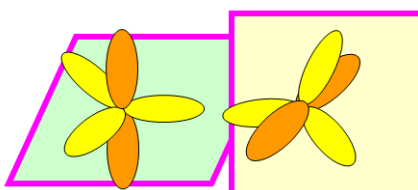


C'est la présence de cette liaison π qui explique la planéité de la molécule. En effet, pour que le recouvrement latéral puisse avoir lieu, il faut impérativement que les deux orbitales p soient parallèles entre elles.



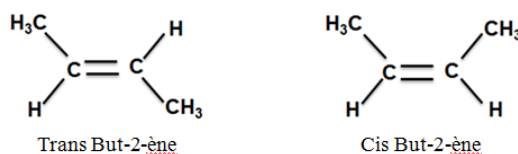
Comme indiqué sur le schéma ci-dessus, les orbitales hybrides sp^2 sont dans un même plan et les orbitales p pures parallèles donc la liaison π est possible.

Dans le cas du schéma ci-dessous, les orbitales sp^2 sont dans deux plans différents et les orbitales p sont non-parallèles donc la liaison π est impossible.



Dans le cas de C_2H_4 , les six orbitales sp^2 étant dans le même plan, toutes les liaisons sont coplanaires et la molécule est obligatoirement plane.

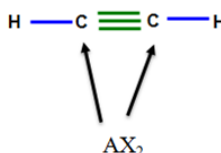
La libre rotation autour de l'axe de la liaison σ n'est pas possible sans rupture de cette liaison π et donc destruction de la molécule. Cette absence de libre rotation autour de la double liaison est à l'origine de l'existence de l'isomérisation cis (Z) et trans (E) des alcènes :



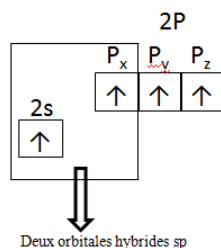
Le passage d'un isomère à l'autre n'est possible que par rupture de la liaison π , sous l'action de la chaleur (isomérisation thermique) ou par des radiations lumineuses (isomérisation photochimique).

V.3. Combinaison linéaire de 2 orbitales atomiques

Exemple : L'acétylène (éthyne) : C_2H_2 : molécule linéaire

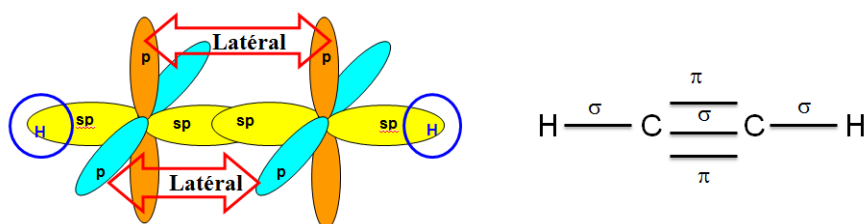


Pour décrire cette molécule, nous allons utiliser des orbitales atomiques hybrides obtenues par combinaison linéaire de l'orbitale atomique $2s$ et d'une seule des orbitales atomiques $2p$. On obtient, ainsi 2 orbitales atomiques hybrides sp et 2 orbitales atomiques qui restent pures $2p$.



Ces orbitales hybrides sont notées sp et pointent à 180° l'une de l'autre.

Comme précédemment, la molécule sera obtenue par recouvrement des orbitales atomiques hybrides entre elles et avec les orbitales $1s$ de l'hydrogène. Ici deux recouvrements latéraux conduiront à la formation de deux liaisons π .



V.4. Autres types d'hybridations

Pour obtenir les autres types de géométrie moléculaire AX_5 et AX_6 nous ferons appel à des orbitales hybrides faisant intervenir des orbitales atomiques de type d : sp^3d pour AX_5 et sp^3d^2 ou d^2sp^3 pour AX_6 .

Les cas les plus fréquents d'hybridation des orbitales atomiques correspondent aux formes géométriques déjà décrites dans la méthode VSEPR (Tableau 16) :

Tableau 16 : Principaux type d'hybridation.

Forme théorique principal	Type moléculaire	Hybridation	Exemples
linéaire	AX_2	sp	$HC\equiv CH$; $BeCl_2$
Triangulaire plane	AX_3	sp^2	$H_2C=CH_2$; BF_3
Tétraédrique régulière	AX_4	sp^3	CH_4 ; NF_3
Bipyramide trigonale	AX_5	sp^3d ($ds + sp^2$)	PCl_5 ; SF_4
Octaédrique régulière	AX_6	sp^3d^2	SF_6 ; IF_5

VI. Liaison polarisée

Distribution des charges dans les molécules

Dans le cas le plus fréquent, les électronégativités sont différentes et on obtient une liaison qui est plus ou moins ionique et plus ou moins covalente, c'est une situation intermédiaire.

Définitions

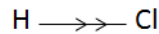
Charges formelles : On définit une charge formelle q_i portée par un atome dans une molécule ou un ion (oxygéné, halogéné) par $:q = v - e - d$

Où :

- v est le nombre d'électrons de l'atome isolé
- e est le nombre d'électrons de l'atome participant aux liaisons selon Lewis
- d est le nombre d'électrons dans les doublets libres portés par l'atome.

Dans les molécules telles que H_2 et Cl_2 , le doublet de liaison est partagé entre les deux atomes de la liaison ($\mu = 0$).

Dans le cas de HCl , le doublet est mal partagé car Cl est plus électronégatif que H donc le doublet de HCl est plus près de Cl . La liaison entre H et Cl est dite polaire.

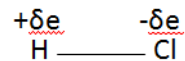


Charges : $-\delta e$ près d'un noyau (Cl)

$+\delta e$ près d'un noyau (H)

$0 < \delta < 1$ (de 0 à 100%) : caractère ionique partiel.

Une molécule est polaire quand elle possède un moment dipolaire :

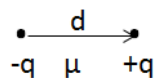


Ceci explique le raccourcissement de la liaison $d_{(HCl)} < (R_H + R_{Cl})$.

Dans le cas des molécules poly-atomiques, on procède à l'addition des différents moments dipolaires de toutes les liaisons (somme peut être nulle dans certains cas).

Moment dipolaire

Soient deux charges $-q$ et $+q$ séparées d'une distance d engendrent un moment dipolaire $\vec{\mu}$ tel que $\|\mu\| = qxd$ où : μ est une grandeur vectorielle égale au produit de la charge x la longueur ; le moment dipolaire est orienté de l'atome portant la charge (-) vers celui portant la charge (+).



Le moment exprimé en Coulomb x mètre est mal adapté, pour cela on utilise plus le Debye :
 $1D = 3,34.10^{-30}C.m$

Exemple :

Deux charges ($+e$) et ($-e$) séparées de 0,1 nm (1\AA) engendrent un moment dipolaire de 4,8 D.

Ionicité ou % de caractère ionique

Le caractère ionique d'une liaison est calculé selon la relation suivante :

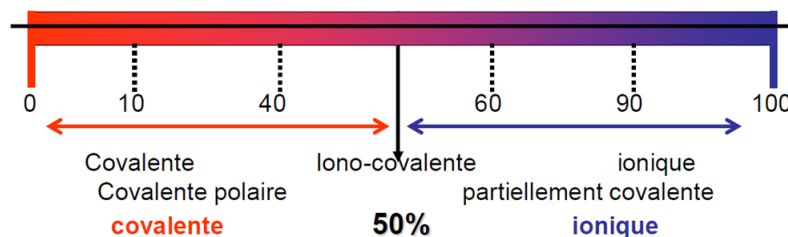
$$\% \text{ ionique} = 100 \times \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_{\text{théorique}}}$$

Où : $\mu(\text{réel})$ est celui mesuré et $\mu(\text{théorique})$ celui qu'aurait la liaison avec $+e$ et $-e$.

Remarque

Si l'ionicté $> 50\%$ alors la liaison est considérée comme étant ionique et si l'ionicté $< 50\%$ alors la liaison est considérée comme étant covalente.

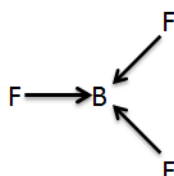
Le pourcentage de caractère ionique pour les différents types de liaisons est représenté sur la figure suivante :



Moment dipolaire défini pour une liaison et pour une molécule

Pour une molécule poly-atomique ayant une géométrie dans l'espace, du fait de l'existence de plusieurs liaisons, on a addition vectorielle des différents moments dipolaires. En cas de centre de symétrie, $\sum \vec{\mu} = \vec{0}$.

Exemple : BF_3 de géométrie plane : un triangle équilatéral (3 angles de 120°), la somme vectorielle est nulle.



1. Cas des molécules symétriques

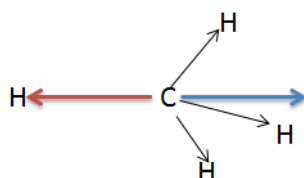
Le moment dipolaire total est nul mais les moments individuels ne le sont pas.

Exemples: 1- CO_2 ; $O=C=O$; $\vec{\mu} = \vec{0}$



2- CH_4 ; $\vec{\mu} = \vec{0}$ bien que pour chaque $C-H$, $\vec{\mu} \neq \vec{0}$;

Cela signifie que dans ce cas : $\vec{\mu}(C-H) = -\vec{\mu}(CH_3)$

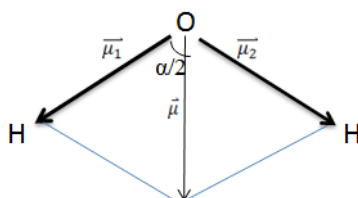


C'est le cas aussi de SF_6 de géométrie octaédrique, $\vec{\mu}(S-F) = -\vec{\mu}(SF_5)$

2. Cas de H_2O de géométrie plane (forme V)

Le moment dipolaire mesuré est de 1,84 D. La molécule H_2O comporte deux liaisons polarisées séparées par un angle $\alpha = 104^\circ$.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$$



$$\mu/2 = \mu_1 \cdot \cos(\alpha/2)$$

$$1,84 D/2 = 0,92 D = \mu_1 \cdot \cos(\alpha/2) = \mu_1 \cdot \cos(52) \Leftrightarrow \mu_1 = \mu_{OH} = 1,50 D$$

Moment dipolaire mesuré de $H_2O = 1,84 D$ et $\mu_{OH} = 1,50 D$

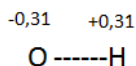
On définit aussi l'ioncité ou % de caractère ionique pour la molécule H_2O :

$$\% \text{ ionique} = 100 \times \frac{\mu(\text{réel})}{\mu(\text{théorique})}$$

où : $\mu(\text{réel})$ est celui mesuré et $\mu(\text{théorique})$ celui qu'aurait la liaison avec +e et -e, $d_{O-H} = 99 \text{ pm} = 0,99 \text{ \AA} = 0,99 \times 10^{-10} \text{ m}$.

$$\mu(\text{théorique}) = 4,8 \times 0,99 = 4,75 D$$

Le % de caractère ionique vaut alors : $\frac{1,50}{4,75} = 0,31 = 31\%$



La liaison OH est ionique à 31% seulement :

3. Moments dipolaires individuels de quelques liaisons

a- *Liaisons covalentes polaires* de 0,5-2 debye et % de caractère ionique de quelques % à 40%. Plusieurs paramètres peuvent expliquer les valeurs de ces moments dipolaires, notamment, l'effet de :

- la différence d'électronégativité : Dans ce cas, les valeurs du moment dipolaire varient en fonction de la différence d'électronégativité entre les deux atomes de la liaison : si $\Delta\chi$ diminue alors μ diminue.

Liaison	HF	HCl	HBr	HI	NH	PH	SH	C-O	C-N
μ (D)	1,91	1,08	0,79	0,38	1,3	0,4	0,78	0,7	0,2

- du type de liaison : Les moments dipolaires importants sont observés dans le cas des doubles et triples liaisons.

Liaison	<i>C-O</i>	<i>C=O</i>	<i>C-N</i>	<i>C≡N</i>
μ (D)	0,7	2,3	0,2	1,80

- Cas particulier du carbone : Le moment dipolaire diminue avec l'hybridation de l'atome de carbone.

Hybridation de C	sp^3	sp^2	sp
μ (D)	0,31	0,63	1,05
d_{C-H} (Å)	1,094	1,079	1,057

Liaisons ioniques pour les sels : 8-10 Debyeet % de caractère ionique =60 à 80 % : Les sels présentent des liaisons fortement ioniques.

Liaison : μ (D)		
<i>KF</i> : 8,62	<i>CsF</i> : 7,87	
<i>NaCl</i> : 8,5	<i>KCl</i> : 10,6	<i>CsCl</i> : 10,46
<i>KBr</i> : 10,85	<i>RbBr</i> :10	

VII. Liaison métallique

Les métaux forment des cristaux métalliques, structures particulières dont on ne peut expliquer l'existence par la règle de l'octet. Tous les atomes du métal mettent en commun leur unique ou leurs deux électrons de valence. L'ensemble de ces électrons forme un nuage électronique responsable des propriétés métalliques (conductivité, éclat, etc...).

VIII.Liaisons intermoléculaires

En plus des liaisons intramoléculaires qui sont des liaisons fortes, il existe des liaisons physiques qui sont des interactions plus faibles et qui sont à l'origine de la stabilité de la matière : les liaisons intermoléculaires.

Les propriétés physiques de la matière sont souvent dues à ces liaisons et selon leur énergie, on distingue :

- Les liaisons de Van der Waals (énergie inférieure à 2 kcal.mol⁻¹) ;
- Les liaisons hydrogène (énergie comprise entre 2 et 10 kcal.mol⁻¹).

VIII.1. Les liaisons de Van der Waals

Ce sont des interactions électrostatiques existant entre les molécules polarisées. On les met en évidence dans l'étude du comportement d'un gaz. Dans le cas d'un gaz parfait, aucune interaction n'existe entre les molécules. La loi des gaz parfaits s'écrit, dans ce cas :

$$pV = nRT.$$

Par contre, pour un gaz réel, il faut utiliser une relation du type :

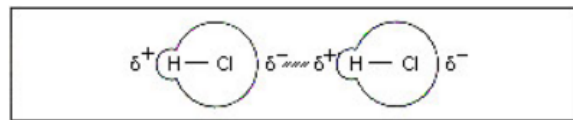
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT : \text{relation de Van der Waals}$$

Où : a et b sont deux constantes caractéristiques du gaz étudié, $(V - b)$ est le volume du gaz réel et $\frac{a}{V^2}$ représente une pression qui s'ajoute à p . Cette pression supplémentaire est due aux interactions entre molécules : ce sont les forces de Van der Waals.

Dans le cas de tous les gaz réels, on doit considérer ces interactions de Van der Waals qui tendent à lier et à organiser les molécules entre elles. On distingue trois types de forces de Van der Waals :

1. Forces de Keesom

Il s'agit d'interactions entre molécules polaires comme HCl par exemple (interactions dipôle permanent – dipôle permanent).



Deux molécules polaires possédant des moments dipolaires non nuls μ_1 et μ_2 peuvent trouver des orientations favorables pour maximiser l'attraction entre elles. Les dipôles ont tendance à se réorienter et à s'aligner pour minimiser l'énergie. L'énergie d'interaction n'est efficace qu'à courte distance. En effet, l'énergie moyenne d'interaction E s'écrit :

$$E(J) = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTr^6}$$

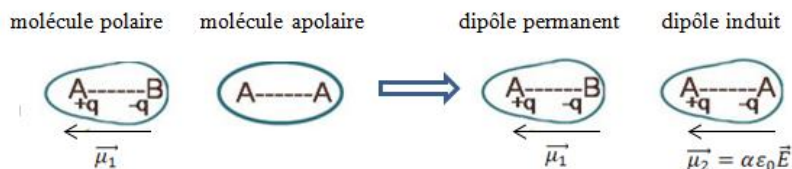
On remarque que :

- L'énergie moyenne d'interaction diminue très vite quand r augmente (en $1/r^6$)
- E dépend de T : si elle augmente, le désordre augmente et donc E diminue.

Ces interactions sont partiellement responsables de la cohésion des liquides constitués de molécules polaires.

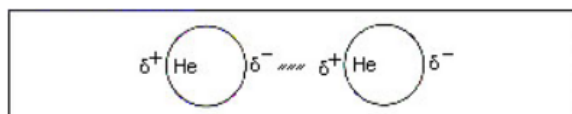
2. Forces de Debye

Ces interactions se produisent entre des molécules possédant un moment dipolaire permanent et des molécules non polaires (interactions dipôle permanent – dipôle induit).



3. Forces de London

Ces interactions se produisent entre 2 molécules apolaires comme les molécules d'un gaz mono ou diatomique homo-nucléaire (interactions dipôle induit – dipôle induit). On explique la cohésion d'un tel gaz par les interactions entre dipôles instantanés qui constituent alors les forces de London.



Dans de telles molécules, les électrons qui constituent le nuage électronique sont perpétuellement en mouvement sur leur orbite. Ces fluctuations spatiales font que la molécule, à chaque instant, peut présenter un dipôle électrique instantané (bien que, en moyenne, le moment dipolaire soit nul). Il existera donc des interactions électrostatiques instantanées qui vont donner une cohésion aux liquides ou aux solides. Les interactions entre ces dipôles instantanés sont plus importantes que les forces de Debye et Keesom.

Les molécules qui subissent des forces intermoléculaires seront plus difficiles à séparer. La force totale intermoléculaire dépend du nombre de forces de Van der Waals impliquées ainsi que du degré de chacune.

Par conséquent plus ces forces seront nombreuses entre un groupe de molécules, plus le point de fusion ou d'ébullition sera élevé et plus la tension superficielle sera élevée et le liquide visqueux.

Les trois types de forces de Van der Waals coexistent généralement au sein d'une substance. Elles permettent d'expliquer de nombreuses propriétés physiques de la matière (volatilité, point de fusion, solubilité, etc...).

Exemples :

Molécule	μ (Debye)	Energie des liaisons (kJ/mole)		
		Keesom	Debye	London
<i>Ar</i>	0	0	0	8,5
<i>CO</i>	0,12	4×10^{-4}	8×10^{-3}	8,7
<i>HCl</i>	1,03	3,3	1,0	16,8

Ar et *CO* sont plus volatils que *HCl*, les forces des liaisons ayant une énergie moindre. On passe de l'état liquide à l'état gazeux en brisant ces forces de liaisons par l'énergie des forces d'agitation thermique.

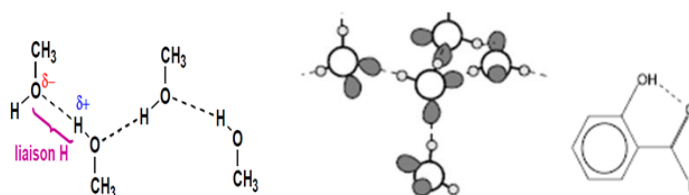
VIII.2. La liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une liaison chimique non covalente de type dipôle-dipôle entre 2 molécules ou entre 2 groupements d'une molécule. Elle consiste essentiellement dans l'interaction entre deux molécules :

- 1 molécule possédant un atome donneur d'électrons (O, N, F) ;
- 1 molécule possédant un atome H accepteur d'électrons (OH, NH_2)

Les liaisons hydrogènes peuvent être intermoléculaires (eau) ou intramoléculaires comme dans les nitrophénols ou les aldéhydes hydroxyaromatiques ; elles sont très fréquentes dans les composés organiques.

Exemples :



Le rôle des liaisons hydrogène est très important en chimie et en biochimie. Ce sont ces liaisons qui donnent à l'eau ses propriétés particulières, comme la capacité des molécules H_2O à s'associer en grandes structures. Elles interviennent aussi dans l'hydratation des ions ou des molécules.

Comme les processus biologiques s'effectuent en milieu aqueux, ces liaisons revêtent un intérêt exceptionnel. Très importantes en biologie, les liaisons hydrogène assurent la stabilité de nombreux bio-polymères, protéines, acides nucléiques, etc...

La force est attractive et directionnelle. Elle est à 80% d'origine électrostatique et l'ordre de grandeur de son énergie est $2-10 \text{ kcal.mol}^{-1}$:

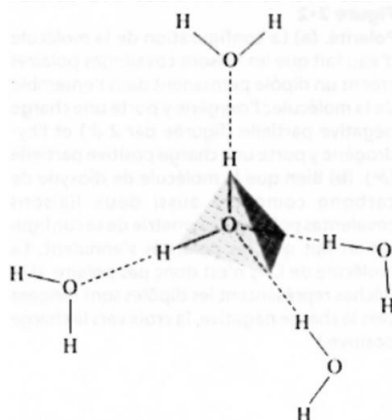
Exemples :

Liaisons hydrogène	Energie (kcal.mol^{-1})
$O-H \cdots O$	6
$O-H \cdots N$	5
$F-H \cdots F$	7
$N-H \cdots N$	5

Les composés où les molécules sont liées par des ponts hydrogène ont des températures d'ébullition anormalement élevées (cas de l'eau). L'eau donne à l'état solide un cristal, la glace, où les molécules sont toutes liées entre elles par des ponts hydrogène, donnant une structure régulière cristalline.

La molécule d'eau est de géométrie tétraédrique et du fait des électronégativités différentes de l'oxygène et de l'hydrogène ($\chi_O=3,5$ et $\chi_H=2,1$) des charges partielles sont créées sur l' O (δ^-) et sur l' H (δ^+). Les atomes d'hydrogène seront alors attirés par les doublets libres (DL)

des autres molécules. En moyenne, chaque molécule d'eau possède $2H(\delta^+)$ et 2 DL ce qui conduit à une association de chaque H_2O à 4 autres molécules.



La liaison par pont hydrogène :

- réduit la distance intermoléculaire : $d_{O-O, \text{glace}} = 2,76 \text{ \AA}$; $d_{O-O, \text{eau liq}} = 2,82 \text{ \AA}$
- augmente la distance intramoléculaire $d_{O-H, \text{libre}} = 0,957 \text{ \AA}$; $d_{O-H} = 1 \text{ \AA}$
- augmente la polarité des molécules.

La mobilité moléculaire diminue et les températures de changement d'état (fusion et ébullition) augmentent (Figure 45).

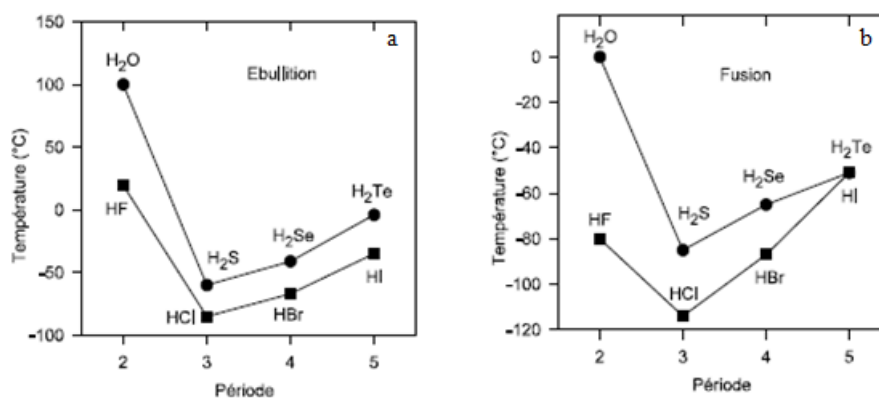


Figure 45. Température d'ébullition (a) et de fusion (b) de quelques composés hydrogénés.

Tous les types de liaisons interatomiques et intermoléculaires que nous avons évoqués sont responsables des différentes propriétés physiques et chimiques et du comportement d'un composé vis-à-vis d'un autre composé (réactivité).

Références bibliographiques

1. R. Ouahès et B. Dévallez, Chimie générale, Editions OPU - Alger, 04-1993.
2. N. Glinka, Chimie générale, tome II, Editions MIR-Moscou, 1981.
3. G. Geiser, G. Delpin et P. Viaud, Chimie générale, Editions DELTA et SPES – Lausanne, 1983.
4. F. Houma, Chimie générale, Editions LAMINE - Alger, 1995.
5. M. Fayard, Structure électronique atomes et molécules simples, Chimie physique, Edition HERMANN-Paris, Collection Méthodes, 1969.
6. R. et C. Ouahes, Chimie physique, Ellipses, 1995.
7. M. Gruia, M. Polisset, Chimie générale PCEM, Ellipses, 1993.
8. J.R. Kotz-Treichel, Chimie générale, Editions de boeck, 2006.
9. A. Durupthy, O. Durupthy, 1^{ière} année Chimie PCSI, Hachette Supérieur, 2009.
10. P. Arnaud, Cours de Chimie générale, DUNOD, 2013.
11. <http://www.chimie-briere.com>.