



SECTION F

COURS – CHMIE 1

Le noyau atomique - La constitution du noyau

1. Introduction

L'expérience courante semble montrer que la matière peut être divisée à l'infini et que la seule limite à ce fractionnement est celle imposée par nos sens (yeux), par notre habileté ou par notre technologie.

Ce fractionnement illimité de la matière a été mis en doute dès l'Antiquité par les savants philosophes. Cette conclusion a aussi été celle des chimistes des siècles derniers : Lavoisier, Proust, Dalton Les réactions chimiques s'effectuant toujours dans des **proportions pondérales définies** confirment la structure discontinue de la matière. Pourtant, ce n'est que depuis un siècle environ que les faits expérimentaux ont confirmé leur hypothèse : **la matière n'a pas une structure continue**, toute opération de fractionnement s'arrêtera à sa structure élémentaire : **l'atome**.

La découverte des électrons (J.J. Thompson : 1897) puis les expériences de Rutherford (1911) montrent que le concept de l'atome, entité élémentaire de la matière, doit être revu. L'atome est formé de deux parties distinctes :

- le **noyau** chargé positivement
- l'**électron** ou les électrons chargés négativement.

L'ensemble constitue l'atome, électriquement neutre. Cette représentation constitue ce que l'on appelle le **modèle** de l'atome.



Pour le moment, les électrons peuvent être considérés comme des particules élémentaires, caractérisées par leur masse $m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31}$ kg et leur charge élémentaire négative $q_e = -1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Coulombs. Le noyau au contraire semble avoir une structure plus complexe et le modèle physique qui le représente se complique et se perfectionne au fur et à mesure que sont obtenus des résultats expérimentaux. Il est donc très difficile pour un non spécialiste de connaître les dernières hypothèses concernant la structure du noyau atomique. Ce domaine d'étude concerne les Physiciens nucléaires.

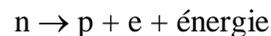
Nous essayerons cependant dans ce cours d'aller au delà du modèle atomique de Rutherford : noyau + électron, et nous présenterons les particules élémentaires qui constituent le noyau de l'atome.

2. Le noyau atomique

Le noyau atomique, chargé positivement, est constitué essentiellement de deux types de particules élémentaires.

- le **proton**, désigné par la lettre **p**, est une particule chargée positivement. Sa charge est égale à une charge élémentaire positive soit : $q_p = +1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Coulombs. La masse du proton est égale à : $m_p = 1,6726485 \cdot 10^{-27}$ kg.

- le **neutron**, désigné par la lettre **n**, est une particule non chargée, donc neutre découverte par Chadwick en 1930. La masse du neutron est égale à : $m_n = 1,6749543 \cdot 10^{-27}$ kg, soit une valeur légèrement supérieure à celle du proton. Le neutron est une **particule instable** qui peut se transformer en donnant deux autres particules, un proton et un électron, et en **libérant de l'énergie**. On représente cette transformation par une équation analogue à une équation chimique.



Les particules protons et neutrons sont encore appelées des **nucléons**

Remarque :

Les valeurs des masses des particules que nous indiquons ici sont celles des **particules au repos**, c'est à dire à vitesse nulle. Lorsque ces particules se déplacent, elles peuvent acquérir des vitesses très élevées : voir **accélérateurs de particules**. Dans ces conditions, leur masse en mouvement peut être très différente de leur masse au repos.



$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

On a :

avec:

- m_0 , masse de la particule à vitesse nulle.
- m , masse de la particule en mouvement.
- v , vitesse de la particule.
- c , célérité de la lumière : $c = 2,997924581 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

3. Représentation

Le noyau le plus simple est celui de l'atome d'hydrogène. Ce noyau ne contient qu'un seul proton. Les autres noyaux qui constituent les différents atomes sont formés de plusieurs protons et neutrons.

Le nombre de protons et de neutrons caractérise un type d'atomes que l'on définit par les valeurs :

- Z , appelé **numéro atomique** qui indique le nombre de protons.
- A , appelé **nombre de masse**, avec $A = Z + N$ où N est le **nombre de neutrons**. Un tel atome aura un noyau de charge $+Zq$.

Un **nucléide** caractérise l'ensemble des atomes dont le noyau contient le même nombre de protons et le même nombre de neutrons. Ainsi un nucléide de symbole chimique X sera représenté par la formule ${}^A_Z X$



La formule ${}^{12}_6\text{C}$ définit le nucléide carbone dont le noyau est constitué de 6 protons et de $12 - 6 = 6$ neutrons. La formule ${}^{238}_{92}\text{U}$ définit le nucléide uranium dont le noyau est formé de 92 protons et de $238 - 92 = 146$ neutrons.

La valeur du numéro atomique Z définit un élément chimique. Un élément chimique est l'ensemble des atomes de même numéro atomique; $Z = 6$ définit l'élément carbone.

4. La quantité de matière

La quantité de matière est une grandeur fondamentale pour le chimiste. L'unité de cette grandeur chimique est la mole (mol). Une mole correspond à une collection de N entités chimiques identiques (atome, ion, molécule... etc...). N appelé, **nombre d'Avogadro** est une constante : $N = 6,0220943 \cdot 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{)}$.

On appelle masse molaire atomique, la masse d'une mole d'atomes d'un même élément chimique. Cette masse s'exprime donc en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Exemple : Masse d'une mole d'atomes d'hydrogène $M_{\text{H}} = 1,007976 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

5. Unité de masse atomique

Vous avez pu constater que les masses des particules élémentaires : électron, proton, neutron, ne sont pas du tout à notre échelle. On utilise donc une unité de masse différente du kilogramme mais mieux adaptée aux grandeurs mesurées. Cette unité de masse est appelée **unité de masse**

atomique : **u.m.a.** Par définition $1 \text{ u.m.a.} = \frac{1}{12}$ de la masse de l'atome de carbone ${}^{12}_6\text{C}$. Comme on a attribué arbitrairement à cet atome une masse molaire exacte $M = 12 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, on écrit :

$$1 \text{ u.m.a.} = \frac{12,00 \cdot 10^{-3}}{12} \cdot \frac{1}{N} \text{ kg}$$



soit $1 \text{ u.m.a} = 1,66056 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,66056 \cdot 10^{-24} \text{ g}$.

Cette définition de l'u.m.a entraîne, que le nombre qui exprime la masse d'un nucléide en u.m.a., est le même que celui qui exprime la masse en g.mol^{-1} d'une mole de ce nucléide.

Question : Le nucléide ${}^1_1\text{H}$ a une masse de 1,00797 u.m.a. Quelle est, exprimée en grammes, la masse de 1 mole de ce nucléide ?

Réponse : 1,00797g

Tableau récapitulatif

	Proton	Neutron	Electron
Charge (Coulomb)	$+ 1,6021892 \cdot 10^{-19}$	0	$-1,6021892 \cdot 10^{-19}$
Masse (kg)	$1,6726485 \cdot 10^{-27}$	$1,6749543 \cdot 10^{-27}$	$9,109534 \cdot 10^{-31}$
Masse (u.m.a.)	1,007276	1,008665	0,000549

6. Les nouvelles particules

C'est en 1964 qu'apparaît l'hypothèse selon laquelle **les nucléons** (protons et neutrons) ne sont pas des particules simples comme l'électron. Les nucléons sont en fait constitués de particules plus simples appelées : quarks. Cette structure a été confirmée expérimentalement quelques années plus tard.

Ces sous particules n'ont jamais été observées à l'état libre, ou isolées. Elles ont été mises en évidence grâce aux **accélérateurs de particules** dont nous parlerons ailleurs. Parmi ces particules, certaines possèdent une charge égale à une fraction ($-1/3$, $+2/3$) de la charge élémentaire du proton. **Ces quarks sont au nombre de six et s'associent entre eux pour constituer les nucléons** (protons et neutrons).



Le noyau atomique - Les isotopes

1. Définition

Certains nucléides peuvent avoir le même numéro atomique Z mais un nombre de masse A différent. Cette structure du noyau se traduit par une différence au niveau du nombre de neutrons.

Ainsi les nucléides ${}^1_1\text{H}$ et ${}^2_1\text{H}$ appartiennent à l'élément hydrogène, $Z = 1$ et les deux nucléides ${}^{235}_{92}\text{U}$ et ${}^{238}_{92}\text{U}$ correspondent à l'élément uranium $Z = 92$. On appelle ces nucléides des **isotopes**. Leurs noyaux ont la **même charge mais ils diffèrent par leur masse**. Certains de ces isotopes se rencontrent dans la nature. C'est le cas pour l'hydrogène ou l'uranium, on les appelle des **isotopes naturels**. D'autres sont le résultat de l'activité humaine. Ils sont produits par des réactions nucléaires contrôlées (réacteurs nucléaires) ou explosives (bombe nucléaire). On les appelle des **isotopes artificiels**.

Ces isotopes, naturels ou artificiels peuvent être stables et se conservent indéfiniment. D'autres sont instables et se décomposent plus ou moins vite en donnant d'autres noyaux et en **libérant de l'énergie**. Ce phénomène est appelé **radioactivité naturelle ou artificielle**. Nous en reparlerons plus tard.

Composition isotopique :

Lorsqu'un élément possède plusieurs isotopes, le pourcentage de ces derniers constitue sa **composition isotopique**. Ainsi l'hydrogène naturel est un élément constitué de trois isotopes. Leur nature et pourcentage sont donnés ci-contre :



NOM	POURCENTAGE	MASSE (u.m.a.)
${}^1_1\text{H}$ (Hydrogène)	99,985	1,007825
${}^2_1\text{H}$ (Deuterium)	0,015	2,014102
${}^3_1\text{H}$ (Tritium)*	$\leq 10^{-5}$	3,015496

* Le tritium est un isotope radioactif β .

Les deux isotopes ${}^1_1\text{H}$ et ${}^2_1\text{H}$ sont stables. Le pourcentage en isotope ${}^3_1\text{H}$ est très faible car cet isotope est radioactif et se décompose. On peut donc considérer que l'hydrogène naturel est formé seulement de ${}^1_1\text{H}$ et de ${}^2_1\text{H}$. Si on considère N noyaux de l'élément hydrogène (1 mole), on pourra leur attribuer une masse **molaire** pondérée qui tient compte de leur composition isotopique, on aura donc :

$$\overline{M}_{\text{H}}(\text{naturel}) = \frac{99,985 \times 1,007825 + 0,015 \times 2,014102}{100}$$

d'où : $\overline{M}_{\text{H}} = 1,007976 \text{ g. mol}^{-1}$

La masse de l'élément naturel est la masse qui est indiquée dans le tableau périodique des éléments que nous étudierons dans les chapitres suivants.

2. Séparation isotopique

La séparation des isotopes a été un problème de la plus grande importance, il y a quelques années. Il s'agissait plus particulièrement de réaliser industriellement la séparation des deux isotopes ${}^{235}_{92}\text{U}$ et ${}^{238}_{92}\text{U}$. Le nucléide 235 de l'uranium naturel est en effet le combustible non seulement des centrales nucléaires, mais aussi l'explosif de la bombe atomique et "l'allumette" de la bombe thermonucléaire.



La séparation des isotopes est basée sur leurs différences de masses. Pour les éléments légers comme ${}^1_1\text{H}$ et ${}^2_1\text{H}$ par exemple, la variation relative de masse est importante. Leur séparation est alors relativement facile.

Pour les éléments plus lourds comme ${}^{235}_{92}\text{U}$ et ${}^{238}_{92}\text{U}$ la variation relative de masse est très faible. Dans ces conditions la séparation est extrêmement difficile et surtout très coûteuse en énergie et on se contente le plus souvent d'un enrichissement isotopique. Les techniques de séparation isotopique utilisées sont :

- la diffusion gazeuse et l'ultracentrifugation, pour la préparation à grande échelle d'éléments lourds.
- les réactions chimiques d'échange et la diffusion thermique pour la préparation d'éléments légers.
- la séparation électromagnétique (Calutron) qui s'applique à de nombreux éléments et présente une grande souplesse.
- l'irradiation laser, qui est une méthode nouvelle en voie de développement.



Le noyau atomique - Les forces nucléaires

1. Caractère lacunaire de la matière

Il n'appartient pas à ce cours d'exposer et d'expliquer la structure du noyau dans le détail. Nous allons simplement essayer d'interpréter quelques données expérimentales concernant le noyau. Cette démarche élémentaire va nous permettre de constater que le noyau bien que faisant partie de la matière apparaît comme un milieu différent de celui que nous percevons, un autre univers en quelque sorte.

Considérons le paramètre dimension, et comparons le rayon du noyau de l'élément hydrogène avec le rayon de l'atome d'hydrogène (noyau + électron).

On a :

- Rayon du noyau d'hydrogène $\approx 5 \cdot 10^{-7}$ nm avec 1 nm (nanomètre) = 10^{-9} m

- Rayon de l'atome d'hydrogène $\approx 5 \cdot 10^{-2}$ nm

Comme la masse du noyau d'hydrogène est environ 1850 fois celle de l'électron, un calcul simple montre que le noyau est extrêmement dense comparé à la matière que nous connaissons.

Calcul de la masse volumique du noyau

Nous assimilons le noyau à une sphère. Son volume est donc :

$$V = (4/3)\pi \cdot (5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-9})^3 \text{ m}^3 \text{ soit } V \approx 5 \cdot 10^{-46} \text{ m}^3.$$



Pour le noyau de l'atome d'hydrogène ${}^1_1\text{H}$, la masse volumique $\mu = m / V$ est : $\mu = \frac{1,7 \cdot 10^{-27}}{5 \cdot 10^{-46}}$ soit $\mu = 3,4 \cdot 10^{18} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Cette valeur comparée à la masse volumique d'un métal très dense comme le platine $\mu = 21 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, montre clairement l'énorme densité du noyau, par rapport à celle de la matière qui nous entoure.

Remarque :

Un tel état de la matière n'existe pas sur notre planète. Cependant les Astrophysiciens ont pu montrer que certaines étoiles extrêmement denses étaient uniquement constituées de noyaux (**étoiles à neutrons**).

Ce calcul illustre les résultats de l'expérience de Rutherford (1911) qui montre que la matière a une structure lacunaire. Dans cette expérience, Rutherford a réalisé le bombardement d'une feuille d'or extrêmement mince par des noyaux d'hélium (particules α) et a constaté que la plupart de ces particules traversent le métal sans être déviées par les noyaux d'or (chargés > 0). (Pour une description détaillée de cette expérience nous vous renvoyons à la référence 3 de la bibliographie (p. 33-34).

Compte tenu des dimensions relatives du noyau et de l'atome, ces résultats montrent que **la matière**, contrairement à l'apparence, n'est qu'un **immense vide** peuplé de zones extrêmement denses que sont les noyaux. Ces résultats suggèrent aussi que les nucléons qui constituent le noyau des atomes sont très proches les uns des autres. Comme certains de ces nucléons sont chargés (protons), on ne peut expliquer la cohésion de ces particules chargées que par **l'existence de forces de cohésion nucléaires propres au noyau**. Ces interactions, qui se produisent à très faibles distances, sont appelées **interactions fortes**. Ces forces qui ne s'exercent qu'à de très courtes distances sont analogues, **à l'échelle de l'énergie du noyau**, à celles qui s'exercent entre les molécules d'un liquide.

Notre but n'est pas d'essayer d'établir la forme analytique de ces interactions. Nous avons seulement voulu montrer ici que l'état de la matière tel que nous le percevons peut être en réalité beaucoup plus complexe. Nous rappellerons seulement que :

- **la quasi totalité de la matière est concentrée dans le noyau** : expérience de Rutherford, valeurs comparées des masses volumiques.
- **la cohésion des nucléons dans le noyau** est assurée par des **interactions fortes** à très faibles distances entre nucléons. Ces interactions sont d'une autre nature que les interactions électrostatiques classiques.



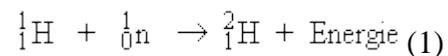
2. Energie de cohésion du noyau

Sauf dans le cas des isotopes radioactifs, les noyaux sont stables. Cela signifie que si l'on veut séparer les uns des autres, les nucléons qui constituent un noyau stable, il faut leur fournir de l'énergie. Cette énergie, appelée **énergie de cohésion du noyau** peut être calculée. L'intérêt de ce calcul ne réside pas dans cette valeur elle-même, mais il se révèle utile pour comparer les stabilités relatives des différents noyaux. On peut comparer par exemple, les énergies de cohésion des noyaux des isotopes : ${}^2_1\text{H}$ ou ${}^3_1\text{H}$ de l'élément hydrogène.

Calcul de l'énergie de cohésion d'un noyau

Nous allons calculer l'énergie de cohésion du noyau ${}^2_1\text{H}$ à titre d'exemple. Le noyau de deutérium ${}^2_1\text{H}$ est formé de deux nucléons (1 proton + 1 neutron). Nous allons représenter sa formation par une équation analogue aux équations bilan de la chimie.

Soit :



Comme pour une équation bilan, on vérifie que **l'équation est équilibrée** : il y a autant de nucléons de chaque espèce dans le 1er et dans le 2ème membre de l'équation. Enfin, si le noyau de deutérium ${}^2_1\text{H}$ est stable cela signifie que cette réaction se fait avec libération d'énergie. L'énergie libérée correspond à l'énergie de liaison proton, neutron dans le noyau, donc représente **l'énergie de cohésion du noyau** ${}^2_1\text{H}$.

Problème :

Comment peut-on déterminer la valeur de cette énergie ? Dans une réaction chimique analogue : $A + B \rightarrow C$ on peut mesurer l'énergie mise en jeu en effectuant la réaction dans un calorimètre.

Pour la réaction envisagée la mesure expérimentale est difficile, sinon impossible et seul un calcul peut être réalisé en utilisant une grandeur expérimentale bien connue des chimistes : **la masse**.



On sait depuis Lavoisier qu'une réaction chimique vérifie la loi de conservation des masses. Si on détermine avec précision la masse des "partenaires" de la réaction de formation du noyau de deutérium on constate, que **cette réaction se fait avec une perte de masse significative**. Pour la réaction (1), on peut calculer les masses du 1er et 2ème membre de cette réaction :

1er membre : $m_1 = \text{masse du proton} + \text{masse du neutron}$

soit : $m_1 = 1,007276 + 1,008665 = 2,015941 \text{ u.m.a.}$

2ème membre: $m_2 = \text{masse du noyau de deutérium}$ soit $m_2 = \text{masse de l'atome de deutérium} - \text{masse de l'électron}$,

soit : $m_2 = 2,014102 - 0,000549 = 2,013553 \text{ u.m.a.}$

La réaction (1) est caractérisée par une perte de masse $\Delta m = m_1 - m_2 = 0,002387 \text{ u.m.a.}$ Comment expliquer cette perte de masse ?

Le noyau de deutérium est plus stable que l'ensemble des deux nucléons isolés. La réaction de formation du noyau de deutérium se fait avec **libération d'énergie** qui peut être reliée à la perte de masse que nous venons de constater.

L'idée de relier cette **perte de masse** avec la **libération d'énergie** a été proposée par Einstein. Cette hypothèse se traduit par la relation :

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

- ΔE représente la variation d'énergie en Joules et Δm la perte de masse en kg.

- c^2 est le carré de la célérité de la lumière avec : $c = 2,997924581 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Pour le noyau de deutérium ${}^2_1\text{H}$ la perte de masse Δm observée au cours de sa formation permet de calculer l'énergie libérée soit :

$$\Delta E \approx 0,002387 \times 1,66056 \cdot 10^{-27} \times (3 \cdot 10^8)^2 \text{ Joules}$$

$$\Delta E \approx 2,53 \cdot 10^{-13} \text{ Joules}$$

Remarque :

L'unité d'énergie la plus souvent utilisée pour ces calculs est l'électronvolt (eV).



Rappelons que $1 \text{ eV} = 1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Joules. On utilise aussi le $\text{MeV} = 10^6 \text{ eV}$,

soit : $1 \text{ MeV} = 1,6021892 \cdot 10^{-13}$ Joules.

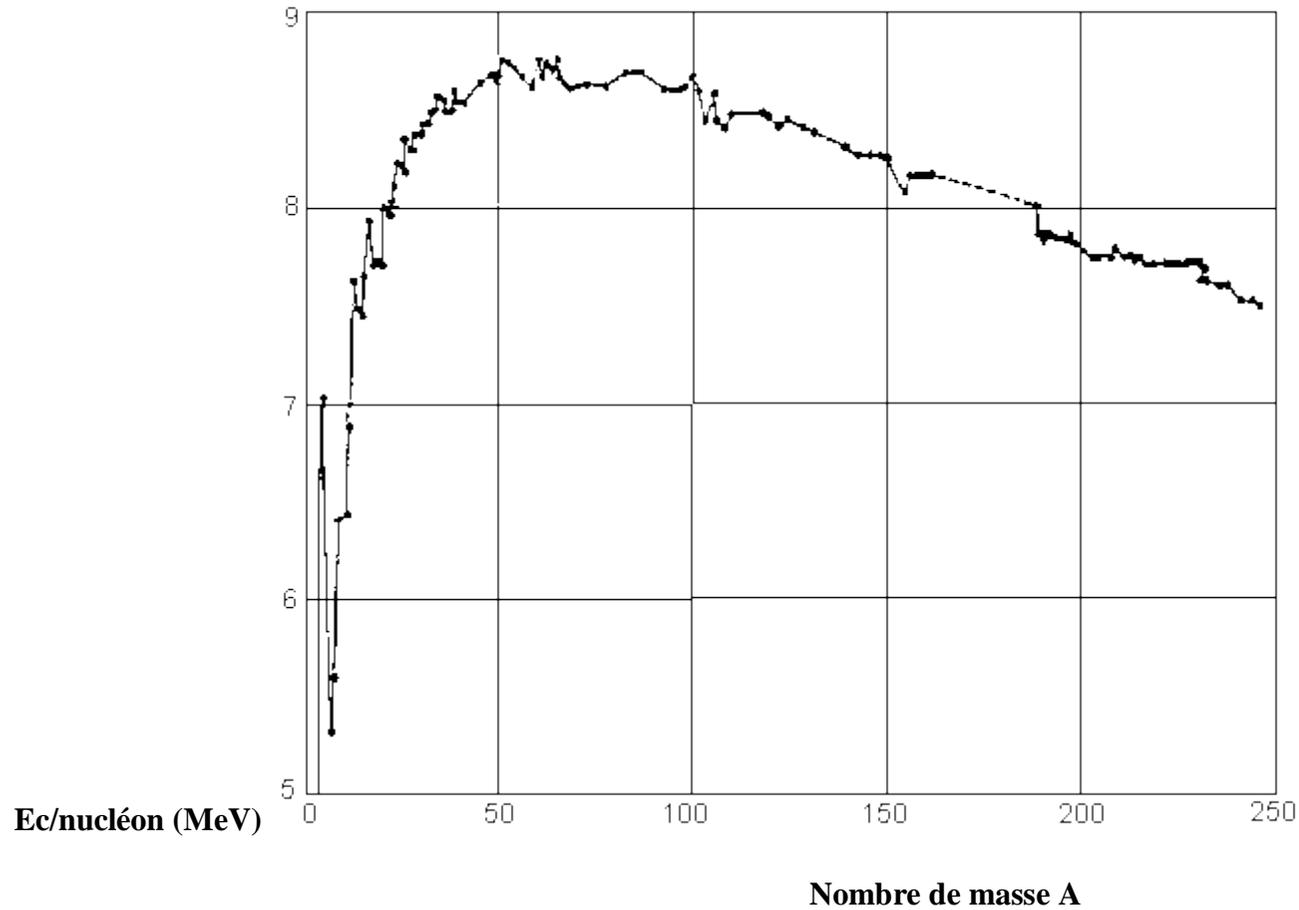
Pour le noyau de deutérium, **l'énergie** de cohésion exprimée en MeV est donnée par :

$$E \approx 3,57 \cdot 10^{-13} / 1,602 \cdot 10^{-13} = 2,23 \text{ MeV}$$

Ainsi lors de la formation du noyau de deutérium, **la libération d'énergie ainsi calculée** peut être **attribuée à l'énergie de cohésion résultante du noyau**. La valeur de cette énergie dépend bien entendu du nombre de nucléons mis en jeu. Un calcul analogue effectué pour le noyau de l'atome de fer par exemple donnerait une énergie de cohésion bien supérieure. Si nous voulons comparer ces énergies de cohésion entre elles, on détermine une énergie de cohésion par nucléon. Dans le cas du noyau de deutérium qui contient deux nucléons cette énergie est :

$$E_c / \text{nucléon} = 2,23 / 2 = 1,11 \text{ MeV} / \text{nucléon}.$$

On peut représenter la variation de l'énergie de cohésion exprimée en MeV / nucléon pour les différents isotopes, en fonction de A (cf courbe ci-dessous)

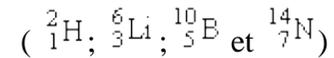


Pour les faibles valeurs de A on observe une croissance en dent de scie de l'énergie de cohésion. Cette énergie augmente jusqu'au noyau d'hélium ($A = 4$), puis diminue et augmente à nouveau jusqu'au noyau de beryllium ($A = 8$), diminue à nouveau et présente un nouveau maximum pour le noyau de carbone ($A = 12$). La valeur de l'énergie de cohésion continue de croître jusqu'à une valeur de A comprise entre 60 et 70, puis décroît



lentement jusqu'aux noyaux lourds. Nous verrons plus loin quelles informations supplémentaires on peut en déduire (Réactions de fusion et de fission nucléaire).

Pour les noyaux légers ($A < 20$) on constate que la structure la plus stable, qui se caractérise par une énergie de cohésion élevée, est celle associant un nombre pair de protons à un nombre pair de neutrons. Cette structure que nous appelons : $2p + 2n$ est celle des noyaux d'hélium, de beryllium, de carbone etc... 152 noyaux des isotopes stables sont ainsi caractérisés par une structure $2p + 2n$ (Z pair, N pair). Par contre 55 noyaux sont caractérisés par Z pair et N impair alors que 52 ont Z impair et N pair. Quatre noyaux stables seulement ont à la fois Z et N impairs :



Les noyaux caractérisés par Z et N pairs sont non seulement les plus nombreux mais sont ceux aussi qui ont les abondances isotopiques les plus élevées. Enfin, on a vu que l'énergie de cohésion des noyaux diminue pour les valeurs de A élevées (Voir courbe).



Le noyau atomique - La radioactivité naturelle

1. Description

Nous savons que dans le noyau les nucléons devaient occuper des états énergétiques différents, appelés **niveaux d'énergie**. Lorsque Z et N augmentent, les nucléons supplémentaires vont occuper des niveaux d'énergie de plus en plus élevés. Les noyaux dits lourds ($A > 200$) vont devenir de moins en moins stables. Ceci peut être constaté sur la courbe : $E_c/\text{nucléon} = f(A)$.

Ces noyaux peuvent se désintégrer spontanément en expulsant certains de leurs constituants pour donner des noyaux plus stables avec libération d'énergie.

Ces noyaux sont dits **radioactifs** et cette propriété, caractéristique de certains éléments naturels a été mise en évidence par Becquerel en 1896.

Remarque :

Pour un même élément seuls certains isotopes sont radioactifs, on les appelle des **radioisotopes**.

La désintégration des éléments radioactifs s'accompagne de l'émission de particules légères caractéristiques du phénomène de radioactivité. Ces particules sont les suivantes :

- soit les particules α qui sont des noyaux d'hélium ${}^4_2\text{He}$

- soit les particules β qui sont des électrons ${}^0_{-1}\text{e}$

- soit les particules β^+ qui sont appelées positons, qui ont la même masse que l'électron mais une charge de signe opposé : ${}^0_{+1}\text{e}$



En plus de cette émission de particules, le phénomène de radioactivité peut être accompagné de l'émission d'un rayonnement électromagnétique, appelé **rayonnement γ** , qui représente une partie de l'énergie libérée par la réaction.

La fréquence ν associée à ce rayonnement γ est reliée à son énergie par la relation : $E = h\nu$

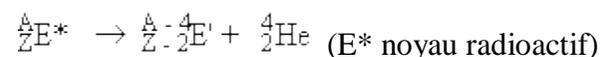
ou E est l'énergie du rayonnement, ν sa fréquence et h la constante de Planck avec : $h = 6,626171 \cdot 10^{-34} \text{ J Hz}^{-1}$.

2. Les règles de Fajans-Soddy

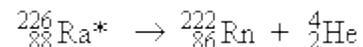
Ces règles traduisent le phénomène de radioactivité à l'aide d'une équation analogue à l'équation bilan d'une réaction chimique.

Enoncé : Au cours de la transformation radioactive d'un noyau, on a conservation des nombres de masse ainsi que des nombres de charge (numéro atomique).

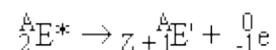
Emission α : on la représente par l'équation générale :



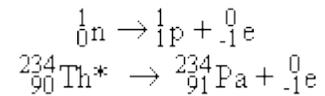
Le nouveau noyau obtenu a un numéro atomique et un nombre de masse inférieurs à ceux du noyau initial E.



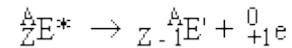
Emission β : elle correspond à la réaction



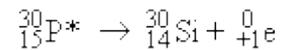
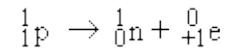
Elle résulte de la décomposition (ou désintégration) du neutron en un proton et électron :



Emission β^+ : On la représente par :



Elle résulte de la désintégration :



Le positon émis au cours de cette réaction a une durée de vie extrêmement courte. Le positon se combine très rapidement avec un électron (Réaction d'annihilation) en libérant de l'énergie (rayonnement électromagnétique γ).

Emission γ :

L'émission γ n'entraîne aucune variation de Z ou de A. Elle peut être attribuée à un réarrangement des nucléons dans le noyau avec passage d'au moins un nucléon d'un niveau d'énergie élevée à un niveau plus stable. Cette émission peut être comparée à l'émission d'un photon lumineux quand un électron d'un atome passe d'un niveau énergétique élevé à un niveau d'énergie inférieur.

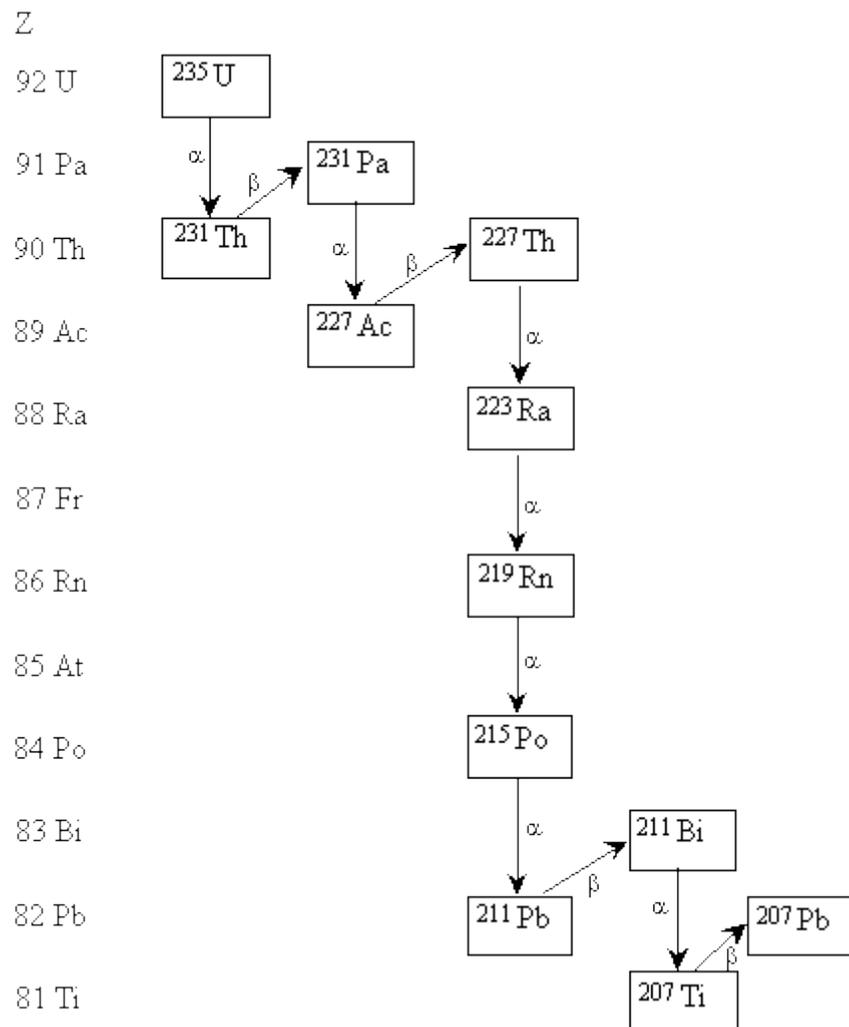
Filiations radioactives

Tous les noyaux de masses élevées ($A > 200$) ne sont pas radioactifs. Les éléments radioactifs que l'on rencontre dans la nature résultent de la filiation de trois éléments qui se trouvaient sur notre planète au moment de sa formation. Ces trois chefs de file des éléments radioactifs naturels sont : ${}_{92}^{238}\text{U}$; ${}_{92}^{235}\text{U}$ et ${}_{90}^{232}\text{Th}$.

Chacun d'eux se désintègre plus ou moins lentement en éléments qui sont eux mêmes radioactifs, pour conduire finalement à un nucléide stable. Ces nucléides stables sont respectivement les isotopes : 206, 207 et 208 de l'élément plomb Pb.



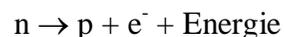
Note : Nous donnons ci-joint un exemple de filiation radioactive, celle de ^{235}U . On constate que par une succession d'émissions β et α , l'isotope radioactif ^{235}U conduit à l'isotope stable ^{207}Pb , en passant par des intermédiaires radioactifs bien connus comme le Radium et le Polonium découverts par Pierre et Marie Curie.





3. Conservation de l'énergie

Le processus de radioactivité naturelle est un **phénomène spontané**. La seule différence que l'on peut observer entre deux noyaux émetteurs α par exemple sera le temps mis par une particule α pour quitter le noyau. Ce temps peut varier de quelques millisecondes à des millions d'années. Comme cette réaction est spontanée il y a conservation de l'énergie totale. On peut donc en utilisant la relation masse énergie $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$, calculer l'énergie libérée lors d'une émission α ou β . Nous allons faire ce calcul pour la réaction de décomposition du neutron :



Comme nous l'avons vu précédemment la quantité d'énergie libérée provient de la perte de masse au cours de la réaction soit :

$$\begin{aligned} \Delta m &= m_n - (m_p + m_e) = 1,008665 - (0,000549 + 1,007276) \\ \Delta m &= 0,000840 \text{ u.m.a ou encore } \Delta m = 0,000840 \times 1,66056 \cdot 10^{-27} \text{ kg.} \end{aligned}$$

On aura donc :

$$\Delta E \approx 0,000840 \times 1,66056 \cdot 10^{-27} \times (3 \cdot 10^8)^2 \text{ Joules}$$

$$\Delta E = \frac{0,000840 \times 1,66056 \cdot 10^{-27} \times (3 \cdot 10^8)^2}{1,6021892 \cdot 10^{-13}} \text{ MeV} \quad \text{soit } \Delta E = 0,784 \text{ MeV}$$

La réaction de décomposition radioactive d'un neutron libère 0,784 MeV. Si nous voulons avoir une idée à notre échelle de l'importance de cette énergie il nous suffit de calculer l'énergie libérée par la décomposition d'une mole de neutrons soit N neutrons. On aura :

$$\Delta E = 0,784 \times 1,6021892 \cdot 10^{-13} \times 6,023 \cdot 10^{23} \text{ Joules}$$

$$\Delta E = 0,766 \cdot 10^{10} \text{ Joules}$$



L'énergie ainsi libérée est énorme, bien supérieure à l'énergie dégagée par la combustion des hydrocarbures. Rappelons, pour comparer, que la combustion complète d'une mole de butane fournit : $1,66 \cdot 10^5$ Joules.

4. Période d'un élément radioactif

La décomposition d'un élément radioactif peut être très rapide, quelques millisecondes ou extrêmement longue, plusieurs années ou milliers d'années. Cette décomposition est définie par la loi de vitesse d'une réaction du 1er ordre.

La loi de vitesse du 1er ordre est donnée par: $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ où $[A]$ représente la concentration de l'espèce radioactive à l'instant t , et k la constante de vitesse. Après intégration on obtient : $\text{Ln} \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$, où $[A]_0$ représente la concentration initiale à l'instant $t = 0$ du composé radioactif A.

Pour une réaction du 1er ordre, cette vitesse de décomposition est indépendante de la concentration initiale $[A]_0$

On caractérise la vitesse de décomposition d'un élément radioactif par **sa période** $t_{1/2}$. On appelle **période** d'un élément radioactif **le temps au bout duquel la moitié du produit a disparu**. On aura donc :

$$[A] = [A]_0 / 2 \text{ soit } \text{Ln}2 = k \cdot t_{1/2} \text{ d'où } t_{1/2} = \text{Ln}2 / k$$

Exemples : $^{238}_{92}\text{U}$ a une période de $4,5 \cdot 10^9$ ans; $^{222}_{86}\text{Rn}$ a une période de 3,8 jours ;

$^{239}_{94}\text{Pu}$ a une période de 24 000 ans et $^{212}_{84}\text{Po}$ a une période de $3 \cdot 10^{-7}$ secondes

Ainsi, si vous possédez 1g de radon (Rn), cela signifie qu'au bout de 3,8 jours la moitié de votre échantillon, soit 0,5 g se seront transformés en d'autres éléments avec émission de particules α . Pour le plutonium (Pu) un échantillon d'une masse de 1g mettra 24 000 ans pour perdre la moitié de sa masse.



La comparaison des périodes des éléments radioactifs montre que certains éléments comme le Polonium (Po) ont une activité radioactive très grande alors que l'uranium 238 a une activité très faible. On caractérise cette activité par le nombre de désintégrations produites par unité de temps. Cette unité est le **Becquerel** : 1 Bq = 1 désintégration par seconde.

Cette unité est très faible et on utilise aussi comme mesure d'activité la **Curie (C)** et ses sous multiples :

$$1 \text{ C} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$$

Remarque : les particules chargées α ou β donc ionisantes, ainsi que les radiations électromagnétiques (rayon γ) d'énergie élevée, produisent sur les organismes vivants de graves lésions. L'exposition d'un organisme vivant à ces radiations est dangereuse et doit être contrôlée ce qui nécessite une mesure de la quantité de radiations reçues. On appelle **dose**, la quantité de radiations auxquelles l'organisme a été soumis. Cette dose se mesure en **R.A.D** (Radiation Absorbed Dose).

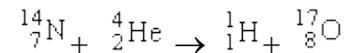
Un R.A.D est la quantité de radiation absorbée qui dépose 10^{-2} Joules par kg de matière vivante. La mesure de ces doses se fait à l'aide de compteurs appelés **dosimètres**, dont sont porteurs les personnes qui travaillent avec des produits radioactifs, ou sur des sites situés à proximité de sources radioactives.



Le noyau atomique - La radioactivité artificielle

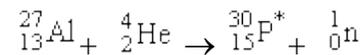
1. Origine

Il s'agit de la radioactivité provoquée sur certains noyaux à la suite d'une intervention humaine. Les premiers noyaux radioactifs artificiels ont été obtenus par Rutherford en 1919 en bombardant des atomes d'azote avec des particules α . Cette réaction conduit à la formation de nouveaux noyaux. La réaction réalisée par Rutherford se traduit par l'équation :



L'oxygène 17 est un isotope stable.

Par contre la réaction :



conduit au ${}_{15}^{30}\text{P}^*$ radioactif.

2. Les accélérateurs de particules

Le bombardement d'un noyau peut s'effectuer en utilisant différentes particules ou atomes. Pour qu'un tel bombardement soit efficace, il faut utiliser des projectiles ayant une énergie suffisante. Cette énergie est l'énergie cinétique que l'on communique à la particule à l'aide d'un **accélérateur de particules**. Il existe différents types d'accélérateurs de particules dont vous trouverez une description détaillée. Voir la référence 3 de la bibliographie (p. 77-80).

- les accélérateurs linéaires qui fournissent des énergies de 50 à 800 MeV.



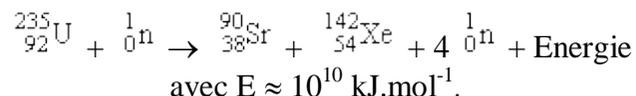
- les **cyclotrons** et **synchrotrons** qui atteignent des énergies de 30 à 70 GeV (1 GeV = 10^9 eV)

Note : Depuis quelques années on utilise des appareils appelés "collisionneurs". Leur principe de fonctionnement dérive du synchrotron mais au lieu de lancer un flux de particules sur une cible fixe, on provoque la rencontre entre deux flux de particules circulant en sens inverse.

3. Les réacteurs nucléaires

Ils sont aujourd'hui assez connus pour pouvoir dire qu'ils font partie de notre environnement industriel. Dans un réacteur nucléaire, on récupère non seulement **de l'énergie** (centrales nucléaires) mais il se produit à grande échelle le bombardement de noyaux par des neutrons. Sous l'action de ce bombardement de neutrons le **combustible** radioactif subit une **réaction de fission** c'est à dire la transformation en noyaux plus légers. Certains des noyaux ainsi obtenus sont radioactifs.

Dans un réacteur nucléaire le noyau U par exemple va se scinder en noyaux d'éléments de masse inférieure. Cette réaction de fission s'accompagne d'un fort dégagement d'énergie consécutif à une perte de masse au cours de la réaction. On peut avoir :



Les neutrons fournis par cette réaction peuvent chacun à leur tour provoquer la fission d'un nouveau noyau d'uranium et ainsi de suite. Ce processus est appelé une **réaction en chaîne** et c'est cette réaction contrôlée qui se produit dans une centrale nucléaire. L'énergie libérée par la réaction de fission est récupérée pour être transformée en de l'énergie électrique comme dans une centrale thermique classique. Vous trouverez le schéma simplifié d'une centrale nucléaire dans la référence 3 de la bibliographie (p 81-83).

Note :

Le 26 avril 1986 le réacteur numéro 4 de la centrale de Tchernobyl (Ukraine) passe en quelques secondes d'une puissance de 200 mégawatts à 3800 mégawatts. L'augmentation de température et de pression qui en résultent produisent une explosion du réacteur. Cette explosion entraîne la projection d'énormes quantités de produits radioactifs dans l'atmosphère et tout autour du réacteur. Les experts estiment qu'environ 180 millions de curies de composés radioactifs ont ainsi été répandues. Parmi ces composés radioactifs citons : Xe, Kr, I, Te et Cs....

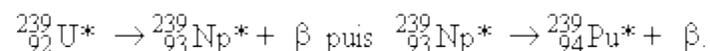
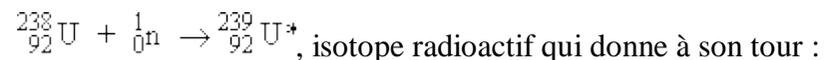


Les isotopes radioactifs de courte durée de vie ont depuis disparus. D'autres au contraire comme ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,2$ ans) sont toujours présents et restent dangereux pour la santé des êtres vivants. Une estimation prédit une augmentation du nombre de décès de 28 000 personnes dans les prochaines années. Cette augmentation correspond à 0,005% du taux de mortalité.

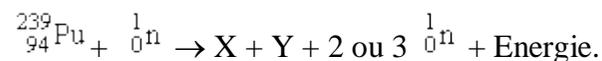
Chaque année de nombreux accidents ou incidents se produisent sur les réacteurs nucléaires. En dehors de celui de Tchernobyl, l'accident le plus sérieux signalé s'est produit en 1979 sur un réacteur situé à Three mile Island (U.S.A). En plus du risque lié au fonctionnement des réacteurs nucléaires, le problème majeur est celui du traitement et du stockage des déchets radioactifs produits par le fonctionnement de ces réacteurs.

Surgénérateur

Nous allons décrire brièvement le principe de fonctionnement de ce réacteur nucléaire particulier. Actuellement ce type de réacteur est pratiquement abandonné : son utilisation n'a pas atteint le développement espéré lors de la mise en place du programme. Son principe est pourtant séduisant car il fabrique à partir de l'uranium 238, extrait d'un minerai relativement abondant, son propre combustible : **le plutonium**. C'est un premier avantage puisque l'isotope 238 de l'uranium a une abondance isotopique supérieure à 99%. Cela évite donc une longue et coûteuse opération de séparation ou d'enrichissement isotopique. De plus les neutrons qui participent à la réaction en chaîne ne sont pas ralentis par un modérateur comme dans un réacteur classique. Sous l'action d'un neutron il se produit la séquence de réactions suivantes :



Cet enchaînement de réactions produit à terme du plutonium radioactif que l'on peut extraire du combustible du réacteur. Ce plutonium, associé à de l'uranium 238 va alors servir de combustible pour faire fonctionner le surgénérateur. En effet le noyau de plutonium radioactif ainsi obtenu va se décomposer selon la réaction:



Cette réaction de fission va fournir :

- de l'énergie, qui pourra être transformée en énergie électrique comme dans une centrale nucléaire classique.



- les neutrons nécessaires pour produire la transformation de l'uranium 238 en plutonium selon le schéma :

($^{239}\text{U} + {}^1_0\text{n} \rightarrow \dots {}^{239}\text{Pu}^*$) décrit ci-dessus.

Si nous associons n atomes $^{238}_{92}\text{U}$ avec n atomes $^{239}_{94}\text{Pu}^*$ on aura une libération d'énergie par fission du plutonium et en même temps transformation de l'uranium 238 en plutonium fissile grâce à l'excès de neutrons produits par la réaction de fission. Le bilan minimum du cycle de réactions est la formation de 1 atome de plutonium à partir de 1 atome d'uranium 238 à chaque fission d'un atome de plutonium, ce qui entraîne la régénération du combustible à partir de l'uranium 238.

Une fois le cycle amorcé grâce au plutonium fourni par une centrale nucléaire classique, le système du surgénérateur ne nécessite plus qu'un apport d'uranium 238 qui est un matériau relativement abondant. On supprime ainsi la délicate opération de la séparation isotopique.

Remarques :

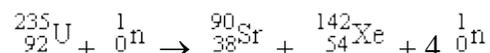
Le principe du surgénérateur apparaît quasi miraculeux, mais aujourd'hui, la construction de surgénérateurs est arrêtée. Les surgénérateurs, malgré l'espoir qu'ils ont fait naître, présentent des problèmes de fonctionnement qui ne sont pas totalement maîtrisés. Par ailleurs il se pose aussi le problème de la manipulation du plutonium qui est un produit non seulement radioactif mais surtout extrêmement toxique.

La bombe atomique appelée aussi bombe A est une réaction de fission non contrôlée utilisant soit de l'uranium 235 soit du plutonium comme explosif.

4. La réaction de fusion

La réaction dite de fusion met en jeu des **noyaux légers** ($A \leq 20$). Ces noyaux vont se combiner entre eux pour donner de nouveaux noyaux de masse supérieure. La courbe $E_c / \text{nucléon} = f(A)$ montre clairement que l'augmentation du nombre de masse A se traduit par une augmentation de l'énergie de cohésion du noyau. Comme dans les réactions de fission, l'énergie libérée provient de la perte de masse observée entre les produits de départ et les produits de réaction.

Ainsi la réaction de fusion : ${}^1_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He}$, fournit 19,8 MeV par atome d'hélium formé, soit environ 5 MeV / u.m.a. L'énergie ainsi libérée est supérieure à celle fournie par la réaction de fission de l'uranium :



qui libère environ 200 MeV par atome d'uranium, soit environ 0,8 MeV / u.m.a.

Les réactions de fusion sont vraisemblablement à l'origine de l'énergie solaire. Le soleil brûle son hydrogène pour fabriquer l'énergie qu'il émet. Des réactions de fusion analogues se produisent dans les étoiles et conduisent aux éléments de masses élevées. L'utilisation de la réaction de fusion pour produire l'énergie dont nous avons besoin ne peut être envisagée à court terme. Les énergies fossiles (pétrole, charbon) seront encore utilisées pendant de nombreuses années. Actuellement on ne sait surtout pas contrôler la réaction de fusion. Pour amorcer cette réaction il faut porter les réactifs à des températures énormes.

Le seul processus que l'on sait provoquer c'est une réaction de fusion explosive que l'on amorce par une réaction de fission. Ce processus est celui de la **bombe thermonucléaire** appelée bombe à hydrogène qui est l'arme de destruction la plus puissante connue.

Actuellement on recherche activement les moyens de domestiquer, de contrôler cette énorme source d'énergie. L'un des problèmes majeurs est de contenir, on dit **confiner** une réaction qui se produit à quelques millions de degrés.

5. Les molécules marquées

Les molécules, sont des associations stables d'atomes identiques ou différents.

On appelle **molécule marquée**, une molécule dans laquelle on a substitué un atome particulier par un isotope radioactif ou non. Prenons la molécule d'eau H_2O . On peut remplacer dans cette molécule les deux atomes d'hydrogène ${}^1_1\text{H}$ par deux atomes de deutérium ${}^2_1\text{H}$. Cette nouvelle molécule appelée **eau lourde** a des propriétés chimiques et physicochimiques assez peu différentes de celles de la molécule d'eau. Dans la molécule de dioxyde de carbone (gaz carbonique) CO_2 , on peut remplacer l'atome de carbone ${}^{12}\text{C}$ par un atome de carbone ${}^{14}\text{C}^*$ radioactif. La molécule **marquée** obtenue ${}^{14}\text{CO}_2^*$ pourra être absorbée par une plante si bien que la présence du carbone 14 radioactif permettra de suivre le devenir du CO_2 dans la plante. La mesure de la radioactivité du ${}^{14}\text{C}^*$ servira de sonde pour étudier le métabolisme de cette plante.



Structure électronique des atomes - Le modèle atomique classique

1. Rappel : le modèle de Rutherford

L'atome est une entité formée d'un noyau chargé positivement (+ Ze) associé à des électrons en nombre suffisant pour apporter la charge complémentaire (- Ze) : l'atome est électriquement neutre. Ces particules chargées interagissent entre elles selon la loi électrostatique de Coulomb :

$$F_{ij} = \frac{|q_i q_j|}{4 \pi \epsilon r_{ij}^2}$$

où r_{ij} est la distance entre deux particules i et j .

Cette représentation de l'atome, un noyau autour duquel "gravitent" les électrons a été proposée en 1911 par **Rutherford**.

2. Mise en question du modèle

Ce modèle appelé aussi "modèle planétaire de l'atome" s'est révélé rapidement insuffisant pour expliquer des résultats expérimentaux tels que: les spectres atomiques d'émission ou d'absorption de l'atome d'hydrogène, l'expérience de Franck et Hertz ou l'effet photoélectrique. Nous allons rappeler ici les résultats qui découlent de l'analyse du spectre atomique d'émission de l'atome d'hydrogène. Pour les autres expériences, nous vous renvoyons aux ouvrages correspondant aux Références 1 et 2 de la bibliographie.

3. Spectre atomique de l'atome d'hydrogène



Lorsque l'on fournit de la lumière à de l'hydrogène, celui-ci ré-émet de la lumière de façon particulière : ce phénomène est visualisé sur le **spectre d'émission de l'atome d'hydrogène**. Un spectre d'émission (ou d'absorption) représente l'intensité de lumière émise (ou absorbée) en fonction de la longueur d'onde λ de cette lumière.

Rappels : La longueur d'onde λ (lambda) d'un rayonnement électromagnétique (lumière) caractérise ce rayonnement.

On a la relation **λ (en m) = c/v** avec :

c = vitesse de la lumière = 3.10^8 m.s⁻¹

ν (nu) = fréquence du rayonnement (en Hz : 1 Hz = 1 s⁻¹)

L'énergie de ce rayonnement est calculée par la relation : **E (en J) = h.v** avec :

h = constante de Planck = $6,626176.10^{-34}$ J.s

Plus la longueur d'onde du rayonnement est petite, plus celui-ci est énergétique.

Le spectre atomique de l'atome d'hydrogène est un spectre de raies. Ces raies sont regroupées en "paquets" que l'on nomme **séries** (appelées séries de Lyman, Balmer, etc...).

Comme nous le montre le schéma du spectre atomique d'émission expérimental ci-dessous, le spectre est constitué de ces séries qui ont toutes la même structure avec des raies de plus en plus rapprochées des grandes aux faibles longueurs d'onde.

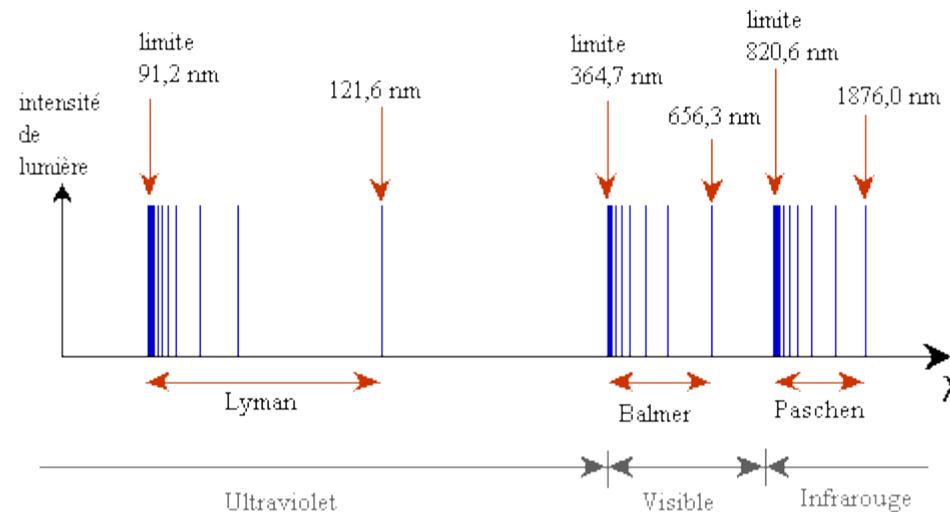
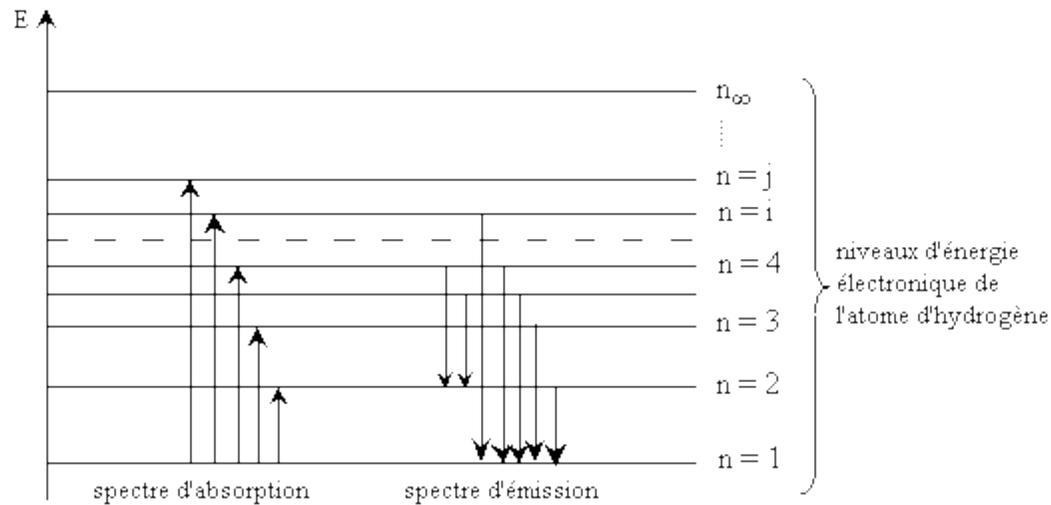


Schéma du spectre atomique d'émission de l'atome d'hydrogène

L'obtention d'un spectre d'émission constitué de raies ne peut s'expliquer qu'en attribuant une "structure" discontinue à l'énergie électronique de l'atome d'hydrogène. En effet si l'énergie électronique variait de manière continue, le spectre observé traduirait cette continuité et conduirait à un spectre de bandes. L'observation d'un spectre de raies montre donc que **l'énergie électronique de l'atome d'hydrogène ne peut prendre que des valeurs bien définies appelées niveaux d'énergie électroniques de l'atome**. On dit encore que l'énergie électronique de l'atome d'hydrogène est **quantifiée**.

Les différentes raies observées traduisent les variations de l'énergie de l'électron, c'est à dire son passage entre les différents états énergétiques qu'il peut occuper. Ces changements de niveaux électroniques sont appelés **transitions électroniques**.

Lorsque l'électron gagne de l'énergie en changeant de niveau, on observe une **raie d'absorption**. Si l'électron perd de l'énergie, le phénomène conduit à une **raie d'émission**. Le diagramme ci-dessous schématise quelques transitions correspondant aux spectres d'émission et d'absorption de l'atome d'hydrogène.



Essayons maintenant d'analyser quantitativement le spectre de raies de l'atome d'hydrogène. Pour cela considérons une série de raies d'émission par exemple. Relevons pour cette série les valeurs des fréquences ν des raies les mieux résolues et représentons graphiquement les valeurs de ces fréquences ν en fonction de $1/n^2$ où n est un entier ($n = 1, 2, 3 \dots$). On constate que ν varie linéairement en fonction de $1/n^2$. Ce résultat expérimental suggère une expression de l'énergie des niveaux électroniques de la forme $E_i = -A/n_i^2$ (1), où A est une constante et n_i un entier : $n_i = 1, 2, 3 \dots$ etc.

Remarques :

a - Cette expression de l'énergie, qui découle de l'analyse des spectres atomiques sera établie plus loin (Modèle de Bohr). L'accord entre les valeurs fournies par le modèle et les valeurs expérimentales justifie le choix du modèle.

b - Dans l'expression (1), la présence du signe moins provient du choix de la référence choisie : **$E = 0$ pour n_{∞}** (l'électron n'interagit plus avec le noyau). L'état énergétique de référence correspond au système tel que noyau et électron sont séparés par une distance infinie.

c - Comme l'interaction électrostatique électron noyau est stabilisante, le système le plus stable (énergie la plus basse) correspond à la plus petite valeur algébrique de l'expression $E_i = -A/n_i^2$



soit $n_i = 1$, d'où $E_1 = -A$

On appelle cet état, l'**état fondamental**.

4. Constante de Rydberg

Le schéma des spectres d'émission ou d'absorption de l'atome d'hydrogène montre que la fréquence ν de la radiation électromagnétique émise ou absorbée dépend des niveaux d'énergie concernés par la transition étudiée.

A partir de l'expression de l'énergie $E_i = -A / n_i^2$, la variation de l'énergie ΔE_{ij} lors d'une transition $i \rightarrow j$ entre deux niveaux énergétiques E_i et E_j tels que $n_i > n_j$ (spectre d'émission) est donnée par :

$$E_j - E_i = \Delta E_{ij} = -\frac{A}{n_j^2} - \left(-\frac{A}{n_i^2}\right) \text{ soit } \Delta E_{ij} = A \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2}\right)$$

NB : $\Delta E_{ij} < 0$ car c'est une énergie d'émission qui est donc perdue par le système noyau + électrons.

La valeur absolue de la variation d'énergie $|\Delta E_{ij}|$, est associée à la fréquence ν_{ij} de la radiation électromagnétique émise, par la relation :

$\nu_{ij} = |\Delta E_{ij}| / h$, où h est la constante de Planck.

Ceci entraîne :

$$\nu_{ij} = \frac{A}{h} \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right| \quad (\text{II}) \text{ avec } n_i > n_j$$

On appelle nombre d'onde $\sigma = 1 / \lambda$. Comme $\lambda \cdot \nu = c$, ceci entraîne $\sigma = \nu / c$, et l'expression (II) peut donc s'écrire :

$$\sigma_{ij} = \frac{A}{hc} \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right| \text{ ou } \sigma_{ij} = R_H \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right|, \text{ si on pose } R_H = A/hc$$



Le nombre d'onde σ est exprimé en m^{-1} si on exprime λ en mètres. La grandeur R_H est appelée **constante de Rydberg**. Pour l'atome d'hydrogène $R_H = 10967776 \text{ m}^{-1}$. Cette valeur est obtenue à partir des fréquences expérimentales mesurées sur le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

Remarque :

Les différentes séries de raies observées (Voir spectre expérimental) correspondent à des valeurs de n_i différentes. On observe pour : $n_i = 1$ \Rightarrow raies de Lyman ; $n_i = 2$ \Rightarrow raies de Balmer ; $n_i = 3$ \Rightarrow raies de Paschen etc ...

5. Potentiel d'ionisation

Si on fournit une énergie suffisante (= potentiel d'ionisation) à l'électron de l'atome d'hydrogène on pourra l'amener au niveau $n = \infty$. On aura donc $E_\infty = 0$, énergie de référence qui correspond à une séparation à une distance infinie des deux particules (noyau + électron). On **dit que l'atome est ionisé**. L'énergie d'ionisation est une énergie positive car elle est reçue par le système noyau+électrons.

La réaction correspondante qui s'écrit $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$ conduit à la formation d'un ion positif H^+ et d'un électron.

C'est aussi ce qu'on réalise dans l'expérience de Franck et Hertz : la dernière vague du courant plaque correspond au potentiel d'ionisation : 13,6 eV (voir l'expérience de Franck et Hertz dans la référence 1 de la bibliographie). Cette énergie permet de faire passer l'atome de son état fondamental $n_i = 1$ à l'état ionisé n_∞ . Il faudra donc fournir + 13,6 eV à l'électron de l'atome d'hydrogène pour le faire passer du niveau $n = 1$ au niveau $n = \infty$ qui correspond à l'ionisation de cet atome.

Le potentiel d'ionisation E_i de l'atome d'hydrogène est égal à : + 13,6 eV. L'énergie du niveau correspondant à $n=1$ de l'atome d'hydrogène est donc égale à -13,6 V.



Structure électronique des atomes - Le modèle de Bohr (1913)

1. Définition

L'observation des spectres atomiques d'émission ou d'absorption est en contradiction avec le modèle "planétaire" de Rutherford. Ceci a nécessité d'utiliser un nouveau modèle, le modèle de Bohr, qui introduit la discontinuité des valeurs de l'énergie.

Modèle de Bohr : il repose sur les hypothèses suivantes :

- on considère le **noyau fixe** car sa masse est 1850 fois celle de l'électron.
- l'électron se déplace à la vitesse v autour du noyau fixe en décrivant des trajectoires circulaires de rayon r , centrées sur le noyau, et appelées **orbites**.
- les orbites permises sont celles dont le module du moment angulaire orbital (moment cinétique) est un multiple de $h/(2\pi)$. Ceci se traduit par la relation : $mvr = h/(2\pi)$ avec :

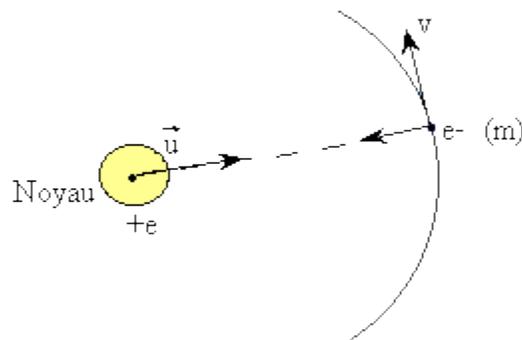
$$\begin{aligned}n &= 1, 2, 3, \dots, \\m &= \text{masse de l'électron,} \\v &= \text{vitesse de l'électron,} \\r &= \text{rayon de l'orbite,} \\h &= \text{constante de Planck} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}\end{aligned}$$

- sur une orbite donnée, l'énergie de l'électron ne varie pas (état stationnaire). L'électron ne peut donc gagner ou perdre de l'énergie qu'en passant d'une orbite permise à une autre orbite permise.

2. Calcul du rayon de l'atome d'hydrogène



Nous allons à partir de ces hypothèses calculer le rayon de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Le système que nous étudions est constitué d'un noyau portant une charge élémentaire positive autour duquel gravite, sur une orbite circulaire de rayon r , un électron (charge élémentaire négative). Voir schéma ci-dessous.



Dans un tel système les forces en présence sont les suivantes :

- La force gravitationnelle que l'on néglige.
- La force d'attraction électrostatique noyau-électron ou force de Coulomb

$$\vec{F}_c \text{ avec : } \|\vec{F}_c\| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad \text{où } \epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ unités SI}$$

Appliquons à ce système la relation fondamentale de la dynamique : $\sum \vec{F} = m\vec{a} = \vec{F}_c$. Comme l'électron décrit un mouvement circulaire uniforme de rayon r à la vitesse v on a :

$$\|\vec{a}\| = v^2/r \quad \text{soit } \|\vec{F}_c\| = \frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$$



d'où
$$v^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{mr} \quad (1)$$

Par ailleurs l'hypothèse de Bohr : $mvr = nh / 2\pi$ conduit à $v = \frac{nh}{2\pi mr}$ soit
$$v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \quad (2)$$

A partir de la relation (1) = (2) on tire :
$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 \quad (3)$$

Pour $n = 1$, qui définit l'orbite de plus basse énergie (état fondamental), on peut calculer la valeur du rayon correspondant :

soit $r = a_0 = 5,2918 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ où a_0 est appelé le rayon de l'atome de Bohr.

3. Calcul de l'énergie électronique de l'atome d'hydrogène

Par analogie avec un système mécanique, on peut écrire l'énergie totale de l'électron de l'atome d'hydrogène : $E = T + V$, où T est l'énergie cinétique de l'électron et V son énergie potentielle.

Energie cinétique : $T = \frac{1}{2} mv^2$, soit $T = \frac{1}{2} m \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{mr}$ d'où :
$$T = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

Energie potentielle : on a $V = -W$, où W est le travail que produit la force électrostatique \vec{F}_c pour amener l'électron de l'infini à la distance d'équilibre r du noyau.



$$W = \int_{r=\infty}^r dW \quad \text{soit } V = - \int_{r=\infty}^r dW$$

Comme $dW = - |\vec{F}_c| dr$, car le travail de la force est moteur ($W > 0$), puisque \vec{F}_c et \vec{dr} sont de même signe, on aura :

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{1}{r} - \left(-\frac{1}{\infty} \right) \right] \quad \text{ce qui conduit à : } \boxed{V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}$$

L'énergie totale de l'électron $E = T + V$, sera égale à :

$$E = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{soit } E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{r}$$

Comme $r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \times n^2$ relation (3), on obtient

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \times \frac{\pi m e^2}{\epsilon_0 h^2} \times \frac{1}{n^2}$$

soit : $\boxed{E = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \times \frac{1}{n^2} \text{ avec } n = 1, 2, 3, \dots \text{ etc...}}$

Cette relation est identique à la relation (1) obtenue de manière empirique (voir la ressource "Le modèle atomique classique"), à partir des valeurs mesurées des fréquences des raies du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Par simple identification on obtient :



$$A = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \text{ d'où } A = 2,176 \cdot 10^{-18} \text{ Joules} = 13,62 \text{ eV}$$

Conclusion :

Le modèle de Bohr est un modèle convenable qui permet d'expliquer l'observation du spectre atomique de raies caractéristique de l'atome d'hydrogène. Ce modèle met bien en évidence la quantification des niveaux d'énergie électronique de l'atome d'hydrogène, et permet de calculer ces niveaux d'énergie en bon accord avec l'expérience.

4. Les hydrogénoïdes

Des structures analogues à celle de l'atome d'hydrogène peuvent être représentées à l'aide du modèle de Bohr. Ce sont les hydrogénoïdes comme He^+ , Li^{2+} ... etc qui sont constitués d'un noyau de charges $+Ze$, entouré d'un seul électron. Leur énergie électronique est donnée par la relation :

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \times A \quad \text{avec } A = 13,62 \text{ eV}$$

où Z est le numéro atomique de l'atome correspondant à l'ion hydrogénoïde et $n = 1,2,3...$ etc.



Structure électronique des atomes - Le modèle quantique

1. Insuffisance du modèle de Bohr

Ne faites pas la tête, il vous faut encore faire un petit effort pour apprendre et comprendre un nouveau modèle. On aurait pu présenter directement le dernier modèle à la mode. C'est chose possible mais, commencer par le modèle le plus compliqué risque d'être difficile à comprendre. Comme pour un cycliste débutant il est préférable d'aborder des montées faciles avant d'escalader les grands cols des Alpes.

Pourquoi le modèle de Bohr est-il insuffisant ?

- si on étudie le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, en présence d'un champ magnétique, on observe un dédoublement des raies émises (effet Zeeman). Le modèle de Bohr ne permet pas d'expliquer ce phénomène.
- si on étudie les spectres atomiques des atomes à plusieurs électrons, le modèle de Bohr ne peut rendre compte de la position exacte des raies observées.

Ainsi le modèle de Bohr qui conserve le concept planétaire de Rutherford des électrons tournant autour du noyau atteint sa limite. Des concepts nouveaux sont introduits pour bâtir un nouveau modèle qui permet de rendre compte des observations expérimentales.

2. Modèle quantique

Le premier concept introduit tient compte du fait que nous nous adressons à des systèmes extrêmement petits (submicroscopiques comme disent certains auteurs). Il faut renoncer à appliquer à ces systèmes les équations de la Mécanique Classique dont la résolution donne toutes les informations caractéristiques d'un objet en mouvement (position, énergie, vitesse). On ne peut mesurer simultanément et exactement la position \vec{r} et la vitesse \vec{v} d'une particule à un instant donné. Les écarts sur ces mesures sont reliés entre eux par la relation d'Heisenberg



$$\Delta r \cdot \Delta p = h / (2\pi) \text{ avec } \Delta p = m \cdot \Delta v$$

Cette relation appelée **Principe d'Incertitude** montre qu'il est impossible d'envisager un dispositif expérimental permettant de déterminer **simultanément et avec une précision infinie**, la position \vec{r} et la vitesse \vec{v} d'une particule.

Le deuxième concept, introduit en 1924, par Louis de Broglie, postule que l'on doit décrire le mouvement d'une microparticule de manière identique à celle d'une onde. Dans ce modèle, la longueur d'onde associée à la particule en mouvement est donnée par la relation :

$$\lambda = h / (mv)$$

h est la constante de Planck que nous avons déjà rencontrée, m est la masse de la particule et v sa vitesse.

Remarque :

Ce postulat a pu être vérifié expérimentalement lors des expériences de diffraction réalisées en utilisant un faisceau d'électrons à la place d'une radiation électromagnétique : **expérience de Davisson et Germer**.

3. Equation de Shrödinger

C'est en 1926 que Shrödinger établit l'équation du mouvement associé à l'électron de l'atome d'hydrogène. Si vous désirez en savoir plus, vous pouvez consulter l'ouvrage de I.N.Lévine-Physical.Chemistry - Mc Graw Hill Book Company.

Etablir cette équation n'est pas à votre programme et nous vous demandons seulement de l'admettre tout comme les résultats qui découlent de sa résolution. L'équation de Shrödinger s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + [V - E] \psi = 0$$



$$\text{ou encore } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + [V - E] \psi = 0 \quad \text{avec} \quad \nabla (\text{nabla}) = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right]$$

- $\hbar = h/2\pi$ est la constante de Planck divisée par $2\pi = 6,626 \cdot 10^{-34} / 2\pi$ J.s

- m : la masse de l'électron

- E : l'énergie électronique totale associée à l'électron

- V : l'énergie potentielle de l'électron dans le champ du noyau de charge $+e$:

$$V = -\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$$

- L'expression entre crochets ∇ est appelée "**opérateur de Laplace**" et représente "l'opérateur" énergie cinétique associé au mouvement de l'électron.

En définitive vous retrouvez dans cette expression les termes d'énergie introduits par Bohr : énergie électronique totale E , énergie potentielle V , et énergie cinétique T .

Un terme nouveau apparaît : Ψ , qui est la **fonction d'onde** associée à l'électron, conformément au postulat de De Broglie. La fonction d'onde Ψ dépend de trois variables x , y et z que l'on appelle **les variables d'espace**.

Remarques :

a - La fonction d'onde ou onde associée à l'électron que nous écrivons $\Psi(x, y, z)$ n'a pas de signification physique (!!).

b - Nous avons vu précédemment que le Principe d'Incertainitude d'Heisenberg ne permettait pas de connaître simultanément la position exacte de l'électron et sa vitesse. Il faut donc remplacer la notion classique de position exacte à un instant t , par la notion de **probabilité de présence** ρ de la particule à l'instant t en un point de coordonnées x, y, z . Cette probabilité s'exprime par la relation :



$$\rho(x, y, z) = |\Psi(x, y, z)|^2$$

Pour un élément de volume dv autour d'un point $M(x,y,z)$ on aura donc une **densité de probabilité** égale à :

$$dP(x, y, z) = |\Psi(x, y, z)|^2 \cdot dv$$

et pour tout le volume v occupé par la particule on pourra écrire :

$$\int_{\mathcal{V}} |\Psi(x, y, z)|^2 dv = 1$$

puisque la probabilité de trouver la particule dans tout l'espace est égale à 1.

4. Résolution de l'équation de Shrödinger

Nous avons donné la forme analytique de cette équation pour l'atome le plus simple : **l'atome d'hydrogène**. Cette équation est une équation différentielle du 2ème ordre à trois variables. On sait résoudre exactement cette équation. Pour cela on la décompose en trois équations différentielles du 2ème ordre à une seule variable. Cette résolution nécessite aussi de remplacer les coordonnées cartésiennes par les coordonnées sphériques polaires : r , θ et φ .

Vous trouverez les détails de ce calcul dans des ouvrages introductifs à la Mécanique Quantique. Cf Lévine (Bon courage !). Laissons ces calculs longs et un peu ennuyeux je dois dire, pour nous intéresser directement aux résultats.

La résolution de l'équation de Shrödinger montre que cette équation n'admet des solutions : $\Psi_1, \Psi_2 \dots \Psi_n$, que pour certaines valeurs bien définies de l'énergie électronique totale E : $E_1, E_2 \dots E_n$.

Ces valeurs de l'énergie représentent les niveaux d'énergie électronique de l'atome d'hydrogène et si elles sont en excellent accord avec les valeurs issues des spectres atomiques, on retrouve aussi les valeurs proposées par le modèle de Bohr.

$$E_{(n)} = -\frac{1}{n^2} \times \frac{1}{8 \pi \epsilon_0} \times \frac{e^2}{a_0} = -\frac{1}{n^2} \times 13,6 \text{ eV}$$

avec $n = 1, 2, 3 \dots$ et $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,0529 \text{ nm}$ (Rayon de l'atome de Bohr)

Le nombre entier **n** qui apparait au cours de la résolution de l'équation de Schrödinger traduit la condition de quantification de l'énergie introduite arbitrairement dans le modèle de Bohr, est appelé **nombre quantique principal**.

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

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \times \left\{ \frac{1}{a_0} \right\}^{3/2} e^{-r/a_0} \quad \text{avec :}$$

r = distance électron - noyau à l'instant t , a_0 = rayon de l'atome de Bohr

Remarque :

On constate que la fonction d'onde Ψ_1 ne dépend que d'une seule variable d'espace r , puisque les deux autres variables d'espace θ et φ n'apparaissent pas dans son expression. Les autres solutions de l'équation de Schrödinger, associées aux niveaux d'énergie $n = 2, 3 \dots$ etc, sont de la forme $\Psi_i(r, \theta, \varphi)$ (voir l'expression analytique de ces solutions en données annexes), et dépendent de r mais aussi de θ et φ .

Cette dépendance en θ et φ introduit au cours de la résolution de l'équation deux autres nombres quantiques appelés **l** et **m**, associés respectivement à chacune de ces variables.

En définitive, la forme analytique des fonctions Ψ solutions de l'équation de Schrödinger dépend des valeurs des trois nombres quantiques : n , l et m . Ces nombres sont des nombres entiers et l'on appelle :



- n : nombre quantique principal
- l : nombre quantique secondaire ou azimutal
- m : nombre quantique magnétique.

Structure électronique des atomes - Les orbitales atomiques

1. Définition

La résolution de l'équation de Schrödinger introduit en plus du **nombre quantique principal n** ($n = 1, 2, \dots$) deux autres nombres quantiques. En effet, l'équation du mouvement dépend comme on l'a vu de trois coordonnées d'espace : x, y, z ou r, θ , φ utilisées lors de sa résolution. La séparation de cette équation à trois variables en trois équations à une seule variable explique ce résultat. Les autres nombres quantiques introduits sont :

l : nombre quantique secondaire ou azimutal tel que : $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

m : nombre quantique magnétique tel que : $-l \leq m \leq +l$

A chaque jeu de nombres (n, l et m) correspond une fonction d'onde que l'on appelle une **orbitale atomique**. L'énergie d'une orbitale atomique d'un **hydrogénoïde** ne dépend que de la valeur de n.

Exemples :



- Considérons la fonction d'onde définie par $n=1$. Les autres nombres quantiques qui la caractérisent sont $l = 0$, $m = 0$. Cette fonction (orbitale atomique) qui ne dépend que d'un seul paramètre géométrique r est de symétrie sphérique. Elle est aussi appelée orbitale $1s$.

- Pour $n = 2$, nous avons 2 possibilités :

a) $l = 0$, $m = 0$. Une fonction ainsi définie ne dépend elle aussi que de r . Sa représentation est analogue à celle de l'orbitale $1s$ mais son énergie est différente puisque $n = 2$. Cette orbitale atomique est appelée **orbitale $2s$** (voir sa forme analytique en annexe).

b) $l = 1$ avec $m = -1$, $m = 0$ et $m = +1$. Il correspond à ce nouveau jeu de nombres quantiques n , l et m une nouvelle famille d'orbitales atomiques caractérisées par la même valeur de l , $l = 1$ mais avec des valeurs différentes de m . Ces orbitales atomiques définies par $l = 1$, ont la même forme analytique, on les appelle des **orbitales atomiques p** . Elles sont au nombre de trois puisque à la valeur $l = 1$, correspondent trois valeurs de m différentes : -1 , 0 et $+1$. Leur forme analytique est donnée en annexe.

Les trois valeurs de m définissent les orientations de l'axe de symétrie de ces orbitales. Ces trois orbitales sont appelées :

orbitale $2p_x$ dirigée selon l'axe des x ,

orbitale $2p_y$ dirigée selon l'axe des y ,

orbitale $2p_z$ dirigée selon l'axe des z .

Remarques :

a - Les trois orbitales $2p$ ainsi que l'orbitale $2s$ dépendent du même nombre quantique principal : $n = 2$. Ces deux types d'orbitales ont la même énergie, puisqu'elles ont la même valeur de n , on dit qu'elles sont **dégénérées** (cas des hydrogénoïdes).

b - Lorsque n augmente, le rayon moyen de l'orbitale augmente, c'est à dire que la distance moyenne du noyau de l'atome à l'électron que décrit cette orbitale augmente.

c - On peut construire d'autres fonctions ou orbitales atomiques en envisageant d'autres combinaisons des nombres quantiques : n , l et m .



Pour $n = 3$ par exemple, on peut avoir $l = 0$ et $l = 1$. Ces valeurs conduisent d'une part à des orbitales de type s et de type p avec des énergies différentes de celles des orbitales 2s et 2p. On peut avoir aussi : $l = 2$ avec $m = -2, -1, 0, +1, +2$ c'est à dire cinq orbitales nouvelles caractérisées par $l = 2$. On appelle ces orbitales atomiques des orbitales d. Leur forme analytique est donnée en annexe.

En résumé :

Nombres quantiques			orbitales
n (couche)	l (forme de l'orb.)	m (direction de l'orb.)	
1 (K)	0	0	1s (1 orb.)
2 (L)	0	0	2s (1orb.)
	1	-1 0 +1	2p (3 orb.) : x, y, z
3 (M)	0	0	3s (1 orb.)
	1	-1 0 +1	3p (3 orb.) : x, y, z
	2	-2 -1 0 +1 +2	3d (5 orb.) : xy, xz, yz, z^2 , x^2-y^2
etc ...			



2. Représentation des orbitales atomiques

Les orbitales atomiques étant des fonctions, leur représentation graphique découle de leur expression analytique. On trouve dans la littérature de nombreuses représentations des orbitales atomiques et on peut être surpris de constater, que selon les auteurs, les mêmes fonctions ne donnent pas les mêmes représentations ou encore, que des représentations à première vue identiques n'ont pas la même signification. Vous trouverez en annexe, la représentation des fonctions les plus usuelles s et p.

Dans ces représentations on utilise soit la fonction Ψ , soit la densité de probabilité $dP = |\Psi|^2 \cdot dv$, ce qui n'est pas la même chose.

orbitales s

Ce sont les plus commodes à représenter car leur forme analytique ne dépendant que de la variable r, ces fonctions (orbitales atomiques) sont de symétrie sphérique. Dans l'annexe 1 les figures **1-a** et **1-b** représentent les orbitales 1s et 2s en fonction de la seule variable r. L'orbitale 1s varie de façon continue alors que l'orbitale 2s s'annule et change de signe. On constate aussi que ces fonctions tendent vers zéro lorsque r tend vers l'infini.

Les figures **2-a** et **2-b** représentent la fonction densité de probabilité $|\Psi|^2 \cdot dv$. On constate que la fonction $|1s|^2 \cdot dv$ passe par un maximum pour $r = a_0$, rayon de l'atome de Bohr. La fonction $|2s|^2 \cdot dv$ présente deux maximums.

Remarque : il peut paraître surprenant que la fonction $|\Psi|^2 \cdot dv$ s'annule pour $r = 0$ alors que les fonctions 1s et 2s tendent vers l'infini pour $r = 0$ (Voir figures **2-a** et **2-b**) Cela tient simplement au fait que l'élément de volume dv s'exprime par la relation :

$$4\pi r^2 \cdot dr \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi$$

Sa valeur sera donc nulle pour $r = 0$, ce qui entraîne : $|1s|^2 \cdot dv = 0$ et $|2s|^2 \cdot dv = 0$ pour $r = 0$.

Autres représentations :

a- Si on fixe la valeur de r, $r = a_0$ pour l'orbitale 1s et $r = r_{\max}$ pour l'orbitale 2s, les deux fonctions probabilité $|1s|^2 \cdot dv$ et $|2s|^2 \cdot dv$ sont représentées par deux sphères de rayon a_0 et r_{\max} centrées sur le noyau : figures **3-a** et **3-b**.



$$\int_0^r \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} |\psi|^2 dv$$

b- Si on effectue la triple sommation $\int_0^r \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} |\psi|^2 dv$, lorsque Ψ est une fonction de type s par exemple on obtient, **pour une valeur donnée de r, la densité de probabilité dans une sphère** de rayon r. Cette densité, est représentée pour différentes valeurs de r par des cercles concentriques plus ou moins rapprochés (figures **4-a** et **4-b**) qui traduisent pour les fonctions 1s et 2s la variation de la densité de probabilité selon le rayon vecteur r.

c- A partir de l'expression ci-dessus, on peut aussi calculer, pour quelle valeur de r, le volume ainsi défini représente 90% de la densité de

$$\int_0^r \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} |\psi|^2 dv = 0,9.$$

probabilité de présence de l'électron en posant :

La sphère définie par la valeur de r ainsi calculée représente ce que l'on appelle le **contour de l'orbitale**. Les contours des orbitales 1s et 2s sont représentés par les figures **5-a** et **5-b**.

orbitales p

Leurs expressions analytiques montrent qu'elles dépendent de la variable r appelée **partie radiale**, mais aussi des variables θ et φ , appelées **partie angulaire**.

Si on fixe les variables de la partie angulaire, la variation de la fonction 2p, suivant la seule variable r est représentée par la figure **1-c**. Dans les mêmes conditions avec r comme seule variable, la fonction densité de probabilité $|2p|^2 \cdot dv$, (figure **2-c**) varie de manière analogue à 2p. Si maintenant, on fixe la valeur de r, la représentation de l'orbitale va dépendre de sa partie angulaire. Pour l'orbitale $2p_z$ par exemple, la dépendance angulaire varie comme $\cos \theta$ ($0 < \theta < 2\pi$) et la fonction $2p_z$ est représentée par deux sphères tangentes de même rayon (figure **3-c**) correspondant à la valeur r fixée.

Il est important de noter que la valeur de la fonction $2p_z$ s'annule dans le plan xOy appelé **plan nodal de l'orbitale** et change de signe quand on traverse le plan nodal. Le point de tangence des deux sphères représentatives de $2p_z$ est le noyau de l'atome, origine des coordonnées. L'axe de l'orbitale est dirigé selon l'axe Oz (orbitale $2p_z$). Les deux autres orbitales 2p auront une représentation analogue mais seront dirigées selon les axes Ox et Oy conformément à la valeur de leur nombre quantique m. Ces deux orbitales $2p_x$ et $2p_y$ sont nulles dans leurs plans nodaux et changent de signe quand on traverse leur plan nodal.



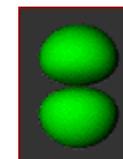
Comme pour les orbitales 2s, on peut calculer pour les orbitales 2p, la valeur de la fonction densité de probabilité $|2p|^2 \cdot dv$ pour différentes valeurs de r . On obtient ainsi une série d'ellipsoïdes non tangents analogues à des courbes de niveau (figure 4-c). Cette représentation montre pour chaque fonction $|2p|^2 \cdot dv$ l'existence d'un axe privilégié. La représentation du contour, qui caractérise le volume définissant 90% de la probabilité de présence de l'électron (figure 5-c) correspond à la représentation habituelle des orbitales 2p.

Les signes "plus" ou "moins" indiqués sur le tracé du contour de l'orbitale $2p_z$, n'existent pas puisque le carré de la fonction $|\Psi|^2$ est toujours positif. La présence de ces signes rappelle seulement que la fonction 2p change de signe quand on traverse le plan nodal.

Transitions électroniques et représentation des orbitales :

Maintenant que l'on connaît les différentes représentations de la forme des orbitales atomiques, on peut se demander ce qu'il se passe au niveau de ces orbitales lors d'une transition électronique (saut énergétique d'un électron entre 2 orbitales électroniques). Cette transition électronique se fait de manière extrêmement rapide et il a été montré qu'un phénomène oscillatoire intervenait.

Sur la petite animation, vous pouvez voir l'évolution des surfaces d'isodensité de probabilité de présence (représentées en 3 dimensions) lors d'une transition électronique $2p \rightarrow 1s$ dans un atome d'hydrogène.
Note : le nombre d'oscillations a été réduit pour les besoins de l'animation.



Information © : source : [Journal of Chemical Education](#).

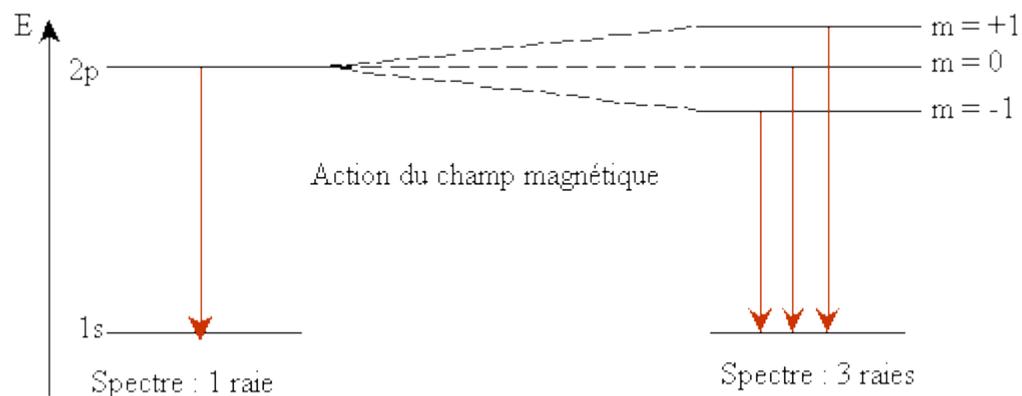
Pour en savoir plus, lisez [l'article original](#) de G. Henderson *et al.*

3. Validité du modèle quantique

Le modèle quantique de l'atome que nous venons de définir permet d'expliquer de nouveaux faits expérimentaux comme **l'effet Zeeman** par exemple. Ce phénomène est observé lorsqu'on enregistre le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ magnétique. La raie d'émission qui correspond à la transition $2p \rightarrow 1s$ présente alors trois composantes. Ce résultat s'explique par l'interaction entre le champ magnétique et les trois niveaux 2p dégénérés (niveaux de même énergie). Comme les trois orbitales atomiques 2p n'ont pas la même direction dans l'espace, elles vont interagir différemment en fonction de leur orientation par rapport au champ magnétique.



En présence du champ magnétique les valeurs de l'énergie prises par ces trois orbitales 2p seront différentes (levée de la dégénérescence). Vous pouvez constater sur le schéma ci-contre que la transition $2p \rightarrow 1s$ conduit à trois raies au lieu d'une seule.



La théorie quantique de l'atome permet d'expliquer ce nouveau fait expérimental. Ce modèle est donc plus complet que les modèles proposés antérieurement. Nous avons traité le système le plus simple : **l'atome d'hydrogène**. Pourra-t-on appliquer ce nouveau modèle aux autres atomes, c'est à dire représenter des systèmes plus complexes ? Nous allons voir que le modèle quantique devra être amélioré pour y parvenir.



Structure électronique des atomes - Les atomes à plusieurs électrons

1. Définition

Pour les atomes autres que les hydrogénoïdes, il est nécessaire de traiter l'équation du mouvement de plusieurs électrons. Pour un tel système **on ne sait pas résoudre exactement l'équation de Schrödinger**. En effet les électrons, particules chargées négativement, se repoussent mutuellement et le mouvement d'un électron ne pourra pas être traité indépendamment de celui des autres. Prenons le cas simple de l'atome d'hélium qui a deux électrons. Ce système est formé d'un noyau de charge $Z = +2$, autour duquel gravitent les deux électrons que nous appellerons 1 et 2. L'énergie de ce système s'écrit :

$$E_c = -\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla_{(1)}^2 + \nabla_{(2)}^2]$$

énergie cinétique des deux électrons 1 et 2

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

énergie potentielle du système avec r_1 distance électron 1 au noyau ; r_2 distance électron 2 au noyau ; r_{12} distance électron 1 à l'électron 2.

Pour résoudre un tel système, on ne peut que transformer l'équation exacte en une **équation approchée** en remplaçant le potentiel exact V par un

potentiel moyen V_m qui permet de tenir compte de l'interaction électron - électron $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$. Pour chaque électron, on aura une équation approchée de la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\Psi + (V_m - E)\Psi = 0$$



à partir de laquelle, on détermine une série de fonctions solutions Ψ_i correspondant aux valeurs E_i de l'énergie. Ces fonctions sont aussi appelées **orbitales atomiques** elles dépendent des trois nombres quantiques : n , l et m et on les appelle aussi : $1s$, $2s$, $2p$.

Leur forme analytique est par ailleurs voisine de celle des orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène.

Les valeurs de l'énergie : $E_1, E_2 \dots E_i$ associées à ces orbitales sont distinctes et appelées énergie des orbitales. **La valeur de cette énergie ne dépend plus seulement du nombre quantique principal n mais aussi de l .** Ceci traduit le fait qu'un électron occupant par exemple une orbitale $1s$ ($l = 0$) peut s'approcher davantage du noyau que l'électron $1s$ de l'atome d'hydrogène car il subit une répulsion de la part des autres électrons.

La fonction d'onde totale d'un atome à plusieurs électrons sera le produit des fonctions d'ondes occupées par les électrons : $\Psi_T = \Psi_{(1)} \cdot \Psi_{(2)} \dots \Psi_{(i)}$

L'énergie électronique totale de l'atome sera égale à : $E_T = \sum E_i$

Les trois nombres quantiques n , l et m définissent les fonctions d'onde associées aux électrons dans un atome. Le carré de cette fonction d'onde caractérise la répartition spatiale des électrons ou plus exactement leur probabilité de présence. Ce modèle quantique est une meilleure représentation de la structure électronique de l'atome et permet de rendre compte convenablement de la spectroscopie atomique et d'expliquer l'effet Zeeman.

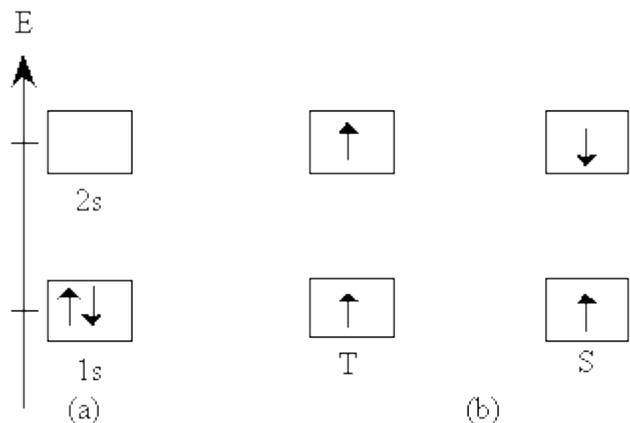
2. Le nombre quantique de spin

En 1922 les expériences de Stern et Gerlach font apparaître une première lacune du modèle quantique : l'action d'un **champ magnétique hétérogène** sur un faisceau d'atomes d'argent entraîne la **division de ce faisceau en deux parties**. Ce résultat inattendu ne peut s'expliquer que si l'on associe à l'électron un quatrième nombre quantique **s** (ou parfois noté m_s) appelé nombre quantique de spin qui ne peut prendre que deux valeurs : $-1/2$ et $+1/2$.



3. Les cases quantiques

Symboliquement, on représente l'état d'un électron, c'est à dire **son niveau d'énergie, le type d'orbitale qu'il occupe et la valeur de son spin**, c'est à dire l'ensemble (n, l, m et s) par une case quantique. Pour l'atome d'Hélium, nous avons représenté ci dessous



(a) La structure électronique de l'atome d'hélium dans son **état fondamental** (état de plus basse énergie) en plaçant les deux électrons de cet atome dans l'orbitale 1s de plus basse énergie. Ces deux électrons ont, conformément à la **règle de Pauli** (voir ci-dessous) des états de spin opposés $+1/2$ et $-1/2$ que l'on représente par les deux petites flèches de direction opposées. **On dit que ces deux électrons sont appariés.**

(b) La structure de l'atome d'hélium dans un **état excité**. Chaque électron peut alors occuper deux orbitales différentes avec **des spin identiques (état triplet)** ou opposés (**état singulet**). Dans ces situations, on dit que les électrons sont **célibataires**.

4. Configuration électronique des atomes

Pour décrire un atome, on dispose de son numéro atomique Z qui caractérise la charge du noyau et son nombre total d'électrons. Pour obtenir la répartition des électrons dans les différentes orbitales **pour l'état fondamental de l'atome**, il va être nécessaire de procéder selon les règles de remplissage suivantes :

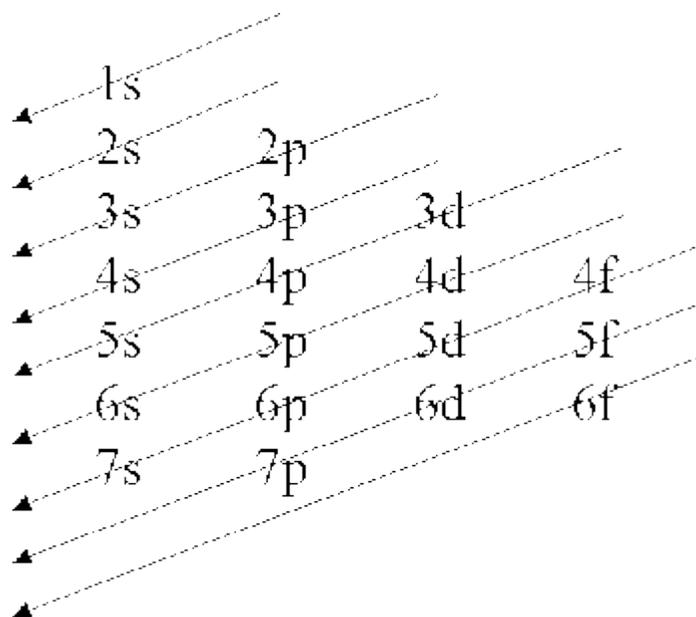


a) Principe de stabilité (ou règle de Klechkowski ou ordre de remplissage)

Les électrons occupent dans **l'état fondamental** les niveaux d'énergie E_i de manière à donner à l'atome une énergie totale minimale c'est à dire la configuration électronique la plus stable. Pour cela, **le remplissage des orbitales par les électrons va s'effectuer par valeurs croissantes** de : $n + l$. Lorsque $n + l$ est le même pour deux orbitales, celle qui a la plus petite valeur de n est remplie la première.

Cette règle traduit le fait que les orbitales se remplissent dans l'ordre suivant :

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



NB : moyen mnémotechnique :

b) Principe de Pauli

Nous avons déjà fait allusion à cette règle : dans un atome **deux électrons ne peuvent jamais exister dans le même état quantique** c'est à dire



avoir leurs quatre nombres quantiques : n , l , m et s identiques. Cela conduit à affecter au maximum deux électrons de spins apposés par orbitale. Voir ci-dessus la structure électronique de l'atome d'hélium dans son état fondamental.

c) Règle de Hund

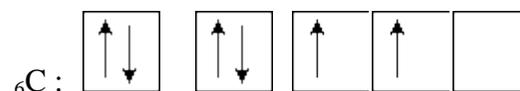
Lorsque plusieurs orbitales atomiques sont dégénérées (même valeur de E_i), les électrons occupent d'abord le maximum d'orbitales possibles et ils prennent des spins identiques.

Attention : Toutes ces règles sont valables pour obtenir la description électronique d'un atome **à l'état fondamental**.

- Si le principe de stabilité n'est pas respecté, on obtient un état excité;
- Si la règle de Hund n'est pas respectée, on obtient aussi un état excité;
- Le principe de Pauli ne peut jamais être contourné : c'est la condition *sine qua non* pour qu'un état électronique soit possible.

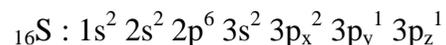
Applications

La configuration électronique de l'atome de carbone: $Z = 6$ dans son état fondamental s'écrit : ${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ou encore en matérialisant les orbitales atomiques à l'aide des cases quantiques.

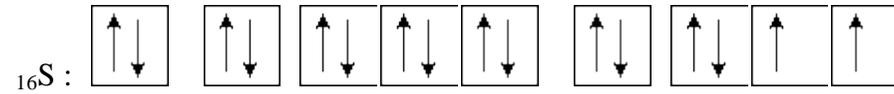


Vous pouvez constater sur cet exemple que les règles de remplissage des orbitales atomiques sont respectées.

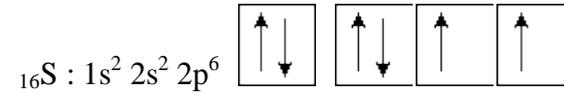
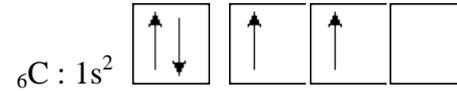
Ecrivons maintenant la configuration électronique de l'atome de soufre ($Z = 16$), dans son état fondamental :



L'utilisation des cases quantiques conduit à :



Remarque : dans la pratique on n'utilisera la représentation à l'aide des cases quantiques que pour les orbitales de plus haute énergie c'est à dire caractérisées par la plus grande valeur de n . Pour les exemples ci-dessus on écrira :



Les orbitales ainsi matérialisées par les cases quantiques sont appelées les **orbitales de valence**. Nous verrons que ce sont celles qui sont concernées dans les liaisons entre atomes, dans les molécules.



Structure électronique des atomes - La règle de Slater

1. Règle de Slater

Nous avons vu, qu'à partir d'un système à deux électrons (atome d'hélium), la résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger n'était plus possible. Dans le cas de plusieurs électrons, la forme analytique du potentiel moyen V_m est complexe, ce qui conduit à des calculs nécessitant l'utilisation d'ordinateurs. La **règle de Slater** permet d'avoir une estimation simple mais approchée de l'énergie des orbitales et par là de l'énergie électronique totale de l'atome étudié. Par analogie avec l'expression de l'énergie des orbitales de l'atome d'hydrogène, on peut écrire selon Slater :

$$E_i = - \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n_i^2} \times 13,62 \text{ eV}$$

n_i : nombre quantique principal définissant l'orbitale i considérée

$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma(l)$, où Z est la charge du noyau considéré (numéro atomique) et $\sigma(l)$ est une constante qui dépend de la valeur de l , nombre quantique secondaire.

La constante $\sigma(l)$ est appelée **constante d'écran**. Elle traduit d'une part les interactions entre électrons de la même orbitale et d'autre part entre électrons d'orbitales de même énergie ou d'énergie différente. Le paramètre $\sigma(l)$ est un **paramètre ajustable** qui pour les atomes dont la valeur de Z n'est pas trop grande, donne une valeur acceptable de l'énergie E_i .

Détermination de la constante d'écran

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

- 0, pour les électrons d'énergie supérieure à celle de l'électron considéré.
- 0,35 en général pour tous les électrons du groupe d'orbitales ayant la même valeur de n .
- 0,85 pour les électrons s ou p et 1 pour les autres électrons d , f.. pour le niveau $(n - 1)$.



- 1 pour tous les électrons des niveaux (n - 2) et inférieurs.

Ceci est repris dans le tableau suivant :

Tableau des constantes d'écran d'un électron i sur un électron j :

j ↓ i →	1s	2s ou 2p	3s ou 3p	3d	4s ou 4p	4d
1s	0,3	0	0	0	0	0
2s ou 2p	0,85	0,35	0	0	0	0
3s ou 3p	1	0,85	0,35	0	0	0
3d	1	1	1	0,35	0	0
4s ou 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	0
4d	1	1	1	1	1	0,35

NB : On voit que, avec l'approximation de Slater, on considère que les électrons s et p d'un même niveau ont la même énergie (puisque'ils subissent les mêmes constantes d'écran). Ceci, comme on l'a vu auparavant n'est pas vrai dans des modèles plus élaborés.

Application :

Calculons l'énergie d'ionisation $E^{(i)}$ de l'atome de carbone C. La réaction d'ionisation de cet atome se traduit par la relation :



L'énergie d'ionisation est par définition, l'énergie qu'il faut fournir à cet atome de carbone pour lui arracher un électron. Il est logique de penser, compte tenu de la quantification des niveaux d'énergie, que l'on va arracher l'électron le moins fortement lié au noyau, à savoir un électron qui est caractérisé par la valeur de n la plus élevée (énergie minimale). La structure électronique de l'atome de carbone est : ${}_6C : 1s^2 2s^2 2p^2$



L'électron qui va être arraché appartient au niveau $n = 2$; c'est l'électron 2p qui a le niveau énergétique le plus haut : la structure électronique de l'ion C^+ sera donc : ${}_6C^+ : 1s^2 2s^2 2p^1$

L'énergie électronique totale E_T d'un atome est donnée par la relation : $E_T = \sum E_i$:

soit pour le carbone $E_T(C) = 2 E_{(1s)} + 4 E_{(2s, 2p)}$ avec :

$$E_{(2s, 2p)} = - (1/2)^2 \times [6 - 3 \times 0,35 - 2 \times 0,85]^2 \times 13,62 = -35,97 \text{ eV}$$

$$E_{(1s)} = - (1/2)^2 \times [6 - 1 \times 0,35]^2 \times 13,62 = -434,78 \text{ eV}$$

$$\text{D'où } E_T(C) = (2 \times -434,78) + (4 \times -35,97) = -1013,44 \text{ eV}$$

L'énergie totale de l'ion C^+ est égale à : $E_T(C^+) = 2 E_{(1s)} + 3 E'_{(2s, 2p)}$

$$E'_{(2s, 2p)} = - (1/2)^2 \times [6 - 2 \times 0,35 - 2 \times 0,85]^2 \times 13,62 = -44,13 \text{ eV}$$

Le terme $E(1s)$ est identique à celui de l'atome de carbone car les électrons 1s ne subissent pas l'effet d'écran des électrons 2s et 2p qui sont moins stables et donc plus éloignés du noyau.

$$\text{D'où } E_T(C^+) = (2 \times -434,78) + (3 \times -44,13) = -1001,95 \text{ eV}$$

Conformément à sa définition, l'énergie d'ionisation $E^{(i)}$ est égale à :

$$E^{(i)} = E_T(C^+) - E_T(C)$$

soit $E^{(i)} = -1001,95 - (-1013,44) = 11,49 \text{ eV}$

Cette énergie est positive, car c'est de l'énergie fournie au système; cette valeur calculée est en bon accord avec l'expérience : $E^{(i)}_{\text{exp}} = 11,2 \text{ eV}$



Remarque :

- L'accord entre la valeur calculée et la valeur expérimentale n'est pas aussi satisfaisant au fur et à mesure que la valeur de Z augmente. Ce résultat ne doit pas nous surprendre car lorsque Z augmente les interactions entre électrons deviennent de plus en plus nombreuses et ne peuvent être traduites par un seul paramètre.



La classification périodique des éléments - Description

1. Rappel des règles de remplissage des orbitales atomiques.

Avant d'aborder ce chapitre vous devez être capable d'écrire correctement la structure électronique des atomes. Si vous avez encore des difficultés, retournez aux cours précédents pour relire le paragraphe relatif aux règles de remplissage des orbitales atomiques par les électrons : **$n + l$ croissant, règles de Pauli et de Hund.**

Ce chapitre, qui concerne encore les atomes, est une étape de transition entre le monde microscopique que nous représentons à l'aide de modèles et le monde macroscopique qui constitue notre univers.

Le modèle quantique que nous avons choisi, fait apparaître des relations très claires entre la structure électronique des atomes et leurs propriétés chimiques c'est à dire le niveau macroscopique. A partir de la configuration électronique des atomes dans leur état fondamental, on peut reconstruire la **Table de Classification Périodique** qui avait été établie en 1869 par Mendéléev, à partir de **critères chimiques**.

Un exemplaire de cette table, appelée Tableau Périodique des Eléments, est donné en annexe.

2. Configuration électronique et Tableau Périodique.

Nous allons montrer que la configuration électronique des atomes dans **l'état fondamental** permet de reconstruire la **Table de Classification Périodique**, c'est à dire la répartition en lignes (ou périodes) et colonnes (ou groupes) des éléments.

L'atome d'hydrogène (1ère ligne, 1ère colonne) possède un électron qui occupe l'orbitale $1s$.

L'atome d'hélium avec deux électrons ($Z = 2$) a pour configuration $1s^2$ et occupe la 2ème colonne de la 1ère ligne.



Pour l'atome de lithium ($Z = 3$) on place le troisième électron dans l'orbitale $2s$. Sa configuration est : $1s^2, 2s^1$ et cet élément occupe la 2ème ligne et la 1ère colonne de la Table.

Vous constatez que l'on **passé à la ligne suivante lorsque n augmente de une unité**. Ainsi tous **les éléments d'une même ligne ont la même valeur de n** (nombre quantique principal).

Le carbone que nous avons déjà rencontré a pour configuration : $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Il se situe sur la même ligne que l'atome de lithium mais dans la 14ème colonne.

Le néon ($Z = 10$) qui a pour structure $1s^2, 2s^2, 2p^6$ termine la 2ème ligne du Tableau Périodique.

A partir de l'atome de sodium ($Z = 11$), on utilise le niveau $n = 3$ (3ème ligne) sans remplir toutes les orbitales possibles. Pour $n = 3$ on peut avoir $l = 2$ qui définit les orbitales **d**. La 3ème ligne du Tableau Périodique ne contient que huit éléments depuis le sodium ($Z = 11$) jusqu'à l'argon ($Z = 18$) car les orbitales d ne sont pas utilisées.

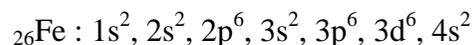
Pour $Z = 19$ et 20 , les électrons des atomes des éléments potassium et calcium occupent l'orbitale $4s$ ce qui correspond au passage à la 4ème ligne.

Remarque :

On peut se demander pourquoi les électrons occupent l'orbitale $4s$ avant l'orbitale $3d$ **d'énergie inférieure**. La raison est que l'atome a une énergie totale plus basse lorsque l'électron occupe l'orbitale $4s$ plutôt que $3d$. Comme nous l'avons déjà dit, l'orbitale $4s$ est plus pénétrante que l'orbitale $3d$.

Cela a pour effet de **réduire le terme de répulsion entre électrons** et **d'abaisser l'énergie totale** de l'atome.

Pour $Z = 21$, les orbitales $3d$ commencent à se remplir et la structure électronique de l'élément fer s'écrit :



Pour $Z = 30$ (élément zinc), les orbitales $3d$ sont toutes occupées et à partir de l'élément gallium ($Z = 31$) on utilisera les orbitales $4p$. Les éléments dont les valeurs de Z sont comprises entre $Z = 21$ et $Z = 30$ constituent une famille d'éléments appelés **éléments de transition**. Ils correspondent au remplissage des 5 orbitales $3d$. On retrouve pour $n = 5$ une autre famille d'éléments de transition (5ème ligne) qui correspondent au remplissage des orbitales $4d$.



De la même façon, à partir de $Z = 56$, le remplissage des orbitales 4f ($l = 3$) conduit aux 14 éléments de la famille des **Lanthanides** tandis que le remplissage des orbitales 5f donne les **Actinides**.

Remarque :

On a dit que tous les éléments d'une même ligne ont la même valeur de n . Cependant, il faut bien remarquer que le dernier niveau rempli ne correspond pas toujours au numéro de la ligne.

Ex : pour ${}_{26}\text{Fe}$ qui se trouve sur la 4^{ème} ligne, le dernier niveau rempli était un niveau 3d. Par contre le nombre quantique de l'élément est bien 4 puisque le fer a un niveau 4s occupé.

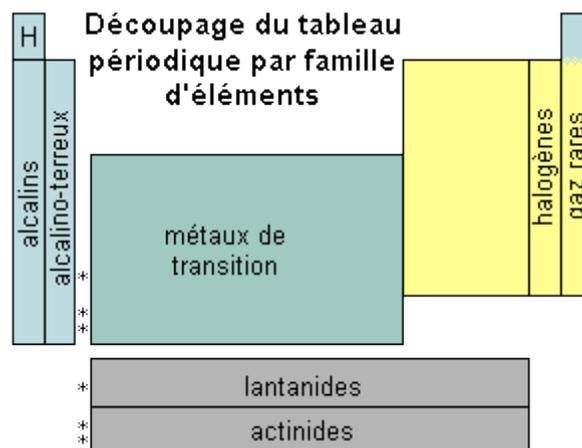
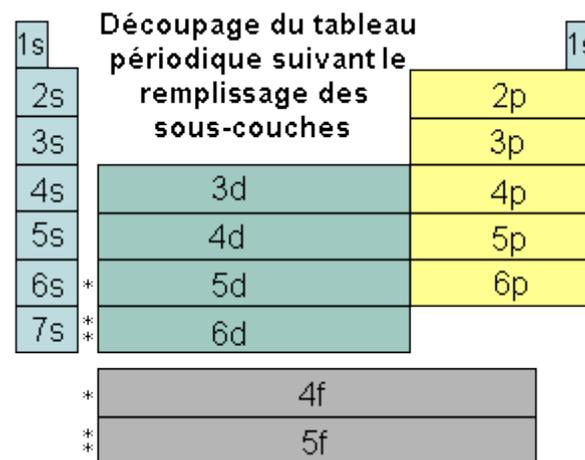
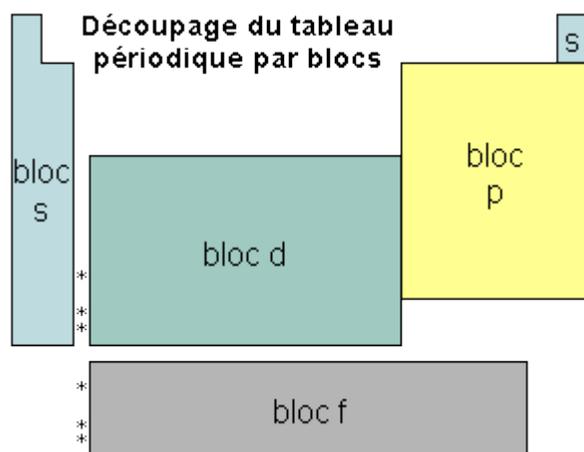
La structure électronique s'écrit toujours dans l'ordre des n , et non pas dans l'ordre de remplissage (on écrit $\dots 3d^6, 4s^2$ et non pas $\dots 4s^2, 3d^6$).

3. Description du Tableau Périodique.

Pour résumer, rappelons que :

- La classification Périodique des Eléments constitue un tableau à double entrée par ordre de Z croissant.
- Les isotopes (même valeur de Z) auront tous la même position dans ce tableau.
- Chaque ligne horizontale occupée par les éléments ayant la même valeur de n est appelée **période**, la Table contient 7 périodes.
- On retrouve dans chaque colonne les éléments ayant une structure électronique analogue (à une période près). Les éléments de la 1ère colonne (Li, Na, K) caractérisés par une structure électronique externe ns^1 constituent la famille des **alcalins**. La 2ème colonne (Be, Mg ...) de structure électronique externe ns^2 contient les **alcalino terreux**. Signalons encore la colonne des **halogènes** (F, Cl ...etc) de structure électronique externe (ns^2, np^5) ainsi que la colonne **des gaz rares** (He, Ne ...etc) de structure électronique externe (ns^2, np^6).
- On définit des **blocs** dans le Tableau Périodique. Au centre du Tableau apparaît le **bloc d** qui est formé par les deux séries des éléments de transition. A droite du Tableau Périodique on trouve le **bloc p**, à gauche le **bloc s** selon que la dernière orbitale atomique occupée est de type p ou s. Les halogènes se trouvent dans le bloc p et les alcalins dans le bloc s.

Voici diverses représentations du tableau périodique suivant ce qui a été dit précédemment :





4. Les électrons de valence.

Ce sont par définition les électrons caractérisés par la plus grande valeur de n (couche externe). On retrouve dans chaque colonne du Tableau Périodique les éléments ayant le même nombre d'électrons de valence.

Ces électrons ont des énergies comparables puisqu'ils ont la **même valeur de n** et auront aussi **la plus faible énergie** de liaison avec le noyau

puisque'ils sont caractérisés par la plus grande valeur de n . Rappelez-vous que $E_i = - \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n_i^2} \times 13,6 \text{ eV}$.

Les propriétés chimiques des éléments dépendent des électrons de valence car ce sont ces électrons qui sont mis en jeu au cours des réactions chimiques : formation et rupture de liaisons. **Les éléments d'une même colonne ainsi que leurs dérivés auront donc des propriétés chimiques voisines .**



La classification périodique des éléments - Propriétés physicochimiques

1. Le potentiel d'ionisation

Définition : l'énergie de **première ionisation** d'un atome X, est encore appelée **potentiel d'ionisation** de cet atome. Nous avons déjà rencontré cette grandeur qui est, par définition, la variation d'énergie standard à 0° K et à l'état gazeux, correspondant à la réaction :



L'expérience de Franz et Hertz (Voir la référence 2 dans la bibliographie) permet de mesurer à l'état gazeux, le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène, ainsi que celui d'autres atomes (tableau 2).

Le **modèle de Slater** permet de calculer, pour un atome à plusieurs électrons, l'énergie des orbitales atomiques, son énergie totale et à partir de là son potentiel d'ionisation. Nous avons fait ce calcul pour l'atome de carbone.

Cette énergie est **positive** car c'est la quantité d'énergie minimale E^i qu'il faut fournir à un atome pour lui arracher un électron. **On exprime cette énergie en électrons-volts.**

Tableau 2 : potentiels d'ionisation (en eV)

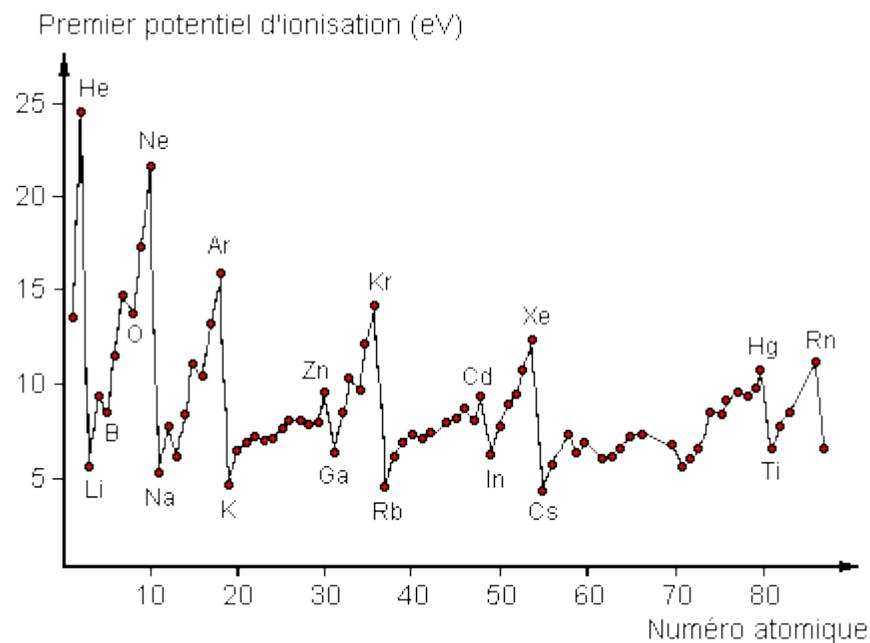
H	Elément							He
13,5	1 ^{er} potentiel							24,5
	2 ^e potentiel							54,1
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
5,4	9,3		8,3	11,2	14,5	13,6	17,5	21,5
75,3	18,1		25,0	24,3	29,4	34,8	34,7	40,7
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar



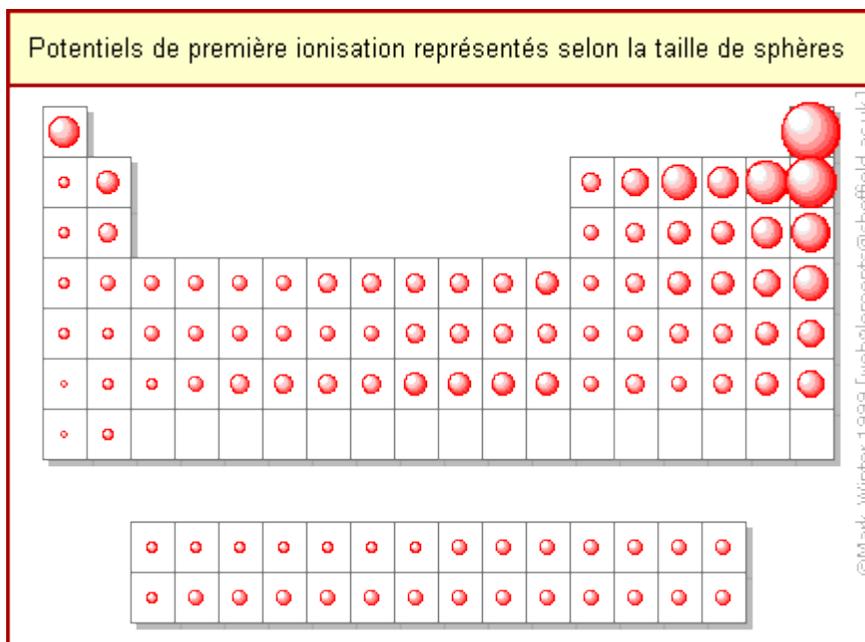
5,1 46,6	7,7 15,0											6,0 18,8	8,2 16,3	11,0 19,7	10,4 24,4	13,0 23,8	15,8 27,6
K 4,3 31,8	Ca 6,1 11,9	Sc 6,6 -	Ti 6,9 -	V 6,7 -	Cr 6,8 -	Mn 7,4 -	Fe 7,9 16,2	Co 7,9 18,2	Ni 7,7 18,2	Cu 7,7 -	Zn 9,4 -	Ga 6,0 -	Ge 7,9 -	As 9,8 -	Se 9,8 -	Br 11,9 21,7	Kr 14,0 24,6
Rb 4,2 27,5																I 10,5 19,1	Xe 12,1 21,3

De manière analogue, on définit pour un atome les potentiels de 2^{ème}, 3^{ème}, ... ionisation correspondant à l'arrachement du 2^{ème} électron ($X^+ \rightarrow X^{2+} + e^-$), du 3^{ème} électrons ($X^{2+} \rightarrow X^{3+} + e^-$), ... (voir tableau 2).

Regardons maintenant comment varie le potentiel d'ionisation (E^i) d'un atome en fonction de son numéro atomique Z. Cette variation est donnée par le graphique suivant:

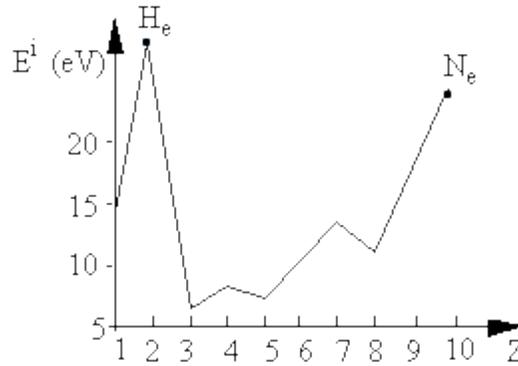


On constate sur ce graphique que le potentiel d'ionisation varie de façon périodique. Pour une période donnée (ligne du Tableau Périodique) le potentiel d'ionisation augmente de la 1^{ère} colonne (alcalins) à la dernière colonne (gaz rares). Cette augmentation dans une même ligne traduit l'accroissement de la charge du noyau avec Z : **l'attraction du noyau augmente.**



Informations © : source : [WebElements](http://www.webelements.com)

Pour une même période on peut observer des particularités que l'on peut justifier à partir de la configuration électronique obtenue en appliquant les règles de remplissage des orbitales atomiques. Considérons les variations des potentiels d'ionisation des éléments de la 1^{ère} ligne ($n = 1$) et de la 2^{ème} ligne ($n = 2$) du Tableau Périodique (Figure suivante).



Pour les atomes de la 1^{ère} ligne du Tableau Périodique le potentiel d'ionisation E^i augmente avec le numéro atomique Z . Quand on change de ligne, on arrive au lithium ($Z = 3$), et on constate une nette diminution de E^i (voir courbe). Cette variation correspond à l'occupation par le 3^{ème} électron du lithium de l'orbitale atomique 2s dont l'énergie est supérieure à celle de l'orbitale 1s. Rappelez vous que :

$$E^i = - \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2} \times 13,6 \text{ eV.}$$

Ainsi, bien que la charge du noyau de l'atome de lithium soit égale à trois fois la charge du noyau de l'atome d'hydrogène, l'électron 2s de l'atome de lithium est moins fortement lié au noyau que l'électron 1s de l'atome d'hydrogène. En effet les deux électrons 1s du lithium exercent un effet d'écran important sur l'électron 2s. On a :

$$\sigma = 1,7 \text{ soit } Z_{\text{eff}} = 3 - 1,7 = 1,3.$$

Pour l'électron 2s la charge attractive du noyau de lithium est réduite à 1,3 fois la charge élémentaire.

Sur la courbe : $E^i = f(Z)$ on peut aussi observer une discontinuité de l'augmentation du potentiel d'ionisation de l'atome de bore ($Z = 5$). La structure électronique de cet élément montre que le cinquième électron va commencer à occuper les orbitales atomiques 2p. Les orbitales 2p dans les systèmes à plusieurs électrons sont moins stables que les orbitales 2s (voir Règles de Remplissage).

Ceci explique la diminution du potentiel d'ionisation de l'atome de bore. Le potentiel d'ionisation E^i augmente ensuite normalement avec Z jusqu'à l'atome d'azote ($Z = 7$).



A partir de l'atome d'oxygène, on constate à nouveau une diminution du potentiel d'ionisation E^i . Cette variation **illustre la règle de Hund**. Les 3 électrons 2p de l'atome d'azote occupent chacun une orbitale 2p. Ceci leur permet d'être le plus éloigné possible les uns des autres, donc de minimiser leur énergie de répulsion : **Règle de Hund**. Pour l'atome d'oxygène l'électron supplémentaire va résider dans une orbitale 2p, associé (avec un spin opposé) à un autre électron. La répulsion entre ces deux charges identiques occupant la même zone de l'espace va donc diminuer l'effet stabilisant du noyau ce qui conduit à une diminution du potentiel d'ionisation de cet atome.

Enfin de l'atome de fluor au néon le potentiel d'ionisation E^i augmente régulièrement avec un maximum pour l'atome de néon dont la structure de valence complète (ns^2, np^6) est particulièrement stable.

Ceci explique d'ailleurs que les éléments de cette colonne, appelés les **gaz inertes (gaz rares)**, sont des composés inertes chimiquement. Ce sont les seuls gaz qui existent à l'état atomique.

Pour l'élément sodium ($Z = 11$), on observe comme pour le lithium, une forte diminution de E^i . Tous les éléments comme le lithium et le sodium ont cette même caractéristique. Leur faible potentiel d'ionisation leur permet de donner facilement les cations correspondants : Li^+ , Na^+ ...etc. en perdant leur électron de valence.

2. L'électroaffinité

Cette propriété des atomes est aussi appelée : **énergie de fixation électronique**. Cette énergie est par définition la variation d'énergie standard à $0^\circ K$ à l'état gazeux associée à la réaction :

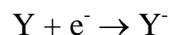


Tableau 3 : électroaffinité (en kJ.mol⁻¹)

H 72,4								He 0,0
Li 59,8	Be 0,0	...	B 27,0	C 121,6	N 0,0	O 140,9	F 328,0	Ne 0,0
Na 53,1	Mg 0,0	...	Al 42,5	Si 134,1	P 72,4	S 200,7	Cl 349,3	Ar 0,0

Ces énergies correspondent le plus souvent à des **processus exothermiques**. Elles sont plus difficiles à mesurer que les énergies d'ionisation et sont en général déduites indirectement à partir de mesures spectroscopiques ou thermodynamiques. Nous donnons, (tableau 3 ci-dessus), quelques valeurs de cette énergie E^a exprimées en kJ.mol⁻¹.

On constate que l'évolution de l'électroaffinité dans le Tableau Périodique ne s'explique pas de façon simple. Pour certains atomes comme Be, Mg ou N on a une valeur nulle ce qui semble indiquer que ces atomes ne peuvent fixer un électron. **Dans une même période du tableau on observe tout de même une augmentation de l'électroaffinité lorsque Z augmente.**

L'existence des irrégularités ou des valeurs nulles observées montre que plusieurs facteurs interviennent dans la valeur de l'électroaffinité : le gain d'énergie qui résulte de l'addition d'un électron supplémentaire dans une orbitale atomique peut être compensé plus ou moins par l'augmentation des répulsions électroniques résultant de l'addition de cet électron supplémentaire à l'atome neutre.

3. Les échelles d'électronégativité

Le potentiel d'ionisation ou l'énergie de fixation électronique (électroaffinité) sont des grandeurs bien définies. L'électronégativité au contraire, ne découle pas d'une grandeur physique que l'on mesure directement.



L'électronégativité est une grandeur relative, qui dépend de la façon dont elle est définie tout comme une échelle de température. Cette notion, introduite par les chimistes, s'applique aux atomes non isolés. Elle traduit dans les **molécules**, qui sont des assemblages d'atomes, **la plus ou moins grande aptitude d'un atome à attirer les électrons de la liaison chimique qui le lie à un autre atome**. (Vous verrez dans le chapitre 4 le concept de liaison chimique).

L'électronégativité est une grandeur relative et il existe différentes échelles d'électronégativité :

- échelle d'Allred et Rochow.
- échelle de Pauling qui est la plus utilisée.
- échelle de Mulliken.

Bien que construites de manières différentes, ces échelles conduisent à des valeurs numériquement voisines à condition de prendre une valeur de référence identique.

Le Tableau 4 donne les valeurs des électronégativités selon les échelles d'Allred et Rochow (1^{ère} ligne) et de Pauling (2^{ème} ligne). Ces valeurs sont assez **proches car elles attribuent la même valeur** à l'atome de référence : **l'atome d'hydrogène**.

Ces grandeurs ont **des dimensions différentes mais elles sont données sans unités**.

Tableau 4 : électronégativités de Rochow (1^{ère} ligne) et Pauling (2^{ème} ligne)

H 2,20										
Li 0,97 0,98	Be 1,47 1,57					B 2,01 2,04	C 2,50 2,55	N 3,07 3,04	O 3,50 3,44	F 4,10 3,98
Na	Mg					Al	Si	P	S	Cl



1,01	1,23											1,47	1,74	2,06	2,44	2,83
0,93	1,21											1,67	1,90	2,19	2,58	3,16
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,91	1,04	1,2	1,32	1,45	1,56	1,60	1,64	1,70	1,75	1,75	1,66	1,82	2,02	2,20	2,48	2,74
0,82	1,00	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,90	1,65	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96

a) Echelle d'Allred et Rochow

La définition de cette échelle d'électronégativité (Tableau 4 - 1ère ligne), introduit pour chaque atome deux grandeurs caractéristiques.

- La première grandeur est la charge réelle effective Z_{eff}^t calculée ici en **tenant compte de tous les électrons** (Revoir dans les parties de cours précédentes le calcul de la charge effective Z_{eff}).

- La deuxième grandeur est le **rayon de covalence de l'atome**. On appelle **rayon de covalence** d'un atome A la demi-longueur de la liaison dans la molécule A—A. Les valeurs des rayons de covalence des atomes seront données et commentées ultérieurement dans ce chapitre au §3.

L'électronégativité (notée χ) est donnée par la relation :

$$\chi = 3590 \times \frac{Z_{\text{eff}}^t}{r^2} + 0,744 \quad \text{avec}$$

r, rayon de covalence de l'atome exprimé en picomètres ($1\text{pm} = 10^{-12}\text{ m}$).

Z_{eff}^t , charge effective de l'atome, calculée en tenant compte de tous les électrons.



b) Echelle de Pauling

Cette échelle est construite sur le concept d'énergie de liaison chimique, c'est à dire, l'énergie que l'on doit fournir pour rompre une liaison entre deux atomes. Pauling a constaté que l'énergie de la liaison E_{AB} entre deux atomes différents A et B est généralement supérieure à la moyenne arithmétique des énergies de liaison E_{AA} et E_{BB} entre atomes identiques. Soit :

$$\Delta = E_{AB} - [E_{AA} + E_{BB}]$$

Si on appelle χ_A et χ_B les électronégativités des deux atomes A et B, Pauling a proposé la relation suivante:

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta} / 96,5 \quad \text{avec } \Delta \text{ calculé en } \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

et en fixant arbitrairement comme valeur de référence la valeur $\chi_H = 2,2$ pour l'atome d'hydrogène.

A partir des énergies de liaison, Pauling a ainsi construit de proche en proche le tableau des valeurs des électronégativités des atomes (tableau 4 - 2ème ligne).

NB : en prenant $\chi_H = 2,1$ on obtient des valeurs légèrement différentes, mais l'ordre des éléments sur l'échelle d'électronégativité reste inchangée (voir le tableau des électronégativités selon Pauling fourni en annexe).

Exemple : calculons l'électronégativité de l'atome de fluor dans l'échelle d'Allred et Rochow. On a :

- rayon de covalence de l'atome de fluor : $0,071 \cdot 10^{-9}$ m.

- valeur de la charge effective calculée en tenant compte de tous les électrons de l'atome de fluor ($Z = 9$) et des constantes d'écran (définies précédemment).

$$Z_{\text{eff}}^I = 9 - (2 \times 0,85) - (7 \times 0,35) = 4,85$$

Pour l'atome de fluor on obtient :



$$\chi_F = \frac{3590 \times 4,85}{71^2} + 0,744 \quad \text{et donc} \quad \square \square \chi_F = 4,20$$

La valeur donnée par le Tableau 4 est égale à 4,10. L'écart entre les deux valeurs provient vraisemblablement de la valeur choisie pour le rayon de covalence. En effet d'autres auteurs donnent pour l'atome de fluor un rayon de covalence égal à 72 pm, valeur qui conduit à $\chi_F = 4,10$.

c) Echelle de Mulliken

Cette échelle est assez peu utilisée bien que sa définition soit plus simple que celle des deux échelles précédentes. La relation de Mulliken s'écrit :

$$\chi_A = K (E_A^i - E_A^a) \quad \text{avec}$$

E_A^i , énergie de première ionisation de l'atome A.

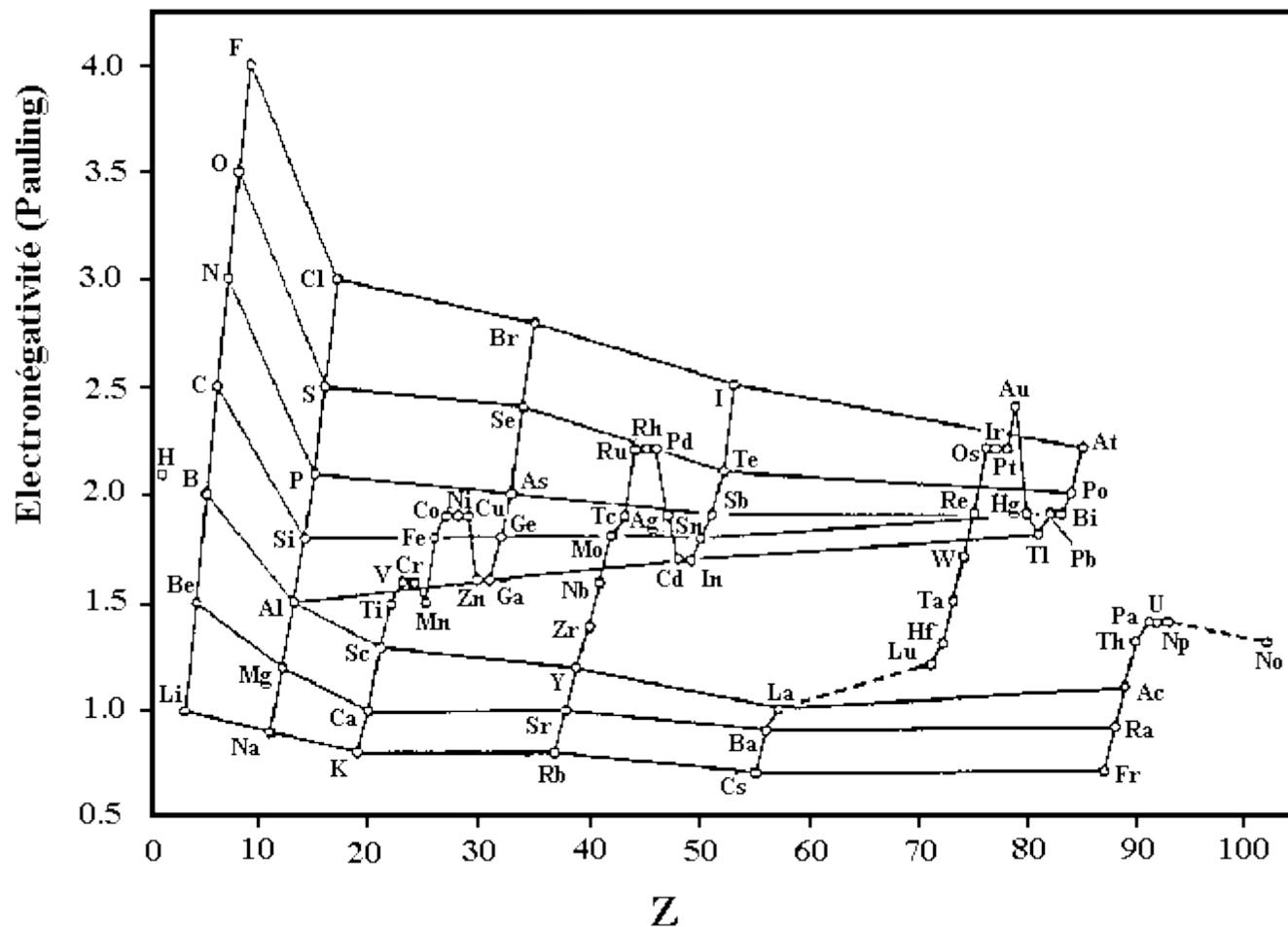
E_A^a , énergie de fixation électronique de l'atome A.

K, une constante arbitraire qui dépend du choix de χ_H , valeur de référence.

4. Tableau Périodique et Electronégativité.

La variation de l'électronégativité des atomes (Echelle de Pauling), en fonction de Z est donnée dans le Tableau 5.

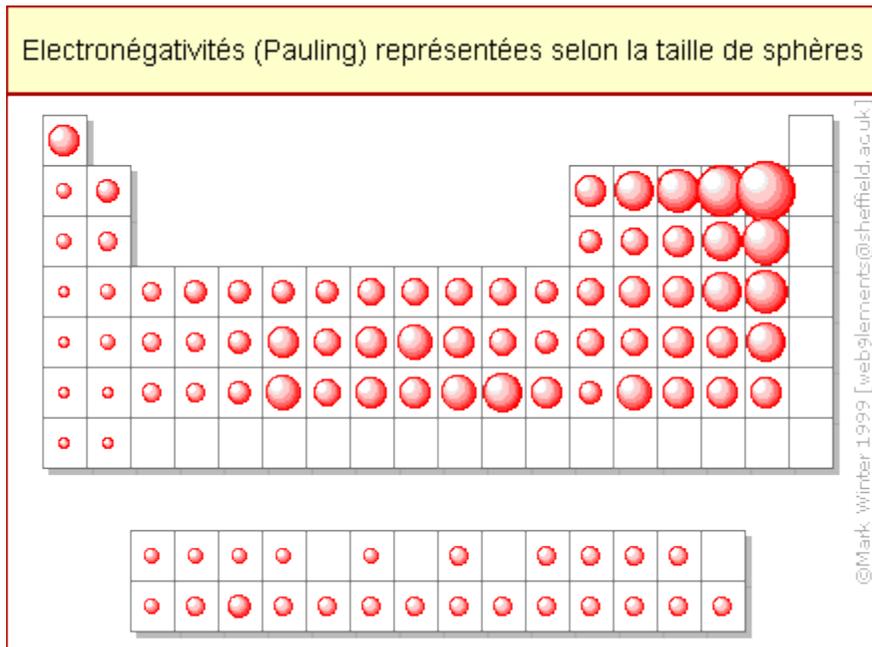
Tableau 5 : électronégativité en fonction de Z



On retrouve la même périodicité que pour les potentiels d'ionisation (tableau 2). Dans chaque période, l'électronégativité augmente régulièrement avec Z. Elle passe de 1,0 pour le lithium (Z = 3) à 4,0 pour le fluor (Z = 9). Il en est de même pour la période caractérisée par n = 3.



On constate donc que **l'électronégativité augmente quand on se déplace de gauche à droite dans une ligne** du Tableau Périodique. Par ailleurs **l'électronégativité diminue de haut en bas dans une même colonne** du Tableau Périodique.



Informations © : source : [WebElements](http://www.webelements.com)

On appelle **métaux**, les éléments qui, dans l'échelle d'Allred et Rochow ont une électronégativité inférieure à 2,0. Les autres éléments sont appelés **non métaux**.

Cette différenciation correspond à la séparation du Tableau Périodique par la trace oblique qui va de l'atome de bore ($Z = 5$) à l'atome d'astate ($Z = 85$) (dans le Tableau Périodique fourni en annexe, les non-métaux sont en jaune et les métaux en vert ou bleu). Au voisinage de cette oblique se situent des éléments aux propriétés intermédiaires appelés **semi-métaux** comme : B, Si, As, Te ...etc.



Pour vous aider à vous souvenir comment positionner la délimitation métaux / non-métaux dans le tableau périodique, vous pouvez appliquer la **règle de Sanderson** :

" Un élément est considéré comme métal, si le nombre d'électrons sur la couche la plus haute, est inférieur ou égal au numéro de la période dans laquelle il est placé (H et Ge font exception) ".



La classification périodique des éléments - Rayon des atomes

1. Introduction

On appelle **rayons des atomes**, des paramètres structuraux qui n'ont pas de réelle signification pour un atome isolé. Un atome isolé a vraisemblablement une symétrie sphérique mais on ne peut fixer son rayon que d'une façon arbitraire car **même à une distance élevée du noyau la probabilité de trouver un électron n'est pas nulle**. Rappelons tout d'abord la définition du rayon atomique.

2. Le rayon atomique

Le rayon atomique r d'un élément est donné par la relation :

$$r = \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} \times a_0 \quad \text{avec}$$

- n , nombre quantique principal caractéristique des électrons de valence
- Z_{eff} , charge effective ressentie par les électrons de valence.
- a_0 rayon de l'atome de Bohr : $a_0 = 0,0529 \text{ nm}$

Les valeurs des rayons atomiques ainsi calculés sont données dans le Tableau 6. (Valeurs exprimées en nanomètres).

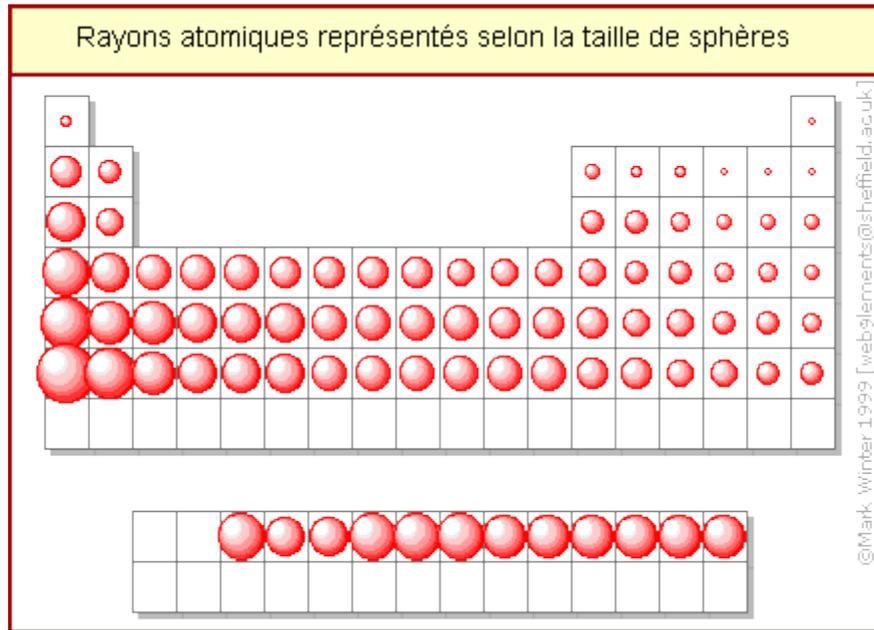
Tableau 6 : Quelques rayons atomiques (en nm)

Li 0,163	Be 0,109		B 0,082	C 0,065	N 0,055	O 0,047	F 0,041	Ne 0,036
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar

0,217	0,168		0,137	0,115	0,100	0,088	0,078	0,071
K	Ca	...	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,332	0,256	...	0,146	0,129	0,116	0,105	0,096	0,088

On constate que quand on se déplace de gauche à droite dans une ligne du Tableau Périodique on observe une diminution régulière du rayon atomique. L'augmentation régulière de la charge effective lorsqu'on se déplace de gauche à droite dans une ligne du Tableau Périodique, conduit à une **augmentation de l'attraction noyau électron donc à une contraction du nuage électronique.**

Dans une même colonne au contraire, le rayon atomique augmente de haut en bas. car l'**augmentation de n est plus rapide que celle de Z_{eff}** d'où une **dilatation du nuage électronique.**



Information © : source : [WebElements](http://www.webelements.com).



3. Rayons chimiques des atomes.

Dans les molécules et dans les cristaux on peut mesurer à l'aide de méthodes physiques (Rayons X, diffraction des électrons ou des neutrons) des distances interatomiques à partir desquelles on peut définir le rayon chimique d'un atome. Comme pour l'électronégativité la notion de rayon chimique d'un atome n'a de sens que quand cet atome interagit avec un ou plusieurs atomes pour former une molécule ou un cristal. Cette interaction, appelée liaison est la résultante des attractions et des répulsions électrostatiques entre l'ensemble des particules chargées qui constituent les noyaux et les électrons.

Remarque :

Ces interactions devraient se traiter avec un modèle unique. Dans la pratique le chimiste utilise deux modèles différents qui seront exposés plus tard : **le modèle covalent** pour les molécules polyatomiques formées à partir des non métaux, **le modèle ionique** lorsque la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre les atomes est élevée ($\Delta\chi > 2$).

Il existe un grand nombre de composés qui occupent une situation intermédiaire par rapport à celles décrites par ces deux modèles. On parle alors de **liaison covalente à caractère ionique** ou vice versa. La liaison chimique est une mais l'utilisation des deux modèles que nous venons de citer indique seulement qu'un modèle plus général reste à établir.

a) Le rayon de covalence

Soit une molécule A—A. On appelle rayon de covalence de l'atome A la demi longueur de la liaison A—A. Les rayons de covalence de quelques atomes, exprimés en nanomètres (nm) sont donnés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Quelques rayons de covalence (en nm)

H 0,037							
Li 0,134	Be 0,089		B 0,082	C 0,077	N 0,070	O 0,066	F 0,060
Na 0,154	Mg 0,130		Al 0,118	Si 0,111	P 0,106	S 0,102	Cl 0,099
K 0,196	Ca 0,174	...	Ga 0,126	Ge 0,122	As 0,119	Se 0,116	Br 0,114
							I 0,133

Pour une même période, $n = 2$ par exemple, on constate quand Z augmente une diminution du rayon de covalence. Cette observation peut se justifier par le fait que Z augmente plus vite que la constante d'écran σ . L'effet attracteur du noyau s'en trouve accru ce qui produit une **contraction du nuage électronique** sur le noyau. Inversement, dans une même colonne, **celle des halogènes** par exemple, le rayon de covalence augmente de l'atome de fluor à l'atome d'iode. L'augmentation de Z est compensée par un fort effet d'écran.

b) Le rayon ionique

Il ne peut se définir aussi simplement que le rayon covalent. La **distance interatomique ne peut être répartie de façon aussi simple** entre deux atomes puisqu'il s'agit d'une liaison entre deux ions de nature et de charges différentes. Ex : Na^+Cl^- . Le rayon ionique caractérise le volume délimité par les électrons les plus externes de l'ion.



Les valeurs des rayons ioniques données dans le Tableau 8 sont exprimées en nanomètres. Elles ont été établies par Pauling et correspondent à un état de **coordinance** égal à 6 dans le cristal.

Note : On appelle coordiance d'un ion, dans un cristal ionique, le nombre d'ions de signe opposé qui l'entourent. Cette notion sera rappelée dans un autre module de chimie.

Tableau 8 : Quelques rayons ioniques (en nm)

							H ⁻	0,208	
Li ⁺	Be ²⁺					C ⁴⁻	N ³⁻	O ²⁻	F ⁻
0,060	0,031					0,260	0,171	0,140	0,136
Na ⁺	Mg ²⁺					Si ⁴⁻	P ³⁻	S ²⁻	Cl ⁻
0,095	0,065					0,271	0,212	0,184	0,181
K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ²⁺	Ti ⁴⁺	...		As ³⁻	Se ²⁻	Br ⁻
0,133	0,099	0,081	0,090	0,068	...		0,222	0,198	0,195
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺		Zr ⁴⁺	...		Sb ³⁻	Te ²⁻	I ⁻
0,148	0,113	0,093		0,080	...		0,245	0,221	0,216
Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺							
0,169	0,135	0,115							



Dans ce tableau on ne peut comparer les rayons ioniques qu'entre les **ions portant des charges identiques**. On peut alors justifier l'évolution des rayons ioniques dans une même colonne du Tableau Périodique avec les mêmes arguments que pour les rayons de covalence.

Calcul du rayon ionique

Pour déterminer les rayons ioniques Pauling utilise les distances expérimentales entre plus proches voisins, obtenues **pour une série de cristaux ioniques ayant une même structure cristalline** (celle de NaCl par exemple). Ces valeurs expérimentales sont ensuite ajustées (problème de répartition que nous avons évoqué) en reliant le rayon ionique R_i à la charge effective $Z_{\text{eff}(i)}$ exercée par le noyau sur les électrons externes (électrons de valence). On a la relation :

$$R_i = C_{n(i)} / Z_{\text{eff}(i)}$$

où $C_{n(i)}$ est une constante qui dépend du nombre quantique principal n des électrons externes de l'ion.

Cas de NaF (Na^+ , F^-)

Les structures électroniques des ions Na^+ et F^- étant identiques (structure de l'atome de néon) : $1s^2, 2s^2, 2p^6$ ceci conduit à l'égalité des coefficients $C_{n(i)}$ pour les deux ions Na^+ et F^- . On aura alors :

$$R_{\text{Na}^+} = C_n / Z_{\text{eff}(\text{Na}^+)} \quad \text{et} \quad R_{\text{F}^-} = C_n / Z_{\text{eff}(\text{F}^-)}$$

Le calcul des charges effectives exercés sur les électrons externes donne :

$$Z_{\text{eff}(\text{Na}^+)} = 6,48 \quad \text{et} \quad Z_{\text{eff}(\text{F}^-)} = 4,48$$

et comme la distance $d_{\text{Na-F}}$ est connue expérimentalement grâce aux rayons X, $d_{\text{Na-F}} = 0,231$ nm, on obtient :

$$R_{\text{F}^-} / R_{\text{Na}^+} = 6,48 / 4,48 \quad \text{et} \quad R_{\text{F}^-} + R_{\text{Na}^+} = 0,231$$

d'où l'on tire : $R_{\text{Na}^+} = 0,095$ nm et $R_{\text{F}^-} = 0,136$ nm.



Remarque :

Pour **un même nombre d'électrons** on constate que **l'ion positif (cation) a un rayon inférieur à celui de l'ion négatif (anion)**. Ce résultat est général et il s'explique simplement par le fait que pour un même nombre d'électrons la charge du noyau est supérieure pour le cation. L'attraction noyau électrons est donc supérieure dans un cation ce qui entraîne une contraction du nuage électronique.

Application :

A partir des rayons ioniques du Tableau 8, on peut calculer la distance entre les atomes plus proches voisins dans un cristal. Pour le cristal de chlorure de sodium (NaCl) on obtient :

$$d_{\text{Na-F}} = 0,095 + 0,181 \quad \text{d'où} \quad d_{\text{Na-F}} = 0,276 \text{ nm}$$

La valeur expérimentale déterminée, en phase gazeuse est de 0,236 nm. Cet écart s'explique car dans un cristal, un ion donné va interagir non seulement avec son plus proche voisin mais aussi avec les autres ions voisins du cristal. En phase gazeuse ces interactions n'existent plus car la molécule est isolée, seule demeure l'interaction avec le plus proche voisin.



La liaison chimique - Introduction

Qu'est ce qu'une liaison chimique ?

Pour répondre à cette question nous allons donner une définition.

Définition : Il existe une liaison chimique entre deux atomes (ou groupes d'atomes) lorsque les forces d'attraction entre ces deux atomes (ou groupes d'atomes) sont telles qu'elles conduisent à la formation d'un **composé ayant une stabilité suffisante** pour qu'on puisse le **considérer comme une espèce indépendante**.

On utilise trois modèles pour représenter la liaison chimique :

- **le modèle covalent** qui s'applique largement aux molécules organiques : hydrocarbures, alcools etc.
- **le modèle ionique** qui rend compte de la liaison chimique dans les dérivés cristallins : NaCl, KCl etc...
- **le modèle métallique** qui s'applique aux métaux : Fer, Cuivre etc.

Beaucoup de liaisons chimiques ne correspondent pas exactement aux caractéristiques strictes de l'un ou l'autre modèle. Ces liaisons présentent le plus souvent un caractère intermédiaire entre deux représentations de la liaison. Dans la molécule de chlorure d'hydrogène : HCl, le modèle covalent représente correctement la liaison entre l'atome d'hydrogène et l'atome de chlore. Cependant, certaines propriétés physiques ou chimiques de cette molécule, traduisent au niveau de la liaison un caractère ionique :

- la molécule possède un **moment dipolaire électrique**.
- en solution aqueuse, cette molécule se dissocie facilement en deux **espèces chargées** : H^+ et Cl^- **appelées ions**. On dit que la liaison entre les deux atomes H et Cl est **une liaison covalente à caractère ionique**.



Ainsi selon les molécules considérées, suivant aussi les propriétés étudiées on choisira un modèle ou un autre sans oublier que ce modèle ne représente pas l'exacte vérité. Conscient de ce problème, le chimiste évitera d'utiliser un modèle au delà de ses possibilités .

La liaison chimique - La liaison covalente

1. Le modèle de Lewis

La description de **la liaison covalente** repose sur les hypothèses formulées par Lewis en 1915.

1ère hypothèse :

La liaison covalente simple entre deux atomes peut être décrite comme résultant de la mise en commun par ces atomes, de deux électrons de spins opposés. On symbolise cette liaison par un trait qui représente les deux électrons mis en jeu. Ces deux électrons portent le nom de **doublet de liaison**.

Exemple

H—H molécule de dihydrogène ; Cl—Cl molécule de dichlore

2ème hypothèse :

L'association des atomes pour donner une molécule, s'effectue de manière à réaliser autour de chaque atome, une **configuration électronique** stable pour les électrons mis en jeu. Cette configuration stable contient **deux** électrons pour l'atome d'hydrogène et **huit** électrons pour les



autres atomes. Une structure externe avec huit électrons est conforme à **la règle dite de l'octet**.

Sauf dans le cas de l'atome d'hydrogène, tous les électrons ne sont pas directement concernés dans la liaison chimique. Nous avons vu que seuls les électrons externes de plus faible énergie et caractérisés par la plus grande valeur du nombre quantique principal **n** participent à la liaison. Ces électrons sont appelés **les électrons de valence**. Les électrons de valence non utilisés pour faire la liaison et appariés dans une orbitale sont appelés les **doublets libres**. Ils restent **localisés** sur un même atome, et on les caractérise par la lettre n. Ainsi l'atome de chlore dans la molécule HCl (chlorure d'hydrogène) porte trois doublets libres et l'on représente chaque doublet par un tiret.



Le schéma ci-dessus représente la structure de Lewis de la molécule de chlorure d'hydrogène. L'atome d'hydrogène a 2 électrons sur sa couche externe, ce sont les deux électrons du doublet de liaison. L'atome de chlore a une structure externe conforme à la règle de l'octet : un doublet de liaison plus trois doublets libres, donc au total, quatre doublets soit huit électrons.

Remarque :

La règle de l'octet rencontre de nombreuses exceptions à partir de la 3^{ème} ligne ($n = 3$) du Tableau Périodique. Les molécules PCl_5 , SF_6 ou IF_7 ne respectent pas la Règle de l'octet. Dans PCl_5 l'atome de phosphore P aura $5 \times 2 = 10$ électrons sur sa couche externe. Les atomes de soufre S et d'iode I ont respectivement 12 et 14 électrons sur leur couche externe dans SF_6 et IF_7 . Cette situation est possible car, à partir de la valeur $n = 3$ du nombre quantique principal, il existe 9 orbitales atomiques caractérisées par $n = 3$:

1 orbitale 3s, 3 orbitales 3p et 5 orbitales 3d.

Les composés analogues à ceux que nous venons de mentionner sont appelés des composés **hypervalents** car ils ne respectent pas la Règle de l'octet.



2. La valence d'un atome

Définition : On appelle **valence** d'un atome, le nombre de liaisons que peut fournir cet atome. La valence d'un atome est égale au nombre d'**électrons de valence célibataires** de cet atome dans la configuration électronique qu'il a ou qu'il peut avoir quand il est isolé.

Pour déterminer les valences possibles d'un atome on utilise le processus suivant :

- On écrit la configuration électronique de l'atome isolé dans son état fondamental. (Revoir les Règles de Remplissage). On compte le nombre d'électrons célibataires dans la couche externe ou couche de valence. La valeur obtenue correspond à une valence possible de cet atome.
- A partir de la configuration électronique de l'état fondamental de l'atome, on écrit toutes les configurations possibles obtenues **en déplaçant les électrons de valence dans les orbitales vacantes de la couche de valence n** tout en respectant bien entendu la règle de Pauli. Pour chacun de ces états, parfois appelés "états excités", le nombre d'électrons célibataires donne une **valeur possible** de la valence.

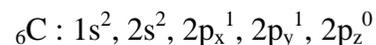
Exemples :

Cas de l'atome d'oxygène : ${}_8\text{O}$.

Sa structure électronique dans son état fondamental s'écrit : ${}_8\text{O} : 1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$.

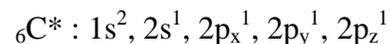
L'atome d'oxygène possède 2 électrons célibataires, sa valence est donc égale à 2 ce qui signifie que l'atome d'oxygène a la possibilité de former 2 liaisons. Pouvons nous avoir une ou plusieurs structures électroniques dites "états excités". La couche de valence de l'atome d'oxygène définie par $n = 2$ ne contient pas d'orbitales vacantes. L'atome d'oxygène a un seul état de valence égal à 2. On écrit $V = 2$.

Considérons maintenant l'atome de carbone. Sa structure électronique dans son état fondamental s'écrit:





L'état de valence qui en découle est $V = 2$ puisque on constate la présence de 2 électrons célibataires. La présence dans la couche de valence $n = 2$ d'une orbitale p vacante permet d'écrire l'état excité suivant :



soit une structure avec 4 électrons non appariés permettant aussi l'état de valence $V = 4$ pour l'atome de carbone.

Remarque :

L'existence d'un état de valence donné n'entraîne pas obligatoirement l'utilisation de cet état de valence. Pour l'atome d'oxygène, l'état de valence $V = 2$ se rencontre dans un très grand nombre de composés dont certains sont même très abondants. C'est le cas de la molécule d'eau H_2O . Pour le carbone au contraire, la valence 2 est rarissime. La valence 4 au contraire est la seule rencontrée couramment, puisqu'elle correspond aux dérivés organiques depuis le méthane CH_4 jusqu'aux protéines.

3. Tableau Périodique et Valence des éléments

Nous avons déjà signalé que les éléments d'une même colonne du Tableau Périodique ont des propriétés physiques et chimiques voisines. Puisque la valence d'un atome définit son aptitude à se lier, on doit donc trouver des **états de valence analogues pour les éléments situés dans une même colonne du Tableau Périodique.**

1ère colonne

La structure électronique de la couche de valence des éléments de la première colonne s'écrit : ns^1, np^0 . Il leur correspond l'état de valence $V = 1$. C'est le cas des atomes de sodium Na, de potassium K par exemple, etc qui se caractérisent par la formation de composés de nature analogue comme NaCl et KCl ou NaOH et KOH.

2ème colonne

La structure électronique de la couche de valence ns^2, np^0 ne fait pas apparaître de valence possible. L'état "excité", ns^1, np^1 correspond à un état de valence égal à 2 que l'on rencontre dans MgCl_2 et CaCl_2 ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par exemple.



13ème colonne

On a pour la couche de valence la structure ns^2, np^1 soit $V = 1$, mais on peut aussi avoir ns^1, np_x^1, np_y^1 soit $V = 3$. Pour les atomes de bore et d'aluminium seul l'état de valence $V = 3$ correspond à des composés stables comme BF_3 , $AlCl_3$, ou Al_2O_3 . La tendance à rencontrer la valence $V = 1$ augmente avec le numéro atomique.

14ème colonne

C'est la colonne qui contient l'élément carbone dont nous avons déjà parlé. Sa structure ns^2, np^2 permet les états de valence 2 et 4. Si pour le carbone seule la valence 4 est courante, la valence 2 commence à apparaître pour le silicium : $Si(OH)_2$, pour l'étain : $SnCl_2$ en même temps que la valence 4 : SiO_2 , $SnCl_4$.

15ème colonne

La structure électronique de l'état fondamental ns^2, np^3 permet l'état de valence 3 que l'on rencontre dans NH_3 , PH_3 etc. Le phosphore peut aussi conduire à des composés **hypervalents** car la présence des orbitales d non occupées permet l'état de valence $V = 5$. On peut en effet écrire pour le phosphore, comme pour les autres éléments de cette colonne situés dans le Tableau Périodique au dessous de l'atome de phosphore, une structure "excitée" : ns^1, np^3, nd^1 qui justifie l'existence du composé hypervalent PCl_5 .

16ème colonne

Cette colonne contient l'élément oxygène dont la valence est égale à 2. Dans cette colonne on trouve aussi l'atome de soufre. La structure électronique de la couche de valence de l'atome de soufre dans son état fondamental : $3s^2, 3p_x^2, 3p_y^1, 3p_z^1$ lui confère la valence 2 que l'on rencontre dans la molécule H_2S . Pour l'atome de soufre on peut de plus écrire les états excités suivants :

$3s^2, 3p_x^1, 3p_y^1, 3p_z^1, 3d^1$ qui correspond à la valence 4 que l'on rencontre dans SO_2 ou SF_4

$3s^1, 3p_x^1, 3p_y^1, 3p_z^1, 3d_1^1, 3d_2^1$ qui correspond à la valence 6 que l'on rencontre dans SO_3 et SF_6 . Comme l'atome de phosphore, l'atome de soufre conduit à la formation de composés hypervalents.

17ème colonne



Elle correspond aux atomes appelés halogènes, dont la structure électronique externe dans l'état fondamental, $ns^2, np_x^2, np_y^2, np_z^1$, fait apparaître la valence $V = 1$: HCl, HBr etc.

A partir de cet état fondamental on peut écrire trois états excités qui correspondent aux états de valence : $V = 3, 5$ et 7 . A titre d'application vous pouvez écrire les états "excités" qui correspondent à ces trois états de valence.

18ème colonne

Cette colonne contient les éléments de la famille des gaz inertes. La structure électronique de leur couche de valence: ns^2, np^6 est une structure stable avec huit électrons : Règle de l'octet. Ce sont des atomes peu réactifs ce qui explique que les gaz inertes existent à l'état atomique contrairement aux atomes H, F, O, etc... par exemple.

Remarque 1 :

Depuis quelques années on a pu synthétiser des dérivés des gaz inertes. Citons parmi les plus connus : XeF_2, XeF_4 ou XeO_3 . Leur formation s'explique en faisant appel aux orbitales 5d de l'atome de Xénon.

Remarque 2 :

Nous n'avons pas parlé des valences des éléments de transition. En effet, les liaisons qui sont formées à partir des électrons d sont de nature différente et ne peuvent pas être modélisées de façon satisfaisante avec le modèle de Lewis.

4. La liaison covalente simple

Nous allons voir à partir de quelques exemples comment écrire la **structure de Lewis** d'une molécule.

1er exemple : H_2 , la molécule de dihydrogène.



a) On écrit la structure électronique du ou des atomes concernés. A partir de cette structure on obtient deux informations.

- Le nombre d'électrons de valence de chaque atome.

- La ou les valences possibles de chaque atome.

On a pour l'atome d'hydrogène de structure $1s^1$, 1 électron de valence donc $V = 1$, ce qui entraîne pour la molécule H_2 un nombre total d'électrons de valence égal à $2 \times 1 = 2$.

On écrit la formule de Lewis de la molécule H_2 en appliquant les règles suivantes :

- on forme le **maximum de liaisons possibles entre les atomes** en respectant la valence de chacun d'eux.
- on complète la couche électronique de chaque atome par des doublets libres en utilisant les électrons de valence restant.

On ne peut faire qu'une seule liaison entre les deux atomes d'hydrogène. Les deux électrons de valence sont engagés dans cette liaison. La structure de Lewis de la molécule H_2 s'écrit donc $H-H$, le tiret entre les deux atomes d'hydrogène représente le doublet de liaison et chaque atome d'hydrogène contient deux électrons sur sa couche externe.

2ème exemple : La molécule de difluor F_2 .

La structure électronique de l'atome de fluor ${}_9F$: $1s^2, 2s^2, 2p^5$ conduit à :

- Valence de l'atome de fluor : $V = 1$

- Nombre d'électrons de valence pour F_2 : $2 \times 7 = 14 e^-$.

La structure de Lewis de la molécule F_2 s'écrit :





La valence des atomes de fluor a été respectée et cette structure fait apparaître 1 doublet de liaison entre les deux atomes de fluor et 3 doublets libres sur chaque atome de fluor

On a au total $2 \times 3 + 1 = 7$ doublets, qui représentent les 14 électrons de valence représentés sur la structure de Lewis et on constate, que la **Règle de l'octet** est vérifiée pour chaque atome de fluor.

3ème exemple : La molécule d'eau H_2O .

Nous avons déjà utilisé l'atome d'hydrogène (exemple 1). Pour l'atome d'oxygène, sa structure électronique ${}_8\text{O} : 1s^2, 2s^2, 2p^4$ conduit à $V = 2$ avec 6 électrons de valence. Pour la molécule H_2O on a au total $6 + 2 \times 1 = 8 e^-$ de valence. On peut donc écrire pour la molécule d'eau la structure de Lewis suivante :



La valence 2 de l'atome d'oxygène et la valence 1 de l'atome d'hydrogène sont respectées. On constate la présence de deux doublets de liaison O—H et de deux doublets libres appelés doublets n portés par l'atome d'oxygène. Au total nous avons $2 + 2 = 4$ doublets qui correspondent aux 8 électrons de valence. Chaque atome d'hydrogène est entouré de 2 électrons, et l'atome d'oxygène, entouré de huit électrons respecte la Règle de l'octet.

5. La liaison covalente multiple

Nous avons vu qu'un atome peut posséder plusieurs électrons célibataires ce qui lui confère une aptitude de liaison élevée. Il peut donc exister entre deux atomes plusieurs liaisons covalentes.

1er exemple : La molécule de diazote N_2



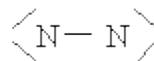
L'atome d'azote a pour structure électronique ${}_{7}\text{N} : 1s^2, 2s^2, 2p^3$ soit 3 électrons célibataires et un état de valence égal à 3. On aura pour N_2 , $2 \times 5 = 10 e^-$ de valence et on pourra écrire pour la molécule de diazote la structure de Lewis suivante :



On a pu construire trois liaisons covalentes entre les deux atomes d'azote. On dit qu'il existe une **triple liaison** entre ces deux atomes. La structure de Lewis de la molécule N_2 possède donc : 3 doublets de liaison et deux doublets libres soit au total 5 doublets donc 10 électrons (électrons de valence). Chaque atome d'azote respecte la Règle de l'octet.

Remarque :

La structure de Lewis suivante est-elle correcte?



On peut se limiter à la formation d'une seule liaison entre chaque atome d'azote qui porte alors 2 doublets libres. Les $10 e^-$ de valence de N_2 sont utilisés mais cette formule n'est pas correcte car :

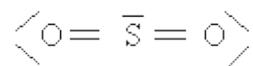
- La Règle de l'octet n'est pas respectée pour chaque atome d'azote.
- On n'a pas construit le maximum de liaisons covalentes possibles entre chaque atome d'azote.

La formation d'une liaison conduit à un gain d'énergie, à une stabilisation. **La stabilité maximale sera obtenue pour le nombre maximum de liaisons possibles.**

2ème exemple : La molécule de dioxyde de soufre SO_2 .



Pour l'atome d'oxygène, voir plus haut (structure de Lewis de H₂O). L'atome de soufre a pour structure électronique $_{16}\text{S} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4, 3d^0$ et possède les états de valence : 2, 4 et 6 (voir plus haut). Dans la molécule SO₂ on a : $2 \times 6 + 1 \times 6 = 18 e^-$ de valence. On en déduit pour SO₂ la structure de Lewis suivante :



Cette structure contient 4 doublets de liaison, 5 doublets libres, soit au total 9 doublets qui correspondent aux 18 électrons de valence. Pour chaque atome d'oxygène la Règle de l'octet est vérifiée. L'atome de soufre a une structure électronique externe avec 10 électrons. La molécule SO₂ est un **composé hypervalent**.

Remarque :

Le doublet libre porté par l'atome de soufre est très important. Il doit **obligatoirement** apparaître dans la structure de Lewis de la molécule SO₂. Nous verrons en particulier qu'il intervient dans la détermination de la géométrie de cette molécule.

6. Structure de Lewis et charges formelles

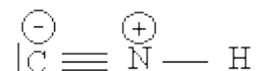
Il arrive que l'utilisation du modèle de Lewis nous amène à construire une liaison covalente simple entre deux atomes à partir de deux électrons provenant du même atome. Cet atome est appelé **atome donneur**; ce sont généralement les atomes qui possèdent un ou plusieurs doublets libres sur leur couche de valence qui se comportent comme donneurs. L'atome qui reçoit le doublet dans une orbitale vacante est appelé **atome accepteur**.

La liaison covalente ainsi obtenue est identique à une liaison covalente "classique". La seule différence provient du schéma théorique utilisé pour établir la formule de Lewis. Afin de **respecter la valence des éléments, on est alors amené à faire apparaître des charges formelles** dans l'écriture de la formule de Lewis.



Exemple de structure avec charges formelles : la molécule CNH (l'atome d'azote est l'atome central). Les atomes de carbone d'azote et d'hydrogène ont déjà été rencontrés dans les paragraphes précédents. Pour la molécule CNH on a :
 $4 + 5 + 1 = 10$ électrons de valence.

N a une valence de 3 et C une valence de 4 : N ne pourra pas assurer toutes les liaisons du C. Cependant on remarque que N^+ a une valence de 4 et C^- une valence de 3 (écrivez les structures électroniques de la couche de valence pour vous en convaincre). On peut donc écrire la structure suivante :



Sur cette structure on constate que chaque atome a une configuration électronique conforme à la Règle de l'octet (hormis l'atome d'hydrogène avec 2 électrons). On constate la présence de 4 doublets de liaison plus un doublet libre soit au total 5 doublets qui correspondent aux 10 électrons de valence. La particularité de cette formule se situe au niveau de l'atome d'azote à qui on a attribué la valence 4.

Une telle structure est possible car la 3^{ème} liaison covalente carbone azote a lieu grâce au doublet de ce dernier atome. Dans cette liaison l'atome d'azote est **donneur** d'un électron à l'atome de carbone et ce dernier est **accepteur** d'un électron fourni par l'atome d'azote. L'atome d'azote ayant perdu un électron apparaît formellement avec une charge positive. L'atome de carbone qui a reçu un électron est porteur d'une charge négative.

Globalement la molécule CNH demeure neutre.

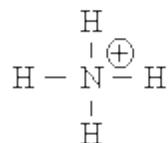
Application :

Ecrivons la structure de Lewis de l'ion ammonium NH_4^+ . L'ion ammonium peut être considéré comme résultant de l'addition d'un ion N^+ avec 3 atomes de H. L'ion N^+ possède une valence de 4 ce qui va permettre de construire 4 liaisons avec les 4 H.

On peut aussi raisonner en considérant que c'est une molécule d'ammoniac NH_3 qui fixe un proton H^+ selon la réaction :



Pour former la liaison azote hydrogène qui correspond à cette réaction, l'atome d'azote de la molécule NH_3 est l'atome donneur grâce à son doublet, alors que l'ion H^+ ($1s^1$) est l'atome accepteur.



On obtient la structure :

avec 4 doublets de liaisons soit $8 e^-$ qui constituent les **4 liaisons covalentes N—H identiques** de l'ion ammonium. Vous pouvez aussi constater que l'ion ammonium est isoélectronique (même nombre d'électron de valence) avec la molécule de méthane CH_4 .

La liaison chimique - Les orbitales moléculaires

1. Les orbitales moléculaires et la liaison covalente

Comme dans les atomes, les électrons occupent dans les molécules des orbitales que l'on appelle des **orbitales moléculaires**. Ces orbitales moléculaires sont centrées autour des noyaux. Les orbitales moléculaires localisées entre deux noyaux sont appelées des **doublets de liaison**; les orbitales localisées sur un seul atome sont appelées des **doublets libres**.

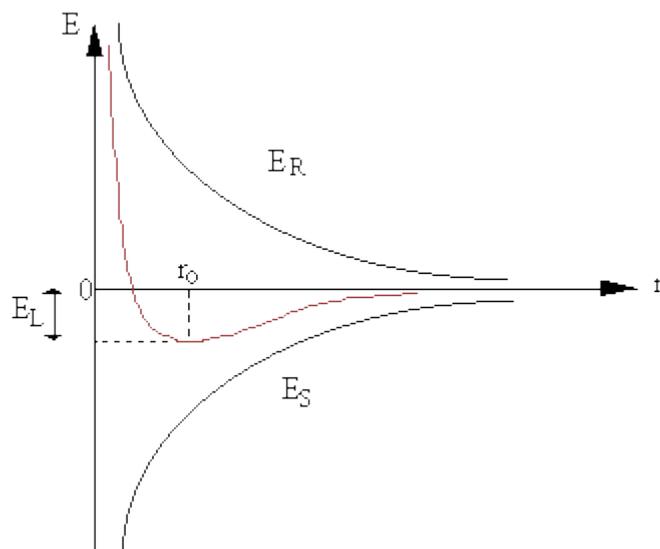
On a vu qu'une liaison covalente entre deux atomes résulte de la mise en commun d'un électron par chaque atome. On peut dire aussi, que pour former une liaison covalente entre 2 atomes on doit utiliser deux orbitales atomiques contenant chacune un électron appartenant chacun à un des atomes. L'orbitale moléculaire de liaison obtenue résulte de la combinaison de ces deux orbitales atomiques utilisées pour construire la liaison covalente correspondante.

Considérons la formation de la molécule de dihydrogène : H_2 . Chaque atome d'hydrogène qui la compose possède un électron qui occupe une orbitale $1s$ de symétrie sphérique (voir précédents chapitres). Lorsque l'on rapproche les deux atomes d'hydrogène tout en maintenant les spins des 2 électrons opposés que va-t-on observer ?



Pour une valeur élevée de la distance r entre les deux atomes, il se produit une attraction électrostatique entre les noyaux et les électrons. Quand les atomes se rapprochent, chaque électron d'un atome est soumis à l'action stabilisante du noyau de l'autre atome et vice versa. L'énergie de stabilisation totale E_S qui en résulte entraîne une diminution de l'énergie totale du système. A partir d'une certaine distance apparaissent des forces de répulsion d'énergie E_R entre les noyaux (particules de même signe).

Nous avons représenté, (voir diagramme ci-dessous), d'une part les variations des énergies E_R et E_S en fonction de r , d'autre part la variation de l'énergie totale $E_S + E_R$ en fonction de r .



On constate qu'il se produit une compensation entre les valeurs des énergies E_S et E_R . La courbe qui représente la **variation de l'énergie totale** $E_S + E_R$ en fonction de r passe par un minimum pour $r = r_0$. Cette distance, qui correspond à l'énergie minimale du système, définit la longueur de la liaison chimique (voir diagramme). Pour la molécule de dihydrogène r_0 représente la longueur de la liaison H — H tandis que l'énergie de liaison est représentée par le terme E_L . Rappelons que pour la molécule de dihydrogène on a: $r_0 = 0,074$ nm et $E_L = 440$ kJ.mol⁻¹ (valeurs expérimentales).



A la distance d'équilibre r_0 qui correspond à la distance de liaison on constate que les **orbitales atomiques** 1s des deux atomes d'hydrogène **se recouvrent** ($a_0 = 0,0529$ nm) Dans cette situation chaque électron va subir à la fois **l'attraction stabilisante de deux noyaux** et non plus d'un seul comme dans un atome isolé.

Pour une distance $r < r_0$ le recouvrement augmente mais son effet stabilisant devient alors inférieur à l'effet déstabilisant dû à la répulsion des noyaux: l'énergie totale augmente (voir diagramme).

Quelle est la forme de l'orbitale moléculaire qui résulte du recouvrement de deux orbitales atomiques ? Comme les orbitales atomiques, les orbitales moléculaires sont aussi des fonctions. Seule la connaissance analytique de ces fonctions permet de connaître leur forme.

2 . Construction des orbitales moléculaires : Méthode L.C.A.O

Nous avons indiqué dans le chapitre 2 que pour les atomes ayant plusieurs électrons **les orbitales atomiques sont des expressions analytiques approchées et dérivées de celles de l'atome d'hydrogène**. Cette approximation résulte de l'impossibilité de résoudre exactement l'équation de Schrödinger.

Pour une molécule, entité résultant de l'association de plusieurs atomes, l'équation du mouvement des électrons est représentée par l'équation de Schrödinger relative à tous les électrons. L'expression analytique de cette équation, même pour une molécule simple comme le dihydrogène H_2 , est trop complexe pour pouvoir être résolue exactement. Sa résolution repose alors sur plusieurs hypothèses simplificatrices que nous nous contenterons d'admettre. La solution obtenue est de ce fait une solution approchée mais, comme les conclusions que l'on en déduit sont en accord avec l'expérience, nous considérons que ces approximations sont correctes.

a) Approximation L.C.A.O. (Linear Combination of Atomic Orbitals)

Elle consiste à exprimer chaque **orbitale moléculaire** (orbitale liée à la probabilité de présence d'un électron de la molécule) sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Soit

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (1)$$



- φ_i est l'orbitale moléculaire i , résultant de la combinaison linéaire des orbitales atomiques χ_j de chaque atome de la molécule.
- c_{ij} est un scalaire qui définit la contribution de chaque orbitale atomique χ_j .

Remarque :

Les formes analytiques χ_j sont connues. Comme ce sont celles des orbitales atomiques définies précédemment, seuls les coefficients c_{ij} restent à déterminer. En général on se limite dans le développement (1) aux orbitales χ_j des électrons de valence, c'est à dire aux électrons qui sont directement concernés par la liaison ou les liaisons chimiques.

b) Construction des orbitales moléculaires

Compte tenu de la complexité du problème nous nous limitons au cas le plus simple de deux orbitales atomiques c'est à dire au problème de la molécule de dihydrogène.



Chacun des atomes H(1) et H(2) qui constituent cette molécule possède un électron qui dans son état fondamental, est caractérisé par une orbitale atomique $1s$ dont on connaît la forme analytique (voir l'annexe correspondante). Soient χ_1 et χ_2 les deux orbitales atomiques (fonctions d'ondes) associées aux électrons 1 et 2. Dans l'approximation L.C.A.O l'expression analytique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de dihydrogène est donnée par la relation (1) :

$$\varphi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2$$

Le carré de cette fonction, représente en un point la densité de probabilité de présence d'un électron occupant cette orbitale soit : $\varphi^2 = [c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2]^2$. Par intégration sur tout l'espace (variable de volume $d\tau$) on aura donc :

$$\int \varphi^2 \cdot d\tau = \int [c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2]^2 \cdot d\tau$$

soit en développant :



$$\int \varphi^2 \cdot d\tau = \int c_1^2 \chi_1^2 \cdot d\tau + \int c_2^2 \chi_2^2 \cdot d\tau + \int 2 c_1 c_2 \chi_1 \chi_2 \cdot d\tau$$

Les deux premiers termes de cette expression représentent respectivement les probabilités de trouver l'électron 1 au voisinage du noyau H(1) et l'électron 2 au voisinage du noyau H(2). Le 3ème terme est un terme croisé $\chi_1 \chi_2$ dont la valeur est significative dans la zone comprise entre les deux atomes 1 et 2 lorsqu'ils sont liés. Ce **terme caractérise le recouvrement S entre les deux orbitales atomiques χ_1 et χ_2** des deux atomes liés. On pose :

$S = \int \chi_1 \chi_2 \cdot d\tau$ sachant que si $S = 0$, on n'a pas de liaison et si $S \neq 0$ la liaison existe.

c) Calcul des coefficients c_1 et c_2

Ce sont les deux termes inconnus dans l'expression analytique des orbitales moléculaires (O.M) d'expression générale :

$$\varphi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2$$

Dans le cas de la molécule H_2 les deux atomes étant identiques, on aura par symétrie :

$$c_1^2 \int \chi_1^2 \cdot d\tau = c_2^2 \int \chi_2^2 \cdot d\tau$$

et comme $\int \chi_1^2 \cdot d\tau = \int \chi_2^2 \cdot d\tau = 1$ (cf. la ressource "Le modèle quantique de l'atome")

$$\text{on en tire : } c_1^2 = c_2^2 \quad \text{d'où} \quad c_1 = \pm c_2.$$

A partir des deux orbitales atomiques χ_1 et χ_2 on peut donc construire deux orbitales moléculaires que nous écrivons :

$$\varphi_+ = c_+ (\chi_1 + \chi_2) \quad \text{et} \quad \varphi_- = c_- (\chi_1 - \chi_2)$$

en prenant c_+ pour $c_1 = c_2$ et c_- pour $c_1 = -c_2$.



Les orbitales moléculaires φ_+ et φ_- doivent elles aussi vérifier la relation $\int |\varphi|^2 \cdot d\tau = 1$. On en déduit :

$$c_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad \text{et} \quad c_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

$$\text{d'où } \varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi_1 + \chi_2)$$

$$\varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_1 - \chi_2)$$

Remarque : A partir de deux orbitales atomiques on obtient deux orbitales moléculaires. n orbitales atomiques conduiront à n orbitales moléculaires.

d) Orbitales liante et antiliante

Calculons la densité de probabilité associée à chaque orbitale moléculaire φ_+ et φ_- . On a

$$\int \varphi_+^2 d\tau = \frac{1}{2(1+S)} [\chi_1^2 + \chi_2^2 + 2\chi_1\chi_2] \quad (2)$$

$$\int \varphi_-^2 d\tau = \frac{1}{2(1-S)} [\chi_1^2 + \chi_2^2 + 2\chi_1\chi_2] \quad (3)$$



La relation (2) prend une valeur importante entre les deux noyaux puisque le terme croisé $2\chi_1 \cdot \chi_2$ s'ajoute aux densités électroniques sur les noyaux. **Cette forte densité électronique entre les noyaux conduit à une attraction noyaux électrons, stabilisante.** La fonction φ_+ est pour cela appelée **l'orbitale moléculaire liante**.

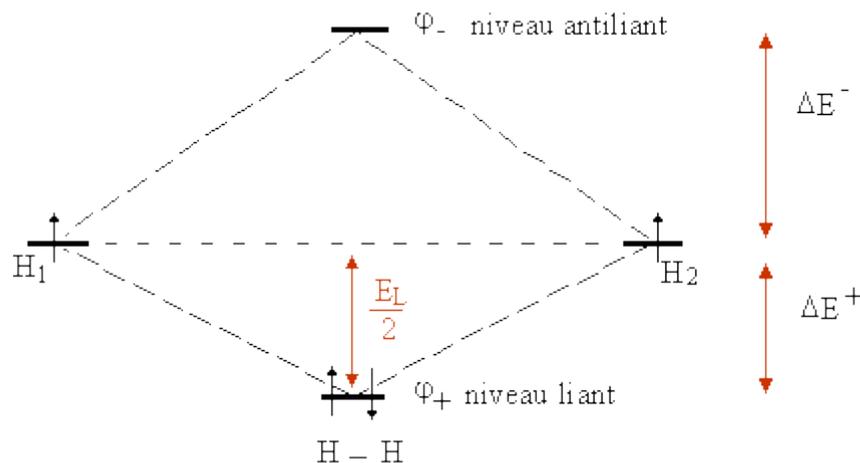
Dans la relation (3) inversement, le terme $2\chi_1 \cdot \chi_2$ se retranche des densités électroniques sur les noyaux. Pour la fonction φ_- , la densité électronique entre les **noyaux sera donc faible ou nulle**. La fonction φ_- est appelée **l'orbitale moléculaire antiliante**.

e) Energie des orbitales moléculaires

Les calculs de l'énergie associée aux orbitales moléculaires φ_+ et φ_- montrent :

- l'énergie E_+ associée à l'orbitale moléculaire φ_+ est inférieure à l'énergie de référence qui est celle des deux orbitales atomiques χ_1 et χ_2 .
- l'énergie E_- associée à l'orbitale moléculaire φ_- est supérieure à l'énergie de référence.

Ces résultats conduisent au diagramme énergétique suivant dans lequel nous avons introduit les deux électrons de la liaison H—H en appliquant les mêmes règles de remplissage que pour les orbitales atomiques (cf. la ressource "Les atomes à plusieurs électrons").





Le diagramme représente les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de la molécule H₂, **dans l'état dit fondamental. Les deux électrons** de spins opposés occupent l'orbitale moléculaire liante φ_+ de plus basse énergie. Pour chaque électron cet abaissement d'énergie représente **approximativement** la moitié de l'énergie de liaison E_L .

Remarque :

- L'orbitale moléculaire liante φ_+ est stabilisée d'une valeur ΔE_+ par rapport à l'énergie des orbitales atomiques initiales, choisies comme référence.
- L'orbitale moléculaire antiliante φ_- est déstabilisée d'une valeur ΔE_- par rapport à l'énergie des orbitales atomiques initiales $|\Delta E_+| < |\Delta E_-|$.

Important :

Une liaison entre deux atomes nécessite que le recouvrement S entre deux orbitales atomiques soit non nul. Plus ce recouvrement est fort, plus la liaison formée est stable. Cette règle du recouvrement maximum sera appliquée par la suite pour justifier l'utilisation de **l'hybridation des orbitales**.

La fonction d'onde totale associée à la molécule H₂ s'écrit :

$$\Psi_T = \varphi_+(1) \times \varphi_+(2)$$

où (1) et (2) représentent les coordonnées des deux électrons de spins opposés qui occupent l'orbitale φ_+ .

3. Forme des orbitales moléculaires

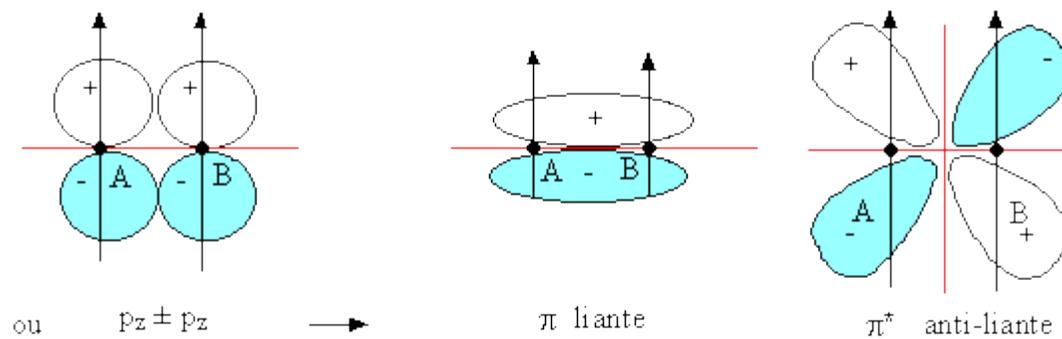
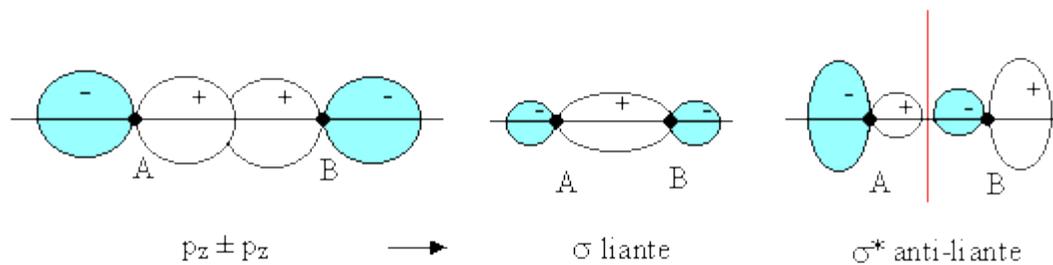
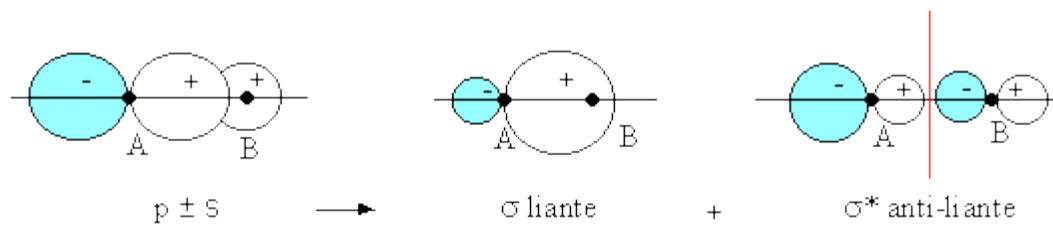
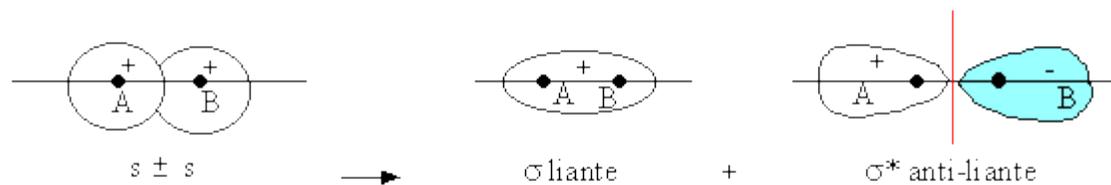
L'orbitale moléculaire, contrairement à l'orbitale **atomique est polycentrique**. Sa forme n'est pas la même suivant qu'il s'agit d'une orbitale **liante** ou **antiliante**. Elle dépend aussi de la nature des orbitales atomiques s, p ou d utilisées pour la construire. Dans l'exemple simple que nous avons décrit (molécule H₂) les deux orbitales φ_+ et φ_- ont la forme ci-contre :



Pour l'orbitale moléculaire liante φ_+ il existe une forte densité électronique entre les deux atomes liés. L'orbitale anti-liante φ_- au contraire, est caractérisée par une densité électronique nulle dans le plan médiateur du segment H — H. La forme ellipsoïdale de l'orbitale liante φ_+ correspond à la somme des deux orbitales atomiques 1s de chaque atome d'hydrogène. Cette orbitale est symétrique par rapport à l'axe qui joint les deux noyaux. Les **orbitales de symétrie axiale** sont aussi appelées **orbitales moléculaires σ** (sigma). La liaison chimique correspondante est **appelée une liaison σ** . L'orbitale antiliante φ_- qui lui est associée est **appelée orbitale moléculaire antiliante σ^*** .

Pour les atomes autres que les atomes d'hydrogène, les orbitales atomiques que l'on utilise pour construire les orbitales moléculaires peuvent être aussi les orbitales atomiques p, d etc. Ainsi l'atome de fluor dont la couche de valence contient des électrons p se lie à lui même pour donner la molécule de difluor F_2 en utilisant les orbitales atomiques 2s et 2p. Dans la molécule PCl_5 on utilise les orbitales atomiques 3s, 3p et 3d, des atomes de phosphore et de chlore pour construire les orbitales moléculaires de cette molécule.

Dans le tableau suivant nous avons représenté les différents types de liaisons possibles obtenues en utilisant les orbitales atomiques s et p. **Les recouvrements non nuls conduisent à une orbitale moléculaire liante** : c'est le cas des recouvrements (s + s), (s + p) ou (p + p). Un recouvrement nul, (s - s), (s - p) ou (p - p) conduit à une orbitale moléculaire antiliante.





Rappelons que les orbitales **moléculaires de symétrie axiale** sont appelées orbitales σ (liantes) tandis que les orbitales antiliantes correspondantes sont appelées σ^* .

Remarquons encore (tableau 1) qu'un recouvrement latéral $p + p$ peut avoir lieu lorsque les axes des orbitales sont parallèles. Ce recouvrement latéral est moins favorable que le recouvrement axial. Pour un recouvrement non nul **l'orbitale moléculaire liante obtenue par recouvrement latéral est appelée une orbitale π . L'orbitale antiliante correspondante est appelée orbitale π^*** . Sauf conditions particulières (liaisons courtes) le recouvrement axial σ est supérieur au recouvrement latéral π . Il en résulte que l'énergie d'une liaison σ est supérieure à l'énergie d'une liaison π entre atomes identiques. Par ailleurs on constate (tableau 1) qu'au niveau d'une liaison π , la molécule possède un plan nodal (en rouge) dans lequel la densité électronique est nulle.

Conclusion :

- La liaison σ admet l'axe internucléaire comme axe de symétrie.
- La liaison π est caractérisée par un plan nodal qui passe par la liaison entre les deux noyaux. La densité électronique est nulle dans ce plan.



La liaison chimique - Méthode LCAO (molécules simples)

1. La molécule de difluor F₂

Nous avons construit les orbitales moléculaires d'un système simple : **la molécule de dihydrogène H₂**. Pour la molécule de difluor F₂ cette construction est bien plus complexe car, si on utilise la relation :

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

la forme analytique de chaque orbitale moléculaire qui en découle se complique, même si on se limite aux électrons de valence de l'atome de fluor caractérisés par une OA 2s et trois OA 2p. Nous allons construire un diagramme très qualitatif des niveaux d'énergie des OM de la molécule F₂ en effectuant simplement les **combinaisons linéaires entre deux orbitales atomiques de même énergie et de même nature**.

En se limitant aux seuls électrons de valence on construit ainsi trois types d'orbitales moléculaires :

- les orbitales moléculaires σ et σ^* obtenues en combinant les OA 2s de chaque atome de fluor. On les appellera : σ_{2s} et σ^*_{2s} .
- Les orbitales moléculaires σ_{2px} et σ^*_{2px} issues de deux OA 2px disposées selon l'axe de la liaison F — F. (le choix de cet axe est arbitraire puisque les trois OA p sont identiques).
- Les orbitales moléculaires, π_{2py} et π^*_{2py} , π_{2pz} et π^*_{2pz} qui sont perpendiculaires à l'axe des noyaux pris comme axe des x. Nous allons pouvoir construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires en nous rappelant que :
 - L'énergie des OA 2s est inférieure à celle des OA 2p.
 - Le recouvrement axial σ est plus stabilisant que le recouvrement latéral π .
 - Dans l'état fondamental d'une molécule, les électrons occupent les orbitales de plus basse énergie.

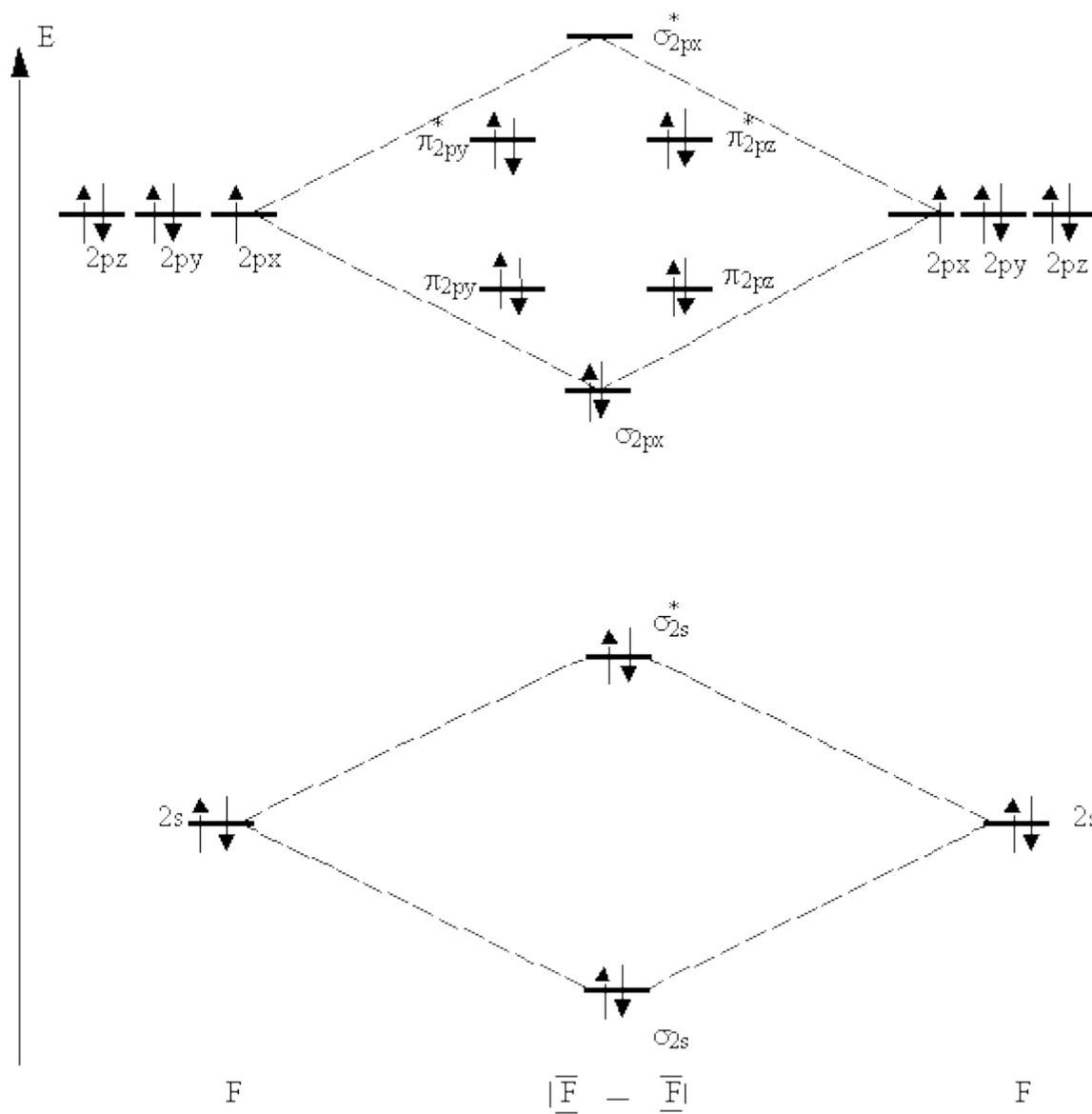


- On ne peut mettre que deux électrons de spins opposés dans une orbitale atomique ou moléculaire: **Règle de Pauli**.

L'application de ces règles conduit au diagramme suivant, appelé **diagramme de corrélation** des niveaux d'énergie électronique.

Remarque :

Le diagramme ci-dessous des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de la molécule F_2 est un diagramme simplifié. Nous avons supposé que les orbitales atomiques 2s et 2p n'interagissent pas entre elles.





On constate sur ce diagramme que seule l'orbitale moléculaire σ_{2px} qui contient 2 électrons est associée à une orbitale et σ^*_{2px} vide. Il en résulte une seule liaison simple de type σ entre les deux atomes de fluor. **Pour chacune des autres orbitales moléculaires du système l'effet stabilisant de l'orbitale liante est compensé par l'effet déstabilisant de l'orbitale antiliante correspondante.** On retrouve ici le résultat du modèle de Lewis : il existe entre les deux atomes de fluor une liaison chimique qui résulte de la mise en commun de un électron par chaque atome. On retrouve aussi les 6 doublets libres (3 doublets par atome de fluor) qui n'ont aucune contribution à la liaison formée.

2. Molécule hétéroatomique

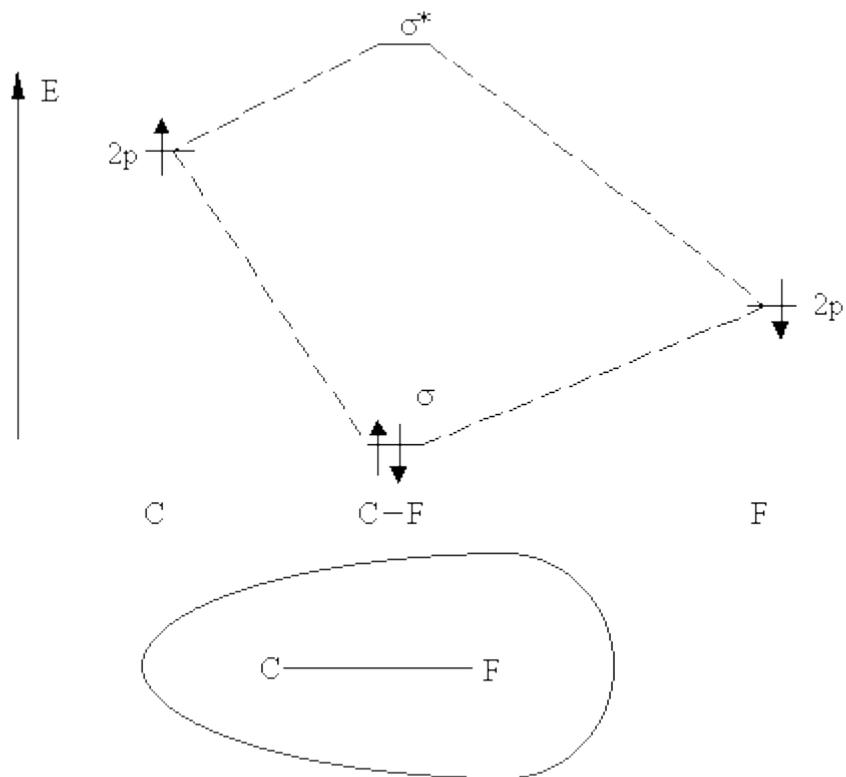
On peut utiliser l'approximation L.C.A.O. pour construire une orbitale moléculaire de liaison entre deux atomes différents. Considérons deux atomes A et B et appelons χ_A et χ_B les deux orbitales atomiques de A et B utilisées pour construire l'O.M de liaison entre A et B. Comme pour la molécule H_2 on pourra construire l'orbitale moléculaire φ_+ telle que :

$$\varphi_+ = c_A \chi_A + c_B \chi_B$$

On aura $c_A \neq c_B$ puisque les deux atomes A et B sont différents. Pour construire le diagramme de corrélation il faut aussi tenir compte des énergies relatives des orbitales atomiques χ_A et χ_B . Pour une même valeur de n, **l'orbitale de plus basse énergie appartient à l'atome le plus électronégatif.** Cette orbitale de plus basse énergie a **une participation plus importante dans l'orbitale liante.** Ainsi, si l'atome A est plus électronégatif que l'atome B le coefficient c_A de la fonction φ_+ sera supérieur au coefficient c_B . Nous n'indiquons pas ici comment sont calculés les coefficients c_A et c_B . Comme $c_A > c_B$ ceci se traduit, pour les électrons de la liaison covalente A—B (placés dans l'orbitale liante), par une densité de probabilité plus élevée au voisinage de l'atome le plus électronégatif A.

Exemple : liaison C — F

Nous ne représentons sur le diagramme de corrélation ci-dessous que la construction de l'orbitale moléculaire liante σ de la liaison C—F.



Remarques :

- Contrairement à H_2 , **l'orbitale moléculaire de la liaison C—F est dissymétrique**. La densité électronique est plus forte sur le fluor qui est l'atome le plus électro-négatif.

- Nous avons indiqué que l'interaction entre les deux OA dépend du recouvrement S entre ces deux orbitales. On peut montrer que la différence d'énergie entre les OA qui interagissent est un facteur important dans le calcul de ce recouvrement. Si cette différence d'énergie est nulle ou faible on aura un fort recouvrement et si cette différence d'énergie est importante le recouvrement diminue fortement. Cela explique pourquoi, nous n'avons considéré dans la construction des diagrammes de corrélation que les seuls électrons de la couche de valence. Les orbitales internes sont



trop basses en énergie pour interagir avec les orbitales des niveaux supérieurs. Ces orbitales sont fortement contractées sur le noyau et n'ont qu'un faible recouvrement avec les orbitales des atomes voisins.

La liaison chimique - Le moment dipolaire

1. Définition

On appelle dipole, le système formé de deux charges égales mais de signe opposé séparées par une distance d . Un dipole est caractérisé par son moment dipolaire électrique μ tel que :

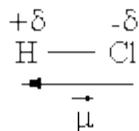
$$\|\vec{\mu}\| = q \cdot d = \mu$$

μ s'exprime en Coulomb. mètre (C.m). Cette grandeur s'exprime aussi souvent en Debye : $1 \text{ Debye} = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$.

Le moment dipolaire est une grandeur qui se mesure expérimentalement. **L'existence d'un moment dipolaire dans une molécule a son origine dans la différence d'électronégativité entre atomes.** Nous avons vu que la densité électronique est plus élevée au voisinage de l'atome le plus électronégatif. Ceci entraîne une dissymétrie dans la répartition des électrons de liaison. **On dit que la molécule est polaire** car le barycentre des charges positives n'est plus confondu avec le barycentre des charges négatives. La molécule est donc assimilable à un dipole.

La molécule H—Cl possède un moment dipolaire électrique non nul. En phase gazeuse on mesure expérimentalement $\mu = 1,08 \text{ Debye}$ pour cette molécule.

Par convention, le vecteur moment dipolaire expérimental est orienté de la charge négative vers la charge positive (**NB** : Cette convention peut être inversée dans certains livres de chimie). Les notations $+\delta$ et $-\delta$ représentent des charges partielles; c'est, bien sûr, l'atome le plus électronégatif qui porte la charge partielle négative.



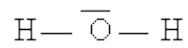
2. Moments de liaison

Pour les molécules qui possèdent plus de deux atomes, on peut, lorsqu'il n'est pas nul, mesurer un moment dipolaire expérimental. Cette grandeur est la mesure du moment dipolaire global de cette molécule. Les chimistes ont été amenés à définir des moments **dipolaires de liaison**, en considérant que le moment dipolaire total d'une molécule peut être calculé avec une bonne approximation comme la **somme vectorielle de moments de liaisons. Les valeurs de ces moments dipolaires de liaisons sont assimilés au moment dipolaire d'une molécule diatomique.** Nous indiquons ci-dessous les valeurs de quelques moments de liaison.

Liaison	μ (Debyes)
C — H	≈ 0
O — H	1,51
N — H	1,31
C — O	0,75
C — Cl	1,57

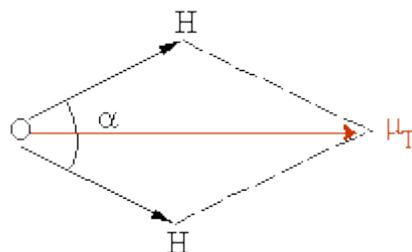
Applications :

- considérons la molécule d'eau : H_2O . La structure de Lewis de cette molécule est la suivante.





Cette molécule possède un moment dipolaire non nul. On a $\mu_{\text{exp}} = 1,84$ Debyes. Ce résultat nous donne une information sur la géométrie de cette molécule. La molécule d'eau n'est pas linéaire, l'angle est différent de 180° car, si cette molécule était linéaire, son moment dipolaire serait nul. Calculons la valeur de l'angle .



-Soit α la valeur de l'angle $\widehat{\text{H}\text{O}\text{H}}$. Le moment dipolaire total peut se calculer à partir du moment de liaison μ_{OH} (voir tableau ci-dessus).

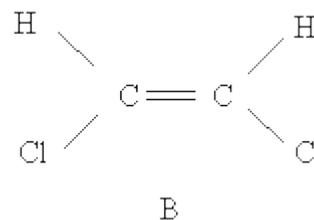
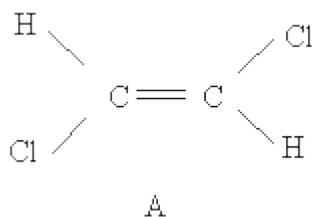
On peut écrire :

$$\mu_T = 2 \mu_{\text{OH}} \cdot \cos(\alpha/2) = 2 \times 1,51 \cdot \cos(\alpha/2) = 1,84 \text{ Debyes} \quad \text{d'où } \alpha \approx 105^\circ$$

Conclusion :

La mesure du moment dipolaire total et l'utilisation des moments de liaison permet de déterminer certains paramètres géométriques des molécules. Ici on a déterminé la valeur de l'angle de liaison $\widehat{\text{H}\text{O}\text{H}}$ de la molécule d'eau.

- Considérons maintenant les deux molécules suivantes :





ces deux molécules, qui contiennent le même nombre d'atomes de même nature sont appelées des stéréoisomères (voir module C5 de TESS). Si on effectue l'addition vectorielle des moments de liaison de ces molécules on obtient $\mu = 0$ pour A et $\mu \neq 0$ pour B. La mesure expérimentale de leur moment dipolaire permet donc de les différencier sans ambiguïté puisque expérimentalement on obtient $\mu_A = 0$ et $\mu_B = 1,9$ Debyes.

3. Caractère ionique d'une liaison

Nous avons vu que dans une liaison covalente entre deux atomes de nature différente, et notamment d'électronégativité différente, l'orbitale moléculaire de liaison n'est pas symétrique. On dit que cette liaison possède un **caractère ionique**, ce qui se traduit expérimentalement par l'existence d'un moment dipolaire électrique de liaison non nul.

Définition : On appelle caractère ionique δ (ou charge partielle relative) d'une liaison, le rapport entre le moment dipolaire expérimental de cette liaison et le moment dipolaire théorique de la liaison correspondante purement ionique (dans ce cas on a : $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C, charge élémentaire).

$$\text{Soit : } \delta = \mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{ionique}}$$

Exemple :

Pour H — Cl, $\mu_{\text{exp}} = 1,08$ Debyes. La longueur de la liaison H — Cl est égale à 0,128 nm.

On aura donc :

$$\delta = \frac{1,08 \times 0,33 \cdot 10^{-29}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,128 \cdot 10^{-9}} \quad \text{d'où } \delta = 0,17$$

Le caractère ionique augmente régulièrement avec la différence d'électronégativité entre les atomes de la liaison considérée. En effet, dans la série des acides halogénés de formule HX (X est un halogène), on constate dans le tableau suivant que les valeurs du caractère ionique δ des liaisons H—X varient comme la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre les atomes H et X.



	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta \chi$	1,9	0,9	0,7	0,4
δ	0,43	0,17	0,11	0,05

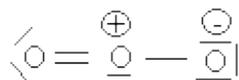
La liaison H — F a un fort caractère ionique, environ 50%. La liaison HI au contraire a un caractère ionique très faible. On peut donc considérer cette liaison comme une liaison covalente pure.

La liaison chimique - La mésomérie

1. Origine

Le modèle de la liaison covalente à deux électrons (Modèle de Lewis) a pour conséquence la localisation des électrons de liaison entre les atomes liés. Cette forte localisation se mesure par le recouvrement S (voir la ressource "Les orbitales moléculaires"). De nombreux exemples justifient le choix du modèle choisi : H₂, F₂, H₂O etc... Le modèle est ici satisfaisant car il rend compte de manière correcte, des observations expérimentales. Dans certains cas cependant, le modèle de la liaison localisée ne permet pas de rendre compte de façon satisfaisante de la réalité.

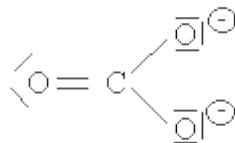
Prenons le cas de la molécule d'ozone O₃. Cette molécule est non cyclique. Si nous écrivons sa formule de Lewis on est conduit à la structure suivante :





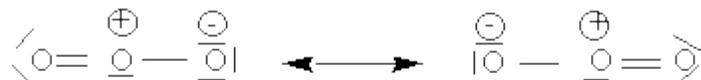
L'atome central est doublement lié avec un atome d'oxygène, mais on ne peut former qu'une liaison covalente simple avec le deuxième atome d'oxygène (voir la ressource "La liaison covalente"). Cette représentation est en contradiction avec l'expérience car les deux liaisons de la molécule d'ozone ont des longueurs égales : $d_{O-O} = 0,128 \text{ nm}$. Ces deux liaisons sont donc de la même nature.

L'ion carbonate CO_3^{2-} pose lui aussi un problème. Ecrivons sa structure de Lewis.



On est amené à écrire pour l'ion carbonate une liaison double $\text{C} = \text{O}$ et deux liaisons simples $\text{C} - \text{O}$. En réalité les trois liaisons carbone oxygène dans l'ion carbonate sont identiques et de longueurs égales : $d_{\text{C-O}} = 0,131 \text{ nm}$ (calcite CaCO_3).

On peut trouver de nombreux autres exemples où le modèle de Lewis ne rend pas compte de la réalité expérimentale. Pour tenir compte des données expérimentales, tout en conservant le concept des liaisons localisées, on va représenter la formule de ces molécules comme résultant de la superposition de plusieurs formules appelées **formules limites** ou **formules mésomères**. Pour la molécule d'ozone O_3 on peut écrire les deux formules limites suivantes :

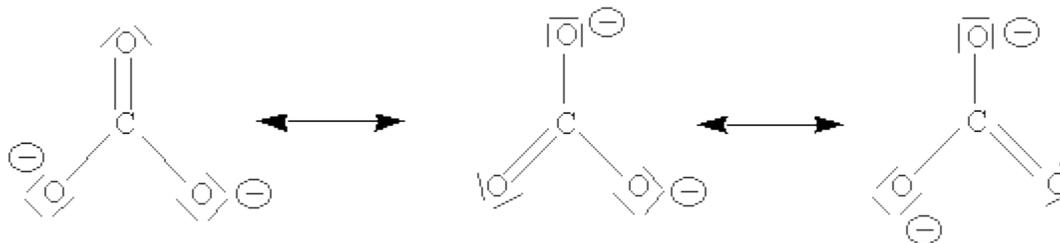


Ces deux formules étant symétriques on leur attribue un "poids" identique et chacune représente 50% de la "formule réelle".

Remarque :

La flèche à deux pointes est exclusivement utilisée pour indiquer une relation de mésomérie.

Dans le cas de l'ion carbonate on peut écrire les trois formules limites suivantes :



On attribue à chacune de ces formules un "poids" de 1/3 dans la représentation de la formule globale.

Dans le cas de la molécule d'ozone et de l'ion carbonate les contributions respectives de chaque formule limite conduit à des longueurs de liaisons identiques, résultat en accord avec l'expérience.

Cas du butadiene : la molécule de butadiene peut être représentée par les trois formules limites suivantes :



Cette représentation traduit-elle une réalité physique caractéristique de la molécule de butadiene ? Si cela est vrai, la liaison centrale doit présenter un caractère de double liaison dont l'importance dépend du poids des deux formules limites ioniques. La longueur de la liaison centrale du butadiene est égale à 0,146 nm (valeur expérimentale). Cette valeur est intermédiaire entre celle de la simple liaison carbone carbone : 0,154 nm et celle de la double liaison : 0,134 nm. L'utilisation d'une représentation faisant appel aux trois formules limites du butadiene traduit mieux la réalité au niveau des longueurs de liaisons.

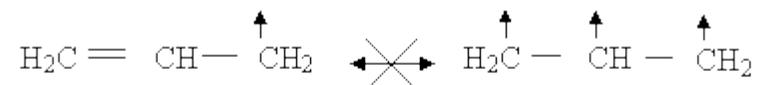
2. Ecriture des formules limites



Les règles qui régissent l'écriture des formules limites éventuelles sont rappelées ci-dessous. N'oubliez pas qu'il est nécessaire de respecter dans l'écriture de chaque formule limite les règles théoriques fondamentales déjà énoncées, en particulier la **Règle de Pauli**.

Règles de mésomérie

1 - Pour obtenir des formules limites mésomères, on peut déplacer des électrons π ou n (et ceux-là seulement) occupant des OM adjacentes dont les axes sont parallèles. Les formules de Lewis qui en découlent doivent posséder le même nombre d'électrons célibataires.

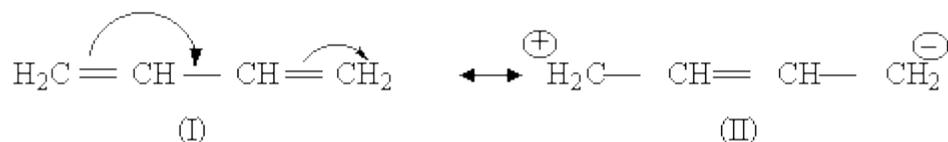


2 - L'énergie réelle de la molécule est inférieure à l'énergie théorique calculée pour tout système correspondant à une formule limite. La différence entre ces deux valeurs est appelée "énergie de résonance".

3 - Plus une formule correspond à un système stable et plus sa contribution ou "poids" à la molécule réelle est importante. Des formules limites équivalentes interviennent pour le même poids statistique. (cf la molécule d'ozone et l'ion carbonate).

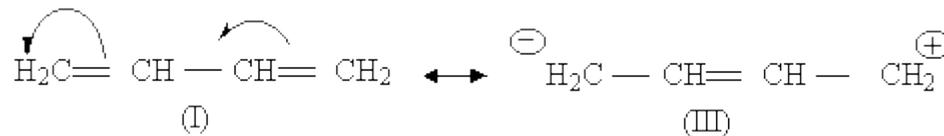
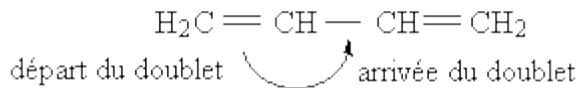
4 - Une formule correspond à un système est d'autant plus stable :

- qu'elle contient plus de liaisons covalentes (toute apparition de charges diminue la stabilité).



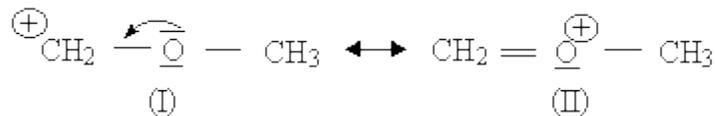
Remarque:

Par convention on représente les déplacements des électrons π (et des électrons n) par une flèche (Voir règle n°1).



(I) est plus stable que (II) et (III) (qui sont équivalentes).

- que les atomes y possèdent une structure de type gaz rare.

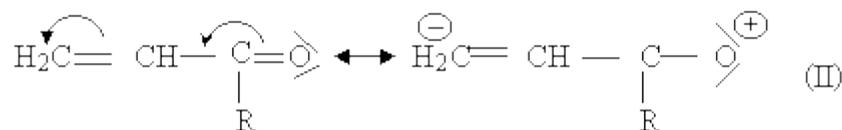
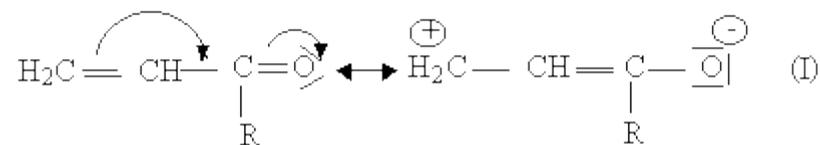


(II) plus stable que (I)

- que les charges \ominus sont portées par les atomes électronégatifs et les charges \oplus par les atomes peu électronégatifs.



(II) plus stable que (I)



(I) plus stable que (II). En pratique on n'écrit pas les formules limites de types (II).

Applications :

En plus des exemples utilisés nous allons écrire les formules limites possibles des molécules et ions suivants :



Pour le composé A, le squelette des liaisons σ de la molécule correspond à une structure de Lewis habituelle. Les différentes formules limites possibles résultent de la présence du système π de la double liaison et des doublets libres de l'atome de chlore. On pourra écrire en respectant les règles énoncées :

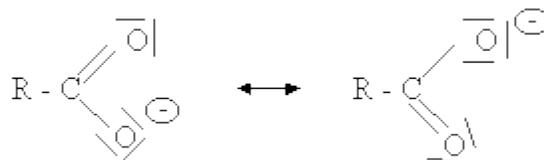


Pour l'ion azide N_3^- :





Pour l'ion carboxylate $R - COO^-$:



3. Energie de résonance

L'utilisation des **formules limites dans la représentation de Lewis**, traduit l'existence de liaisons délocalisées. Outre les paramètres géométriques expérimentaux dont les valeurs sont mieux représentées par l'utilisation des formes limites, l'existence de cette délocalisation se traduit par un **gain global d'énergie par rapport au système localisé**. Ce **gain d'énergie est appelé, énergie de résonance** (Voir règle n°2).



Cas du benzène :

La molécule de benzène est l'exemple type du système à liaisons délocalisées. On peut écrire plusieurs formules limites pour la molécule de benzène. L'existence de ces formules limites conduit pour la molécule de benzène à une énergie de résonance, que l'on peut calculer à partir des grandeurs thermodynamiques :

- l'enthalpie d'hydrogénation du benzène en cyclohexane: $208,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

- l'enthalpie d'hydrogénation du cyclohexène en cyclohexane: $119,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

On déduit à partir de l'enthalpie d'hydrogénation du cyclohexène que l'enthalpie d'hydrogénation du cyclohexatriène (3 doubles liaisons **localisées** : molécule hypothétique !!!) est égale à : $119,5 \times 3$ soit $358,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette énergie d'hydrogénation concerne donc trois doubles liaisons indépendantes localisées. La comparaison des enthalpies d'hydrogénation du benzène et du cyclohexatriène montre que la molécule de benzène (3 doubles liaisons **délocalisées**) est plus stable que la molécule de cyclohexatriène (ce qui explique pourquoi cette dernière n'existe pas).



La différence d'énergie observée : $358,6 - 208,0 = 150,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est appelée l'**énergie de résonance de la molécule de benzène**.

La géométrie des molécules - Détermination des paramètres

1. Introduction

Comme pour un objet macroscopique, on peut définir pour une molécule, les paramètres géométriques qui caractérisent les positions des atomes les uns par rapport aux autres. Pour cela on détermine soit les coordonnées cartésiennes, x_i, y_i, z_i de chaque atome i , soit les coordonnées internes r_i, θ_i, φ_i (attention : ce ne sont pas des coordonnées sphériques). Les coordonnées internes sont les plus "parlantes" pour les chimistes car elles représentent dans la molécule, les **longueurs de liaisons**, les **angles de liaison** et les **angles dièdres**.

Rappel : On appelle angle dièdre, l'angle formé par deux plans. Dans une molécule un angle dièdre est défini par quatre atomes non alignés i, j, k, l .

Les paramètres géométriques d'une molécule peuvent être déterminés expérimentalement en utilisant soit des techniques de diffraction : **Rayons X, Electrons, Neutrons**, soit la spectroscopie microondes (pour les petites molécules).

Ces paramètres géométriques peuvent aussi être obtenus par le calcul. Pour cela on calcule l'énergie de la molécule puis on optimise la valeur de

cette énergie en imposant à tous les paramètres géométriques q_i de la molécule, la condition $\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0$.

Nous avons vu que la résolution exacte de l'équation de Schrödinger, qui conduit au calcul de l'énergie n'est possible que pour l'atome d'hydrogène (voir la ressource "Les atomes à plusieurs électrons"). Pour les espèces autres que l'atome d'hydrogène les calculs de l'énergie sont donc approchés. Il en sera de même des paramètres géométriques fournis par les calculs.

Remarque :



Depuis les dix dernières années on assiste au perfectionnement des méthodes de calcul et à l'augmentation de la puissance des calculateurs. Grâce à ces développements, on peut aujourd'hui déterminer les paramètres géométriques d'une molécule de 50 atomes et plus avec une précision satisfaisante.

En résumé, si l'on veut connaître les paramètres géométriques d'une molécule nouvelle, on doit faire appel à des techniques expérimentales ou théoriques (calcul) que seuls les laboratoires spécialisés peuvent fournir. Pour une molécule connue, la littérature scientifique fournit le plus souvent ces informations.

Les méthodes que nous venons de décrire s'adressent en fait à des spécialistes qui doivent utiliser des données de plus en plus précises, mais nous allons voir qu'à partir de méthodes simples, il est possible de déterminer avec des ordres de grandeur corrects, les paramètres géométriques d'une molécule.

2. Longueur de liaison. Rayon de covalence.

L'observation des distances interatomiques entre 2 atomes donnés montre que cette distance varie très peu d'une molécule à l'autre. La distance entre deux atomes dans une liaison covalente dépend essentiellement de la nature des atomes liés.

Les chimistes ont donc défini pour chaque atome une grandeur caractéristique appelée : **rayon de covalence**. Pour un atome A sa valeur est égale à la demi longueur de la liaison covalente A—A.

Ainsi pour l'atome de carbone, la distance moyenne carbone carbone observée étant de 0,154 nm, le rayon de covalence r_C de l'atome de carbone est égal à : $r_C = 0,154/2 = 0,077$ nm.

Pour l'atome de chlore on calcule $r_{Cl} = 0,199 / 2$ soit $r_{Cl} = 0,0995$ nm.

Quelques rayons de covalence ont été donnés dans le tableau 7 de la ressource "Rayon des atomes et tableau périodique". Ce tableau est présenté à nouveau ci-dessous :

Quelques rayons de covalence (en nm)



H 0,037							
Li 0,134	Be 0,089		B 0,082	C 0,077	N 0,070	O 0,066	F 0,060
Na 0,154	Mg 0,130		Al 0,118	Si 0,111	P 0,106	S 0,102	Cl 0,099
K 0,196	Ca 0,174	...	Ga 0,126	Ge 0,122	As 0,119	Se 0,116	Br 0,114
							I 0,133

A partir des rayons de covalence des atomes on peut prévoir, en utilisant une simple règle d'additivité, les distances interatomiques avec une assez bonne approximation. On peut par exemple calculer la longueur de la liaison carbone chlore dans la molécule de tétrachlorure de carbone : CCl_4 , en effectuant la **somme des rayons de covalence des atomes de carbone et de chlore soit** :

$$d_{\text{C-Cl}} = r_{\text{C}} + r_{\text{Cl}} = 0,077 + 0,0995 \quad \text{d'où} \quad d_{\text{C-Cl}} = 0,1765 \text{ nm.}$$

La valeur expérimentale étant égale à 0,1766 nm, on observe un bon accord entre la valeur expérimentale et la valeur calculée.

Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous une série de distances interatomiques expérimentales d'une part et calculées d'autre part. On constate le plus souvent un bon accord entre ces valeurs. La règle d'additivité des rayons de covalence des atomes conduit à une détermination simple et rapide des distances interatomiques dans les molécules, avec une assez bonne approximation.



Distances interatomiques (en nm). Additivité.

	d exp	d calc		d exp	d calc		d exp	d calc
C — H	0,109	0,108	N — H	0,102	0,101	P — H	0,142	0,140
C — O	0,142	0,151	N — F	0,137	0,146	P — F	0,152	0,182
C — N	0,148	0,151	N — C	0,173	0,173	P — Cl	0,204	0,209
C — S	0,182	0,181	N — Br	0,188	0,188	P — Br	0,223	0,224
C — F	0,136	0,149	N — O	0,146	0,148	As — H	0,52	0,151
C — Cl	0,177	0,176	N — N	0,147	0,148	As — F	0,172	0,193
C — Br	0,191	0,191	N — S	0,174	0,178	As — Cl	0,216	0,220
C — I	0,216	0,210	S — H	0,133	0,133	As — Br	0,236	0,235

NB : 1nm (nanomètre) = 10^{-9} m

Remarques :

a- Dans le cas des liaisons multiples, (double ou triple liaison) on constate que pour un même type d'atome la distance interatomique diminue lorsque la multiplicité de la liaison augmente. On a par exemple : $d_{C-C} = 0,154$ nm, alors que: $d_{C=C} = 0,135$ nm et $d_{C\equiv C} = 0,120$ nm

b- Pour les liaisons multiples on définit aussi de façon analogue un rayon de covalence double ou triple. Pour l'atome de carbone on obtient 0,0675 nm pour le rayon covalent double et 0,060 nm pour le rayon covalent triple. Pour l'atome d'azote, ces rayons valent respectivement 0,062 nm et 0,055 nm, tandis que le rayon covalent double de l'atome d'oxygène est égal à 0,062 nm.



On obtient pour la double liaison C=O une longueur égale à : $0,067 + 0,062$ soit $0,129$ nm, valeur en bon accord avec la valeur expérimentale $d_{C=O} = 0,121$ nm.

3. Angles de liaisons. Théorie de Gillespie

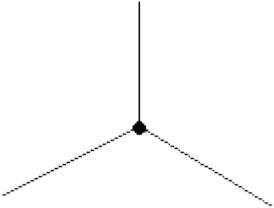
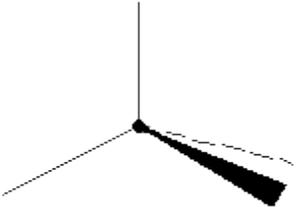
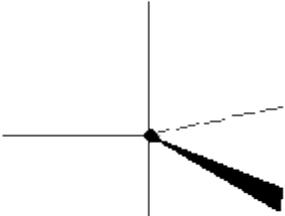
Les angles de liaison dans les molécules peuvent eux aussi être prévus avec une bonne approximation en appliquant la **Règle de Gillespie**. Cette règle repose sur les idées de Sidgwick et Powell (1940).

Selon cette règle, la disposition géométrique des orbitales moléculaires autour d'un centre atomique quelconque dépend du nombre de doublets d'électrons de valence entourant cet atome.

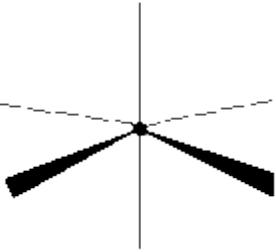
Comme les orbitales moléculaires (doublets de liaisons et doublets libres) représentent les régions de l'espace occupées par les électrons, **l'arrangement préférentiel d'un nombre donné de doublets d'électrons est celui qui maximise leurs distances respectives**. Chaque doublet d'électrons occupera une région bien définie de l'espace d'où seront exclus les autres électrons. Ceci peut être considéré comme une conséquence du Principe de Pauli selon lequel seuls les électrons de spins opposés peuvent occuper une même région de l'espace tandis que les électrons de même spin se repoussent au maximum.

Suivant le nombre de doublets d'électrons de la couche de valence, on peut prévoir les dispositions suivantes autour des atomes. La disposition des orbitales est appelée la **figure de répulsion (FR)** :



Nombre de doublets	Disposition des orbitales : FR (en 2D, représentation de Cram)	Disposition des orbitales (en 3D - plug-in CHIME)	Type de FR Valeur des angles
2			linéaire 180°
3			triangle plan 120°
4			tétraèdre $109^{\circ}28' \approx 109,5^{\circ}$
5			bipyramide à base triangulaire 90° et 120°



6			octaèdre 90°
---	---	--	-----------------

Note : vous pouvez faire bouger les molécules en 3D avec votre souris et modifier leur taille avec la touche "shift" et la souris.

NB : Conventions de dessin pour représenter les molécules dans l'espace (représentation dite "de Cram" ou "en coins volants") :

- les liaisons écrites avec un trait fin se trouvent dans le plan d'écriture;
- les liaisons écrites avec un trait appuyé se trouvent en avant du plan d'écriture;
- les liaisons écrites avec un trait en pointillé se trouvent en arrière du plan d'écriture.

Les dispositions spatiales des doublets nous permettent de prévoir **la géométrie de toute molécule AX_n**. Il suffit simplement de compter le nombre de doublets d'électrons (on dit encore paires d'électrons) appartenant à la couche de valence de la molécule et entourant l'atome central A.
Ces paires d'électrons constituent soit des liaisons chimiques soit des doublets libres.

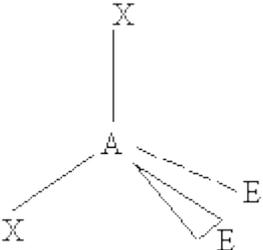
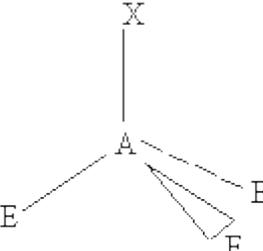
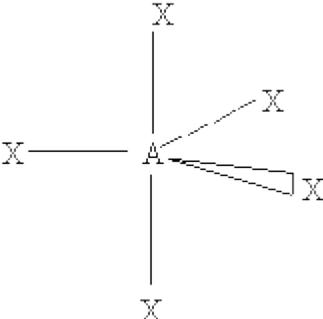
De manière générale nous appelons **X les ligands** et **E les doublets libres**. On peut prévoir les dispositions suivantes :

Type de molécule	Figure de répulsion	Disposition des doublets (2D)	Géométrie de la molécule	Représentation en 3D (plug-in CHIME)
AX ₂	linéaire	X — A — X	Géom. : linéaire Angle : 180° Ex : BeCl ₂	

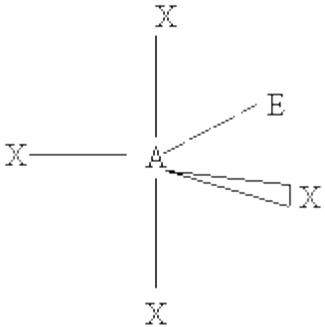
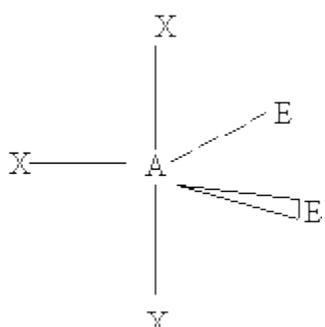
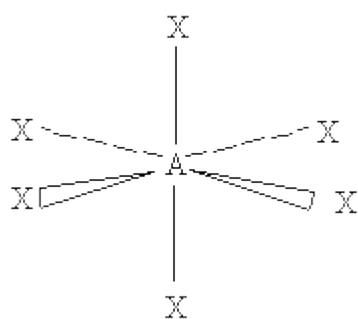


AX₃	triangle plan		Géom. : triangulaire plane Angle : 120° Ex : BCl ₃	
AX₂E	triangle plan		Géom. : en V Ex : O ₃	
AX₄	tétraèdre		Géom. : tétraédrique Angle : 109°28' (=109,5°) Ex : CH ₄	
AX₃E	tétraèdre		Géom. : pyramidale Ex : NH ₃	

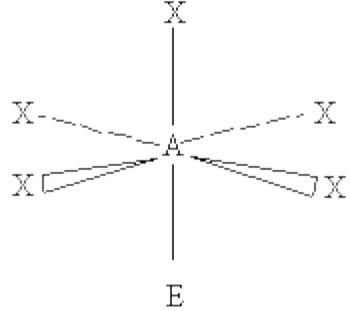
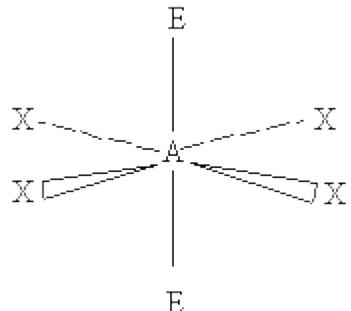


AX_2E_2	tétraèdre		Géom. : en V Ex : H ₂ O	
AXE_3	tétraèdre		Géom. : linéaire Ex : HF	
AX_5	bipyramide à base triangulaire		Géom. : bipyramide trigonale Angles : 120° et 90° Ex : PCl ₅	



AX₄E	bipyramide à base triangulaire		Géom. : "papillon" Ex : SF ₄	
AX₃E₂	bipyramide à base triangulaire		Géom. : en T Ex : ICl ₃	
AX₆	octaèdre		Géom. : octaédrique Angles : 90° Ex : SF ₆	



AX_5E	octaèdre		Géom. : pyramide à base carrée Ex : BrF_5	
AX_4E_2	octaèdre		Géom. : carré Ex : IF_4^-	

L'hypothèse selon laquelle la distance entre paires d'électrons doit être maximale revient à supposer que les paires d'électrons occupent des orbitales dures et impénétrables et qu'elles se repoussent selon une loi de Coulomb. Il faut tout de même admettre qu'une certaine interpénétration entre les orbitales moléculaires est possible. Dans la théorie de Gillespie on a fait en plus implicitement deux hypothèses supplémentaires.

- On a tout d'abord supposé que les électrons internes n'intervenaient pas, ce qui revient à dire que les couches internes sont de symétrie sphérique.
- On a aussi supposé que tous les électrons de valence étaient équivalents quels que soient leurs atomes d'origine. Cela revient à dire qu'ils se trouvent en moyenne à la même distance de l'atome central A. Nous allons voir que l'on peut tenir toutefois compte de la nature des



paire d'électrons.

Cas des liaisons multiples

La géométrie des molécules possédant des liaisons multiples peut aussi être déterminée à l'aide de la théorie de Gillespie. On considère que les deux paires d'électrons d'une double liaison ou les trois paires d'électrons d'une triple liaison occupent simplement une orbitale plus importante qu'une orbitale de simple liaison. **On compte alors la liaison multiple comme une seule paire d'électrons.** Ainsi la géométrie de la molécule d'éthylène ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) résulte de l'arrangement à 120° de trois orbitales de liaison autour de chaque C. Pour la molécule d'éthyne ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), on a deux orbitales de liaison à 180° . Nous reviendrons sur la géométrie de ces molécules dans le paragraphe concernant le principe de l'hybridation.

4. Influence de la forme et de la taille des doublets

On peut améliorer le modèle de Gillespie si l'on tient compte de la différence de nature des doublets. Cela revient à dire que toutes les orbitales moléculaires considérées ne sont pas équivalentes. On peut avoir :

- un atome central porteur de un ou plusieurs doublets libres.
- des atomes de nature différente liés à l'atome central.
- des liaisons multiples.

Cette situation conduit à formuler les hypothèses complémentaires suivantes :

- 1) Un doublet libre est plus volumineux et occupe plus d'espace autour d'un atome qu'un doublet de liaison.
- 2) Le volume occupé par un doublet de liaison autour d'un atome, décroît lorsque l'électronégativité de l'atome lié à l'atome central augmente.



3) Le volume occupé par une liaison multiple (double ou triple) est supérieur à celui occupé par une liaison simple.

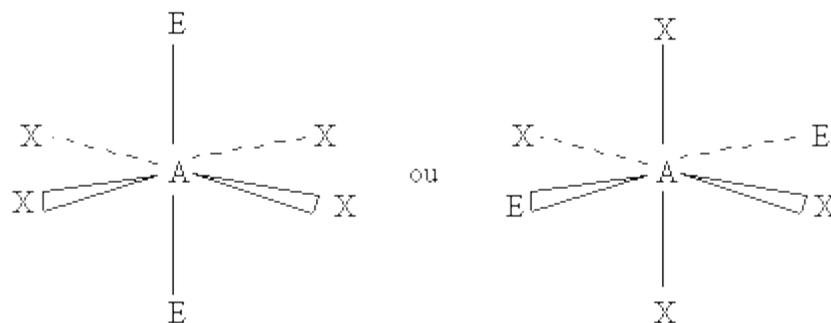
a) Influence des doublets libres

Pour un doublet libre l'attraction électron-noyau n'est produite que par un seul noyau, contrairement au doublet de liaison. Le doublet libre est moins localisé dans l'espace. Ceci justifie l'hypothèse 1. Qu'observe t-on expérimentalement ?

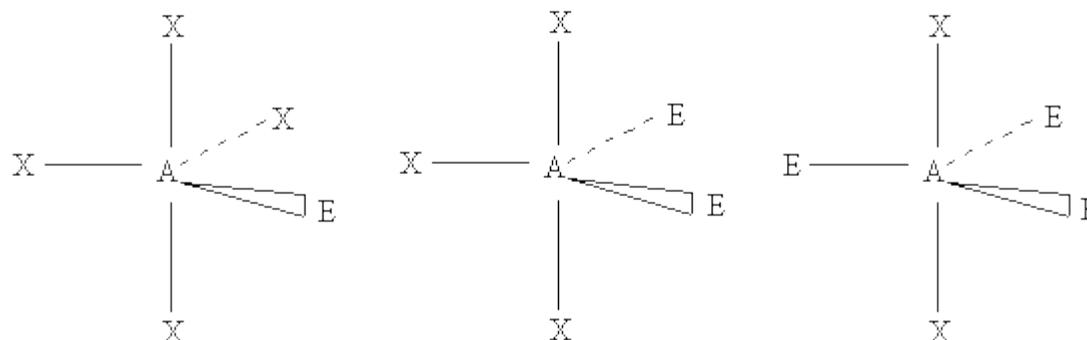
Considérons les molécules suivantes : CH_4 , NH_3 et H_2O , respectivement de type AX_4 , AX_3E , AX_2E_2 et ayant toutes une figure de répulsion tétraédrique. Dans ces molécules on remplace successivement un puis deux doublets de liaison par un puis deux doublets libres quand on passe de la molécule de méthane à la molécule d'eau. Si l'hypothèse 1 est correcte cela signifie que l'angle $\text{H}-\text{A}-\text{H}$ qui est de $109^\circ 28'$ (angle du tétraèdre) dans la molécule de méthane, va diminuer pour tenir compte de l'encombrement apporté par les doublets libres. C'est ce que l'on constate expérimentalement : CH_4 ($109^\circ 28'$) ; NH_3 (107°) et H_2O (105°).

Ce résultat montre clairement que les doublets libres moins localisés donc plus encombrants, repoussent les doublets de liaison plus fortement que ne le font les doublets de liaison entre eux.

L'application de l'hypothèse 1 nous permet aussi de déterminer les positions des doublets libres lorsqu'il existe plusieurs dispositions possibles. Ainsi les molécules AX_4E_2 sont toujours planes car les doublets libres se placent dans des directions opposées. (cf. schéma ci-dessous)



De même dans les molécules de type AX_4E , AX_3E_2 ou AX_2E_3 les doublets libres occupent toujours les positions dites **équatoriales** car il y a plus de place pour le doublet occupant cette position. Il en résulte les figures de répulsion suivantes :



b) Influence de l'électronégativité des atomes liés à l'atome central

Les atomes liés à l'atome central et désignés par la lettre X sont appelés les **ligands**. Si on augmente l'électronégativité du ligand X ceci se traduit par un déplacement du doublet de liaison vers le ligand (voir la ressource "Application de la méthode LCAO aux molécules simples"). Ce déplacement va provoquer une diminution du volume de l'orbitale de liaison au niveau de l'atome central, donc diminuer le caractère répulsif de cette orbitale de liaison. Il y aura plus de place pour les autres orbitales d'où une diminution de l'angle de liaison lorsque l'électronégativité du ligand X augmente. Nous justifions ici l'hypothèse 2.

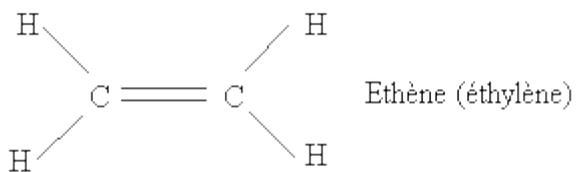
Considérons les molécules suivantes : NH_3 , NF_3 d'une part et H_2O et F_2O d'autre part. Dans chaque exemple l'augmentation de l'électronégativité du ligand (l'atome de fluor est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène) entraîne une diminution de l'angle de liaison. C'est ce que l'on observe expérimentalement :

NH_3 (107°) et NF_3 (102°) ou H_2O (105°) et F_2O (103°)

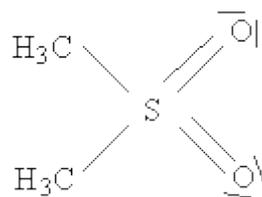
On peut encore citer la série suivante : PCl_3 (100°) ; PBr_3 ($101,5^\circ$) et PI_3 (102°). Ces résultats vérifient l'hypothèse 2.

c) Influence des liaisons multiples

Les volumes occupés par les liaisons multiples sont plus importants que ceux occupés par les liaisons simples (hypothèse 3). Les angles de liaison impliquant des liaisons multiples seront plus grands que ceux qui concernent des liaisons simples.



Dans la molécule d'éthène (formule ci-dessus) l'angle \widehat{HCC} est égal à $121,2^\circ$, valeur supérieure à celle prévue par la figure de répulsion (120°). L'angle \widehat{HCC} vaut 117° . De même, si deux liaisons multiples sont portées par un même atome, l'angle formé par ces deux liaisons multiples a une valeur supérieure à celle de l'angle formé par deux liaisons simples. Ainsi, pour la molécule de diméthylsulfoxyde (formule ci-dessous), l'angle \widehat{OSO} est égal à 107° alors que l'angle \widehat{CSC} vaut 100° .



Le tableau suivant résume pour deux séries de composés, l'ensemble des hypothèses faites sur les trois paramètres : **doublet libre**, **électronégativité**, **liaison multiple**.

X	\widehat{XCX}	\widehat{XCO}	\widehat{XCX}	\widehat{XCC}



F	107,7°	126,2°	110,6°	124,7°
Cl	111,8°	124,1°	115,6°	122,2°
H	116,5°	121,7°	116,2°	121,9°

Conclusion :

La théorie de Gillespie ne permet pas de donner une valeur précise des angles de liaison dans les molécules. On constate malgré tout que l'on peut dégager une tendance du sens de variation de ces angles par rapport à la valeur standard fournie par la figure de répulsion.

La géométrie des molécules - L'hybridation des orbitales

1. Origine

Dans les chapitres précédents nous avons successivement découvert les propriétés des atomes, développé un modèle théorique de la liaison chimique qui associe les atomes dans la molécule, pris en compte la géométrie de ces molécules. Ces différents concepts sont apparus de manière isolée, fragmentée. Peut-on finalement regrouper, associer des notions telles que :

- la forme analytique des orbitales atomiques
- la localisation des orbitales moléculaires
- la règle du recouvrement maximum des orbitales atomiques formant une liaison
- la géométrie des molécules

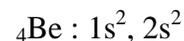


pour aboutir à l'édifice appelé : **molécule** ?

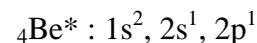
En résumé, est-il possible, à partir des orbitales atomiques, s, p, d etc... dont on connaît les formes analytiques, de construire les orbitales moléculaires (OM) de la molécule de méthane par exemple en respectant toutes les règles que nous venons d'énoncer ?

La réponse à cette question est : **non**. Alors, me direz-vous, tout ce travail pour en arriver là, être incapable de construire les OM de liaison de la molécule de méthane, quel échec ! Pas tout à fait car, grâce à Pauling, l'introduction de la théorie de l'hybridation des orbitales, conduit à un enchaînement logique entre ces différents concepts.

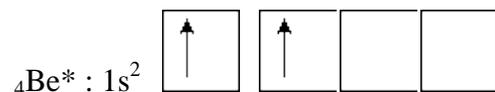
Considérons une molécule formée de trois atomes : BeCl_2 . Pour savoir quelles sont les orbitales atomiques concernées dans la formation des deux liaisons entre l'atome de béryllium et les deux atomes de chlore, écrivons les structures électroniques de ces deux atomes.



Les deux liaisons portées par l'atome de Be ne peuvent être envisagées que pour une structure dite "excitée" de cet atome soit :

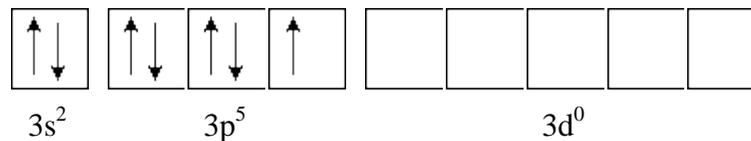


et en matérialisant la couche de valence avec les cases quantiques :



L'atome de chlore a la structure électronique: ${}_{17}\text{Cl} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$

avec pour la couche de valence :





On peut former une première liaison covalente σ entre l'orbitale atomique 2p de l'atome du béryllium et l'orbitale 3p du premier atome de chlore. (Voir la liaison dans les systèmes diatomiques). Une telle liaison conduit à la formation d'une orbitale moléculaire localisée entre ces deux atomes ainsi qu'à un fort recouvrement.

Pour former la deuxième liaison Be—Cl nous disposons à nouveau d'une orbitale atomique 3p fournie par le deuxième atome de chlore. L'atome de béryllium ne dispose plus que d'une orbitale 2s qui rappelez-vous est de symétrie sphérique. La liaison construite à partir de ces orbitales atomiques s et p **ne peut pas avoir de direction privilégiée**. Cette **liaison a aussi une plus faible énergie que la liaison précédente** car le recouvrement 2s, 3p est plus faible que le recouvrement 2p, 3p. Or, ces résultats sont en désaccord avec l'expérience qui nous dit: les deux liaisons Be—Cl sont de même nature et caractérisées par la même énergie, la molécule BeCl₂ est une molécule linéaire (vous pouvez appliquer la théorie de Gillespie pour le vérifier).

En conclusion ce résultat montre que la construction des orbitales moléculaires de liaison à partir des orbitales atomiques des atomes ne peut être utilisée que pour les molécules diatomiques. Pour la molécule BeCl₂ (3 atomes) on ne retrouve pas les données expérimentales (énergie de liaison - géométrie de la molécule). Si l'on veut rendre compte le mieux possible de la réalité il est nécessaire d'introduire une opération supplémentaire appelée **l'hybridation des orbitales** (Pauling).

Quel est le principe de l'hybridation des orbitales atomiques ?

2. Principe de l'hybridation

Rappelez vous (j'espère que vous n'avez pas encore oublié) que les orbitales atomiques sont des fonctions mathématiques. On sait que ces fonctions sont les solutions de l'équation différentielle (équation de Schrödinger) qui décrit le mouvement des électrons. Ces fonctions forment un espace vectoriel de fonctions car elles possèdent les propriétés caractéristiques des vecteurs d'un espace vectoriel : **additivité, multiplication par un scalaire**. Il est donc possible de construire à partir des deux orbitales atomiques 2s et 2p de l'atome de béryllium deux nouvelles orbitales h₁ et h₂ à partir des combinaisons linéaires :

$$\begin{aligned}h_1 &= a(2s) + b(2p) \\h_2 &= a(2s) - b(2p)\end{aligned}$$

Ces nouvelles orbitales atomiques sont appelées des **orbitales hybrides** (Pauling). Les termes a et b sont des coefficients (scalaires) arbitraires.



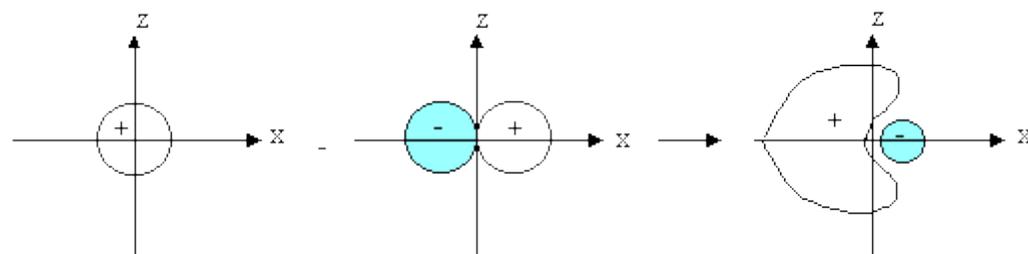
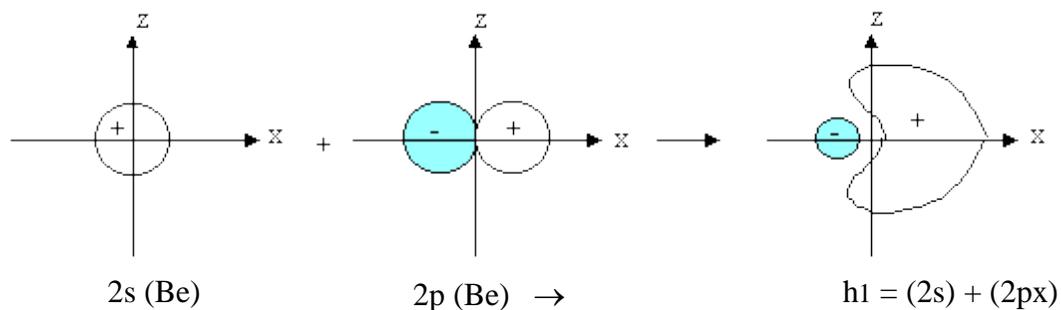
3. Hybridation sp

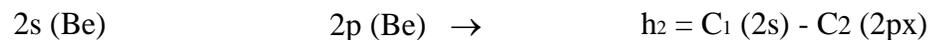
Nous venons de voir que les combinaisons linéaires :

$$h1 = a(2s) + b(2p)$$

$$h2 = a(2s) - b(2p)$$

conduisent à deux nouvelles orbitales $h1$ et $h2$. Parmi l'infinité de combinaisons possibles (les coefficients a et b sont arbitraires), il existe **une combinaison qui concentre la plus grande partie de l'hybride dans la direction de l'orbitale moléculaire que l'on veut construire**. Dans le cas de BeCl_2 , plus l'orbitale hybride portée par le béryllium est concentrée dans la direction du chlore, plus le recouvrement avec l'orbitale atomique $3p$ de l'atome de chlore sera grand. Les combinaisons représentées ci-dessous sont conformes à cette condition.





Les deux combinaisons linéaires conduisent à deux orbitales hybrides identiques mais dirigées dans deux directions opposées. Elles sont conformes à l'arrangement géométrique qui permet de construire avec chaque atome de chlore deux liaisons covalentes σ **identiques**. Ces deux liaisons sont obtenues par le recouvrement de chaque orbitale atomique hybride de l'atome de béryllium avec une orbitale atomique 3p de chaque atome de chlore.

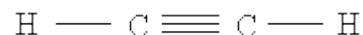
Ces deux liaisons ont la même énergie puisque les recouvrements sont les mêmes et elles forment entre elles un angle de 180° . La molécule obtenue est donc linéaire conformément à l'expérience. On dit que dans la molécule BeCl_2 l'atome de Béryllium est dans **l'état d'hybridation sp ou hybridé sp**.

Remarque :

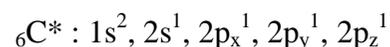
Le nombre d'orbitales hybrides est toujours égal au nombre d'orbitales hybridées.

Autre exemple : la molécule d'éthyne (acétylène) : C_2H_2 .

Cette molécule est linéaire avec une liaison triple entre les deux atomes de carbone.

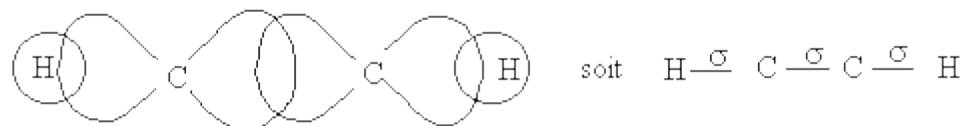


La structure électronique de l'atome d'hydrogène est : ${}_1\text{H} : 1s^1$. Celle de l'atome de carbone est ${}_6\text{C} : 1s^2, 2s^2, 2p^2$ (état fondamental). Pour le carbone dans son état dit "excité", on peut écrire :



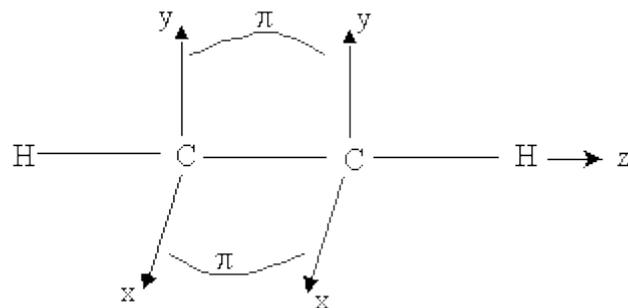


Puisque cette molécule est linéaire, nous allons comme pour l'atome de béryllium, construire sur chacun des deux atomes de carbone, deux orbitales hybrides sp en combinant l'orbitale $2s$ avec une orbitale $2p$. (Nous avons à priori choisi l'orbitale $2p_z$) Cela nous permet de construire (Schéma ci-dessous) trois liaisons covalentes σ



- une liaison σ carbone-carbone par recouvrement entre deux orbitales hybrides sp de chaque atome de carbone
- deux liaisons σ carbone-hydrogène par recouvrement entre les deux orbitales hybrides restantes de chaque atome de carbone et les orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène.

Il reste (voir structure électronique) sur chaque atome de carbone deux orbitales p non hybridées (orbitales atomiques pures). Ces deux orbitales atomiques pures p_x et p_y sont perpendiculaires entre elles ainsi qu'à l'axe z de la molécule (schéma ci-dessous).



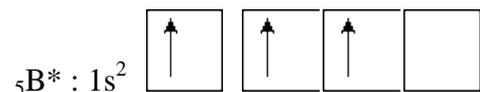
Ces deux orbitales qui contiennent chacune un électron, permettent la formation de deux liaisons π équivalentes (recouvrement latéral des orbitales p). On obtient alors la triple liaison $C\equiv C$ caractéristique des dérivés acétyléniques. (Schéma ci-dessus)



4 . Hybridation sp^2

Considérons la molécule BF_3 (trifluorure de bore). Cette molécule est plane, et les trois liaisons équivalentes BF forment entre elles des angles de 120° (règle de Gillespie).

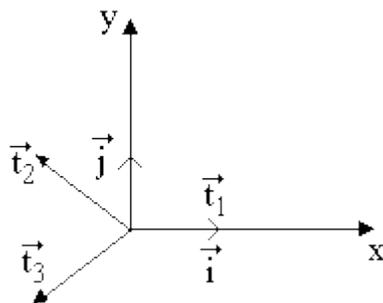
La structure électronique de l'atome de bore dans son état "excité" s'écrit :



Pour construire les trois liaisons covalentes B—F, **il faudra donc utiliser trois orbitales hybrides équivalentes, coplanaires et à 120°** . Nous allons construire ces trois hybrides à partir de l'orbitale 2s et des orbitales 2p_x et 2p_y de l'atome de bore.

Construction des hybrides

Considérons deux vecteurs unitaires \vec{i} et \vec{j} dans le plan xoy. Ces deux vecteurs matérialisent la direction des deux orbitales atomiques 2p_x et 2p_y.



Dans le plan xoy, on peut construire trois vecteurs unitaires coplanaires et à 120° l'un par rapport à l'autre en combinant linéairement \vec{i} et \vec{j} . Ces trois vecteurs sont donnés par :

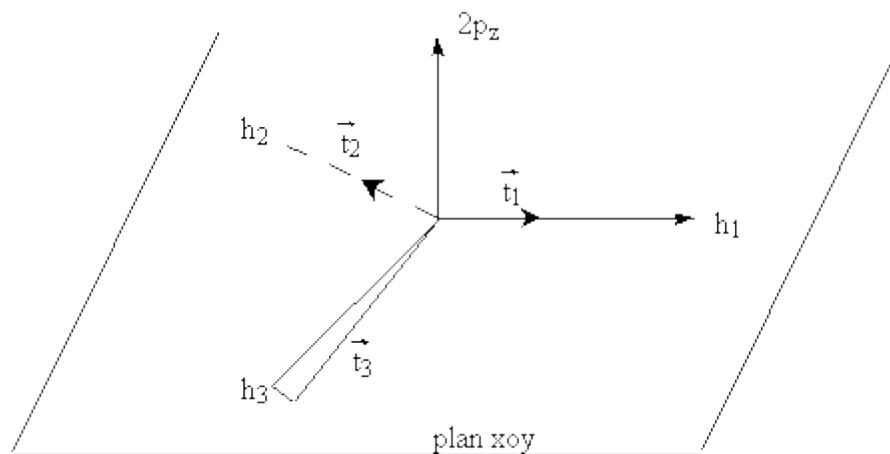


$$\begin{aligned}\vec{t}_1 = \vec{i} &\quad \rightarrow \quad \vec{t}_1 = \vec{i} \\ \vec{t}_2 = -\vec{i} \cos 60^\circ + \vec{j} \sin 60^\circ &\quad \rightarrow \quad \vec{t}_2 = -\frac{1}{2}\vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{j} \\ \vec{t}_3 = -\vec{i} \cos 60^\circ - \vec{j} \sin 60^\circ &\quad \rightarrow \quad \vec{t}_3 = -\frac{1}{2}\vec{i} - \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{j}\end{aligned}$$

Si on ajoute un scalaire à chaque vecteur \vec{t} on ne modifie pas sa direction. Comme l'orbitale 2s est de symétrie sphérique elle se comportera comme un scalaire et les orbitales hybrides s'écriront après identification avec les vecteurs \vec{t}_1 , \vec{t}_2 et \vec{t}_3

$$\begin{aligned}h_1 &= p_x + a(2s) \\ h_2 &= \frac{1}{2}(-p_x + \sqrt{3} p_y) + a(2s) \\ h_3 &= \frac{1}{2}(-p_x - \sqrt{3} p_y) + a(2s)\end{aligned}$$

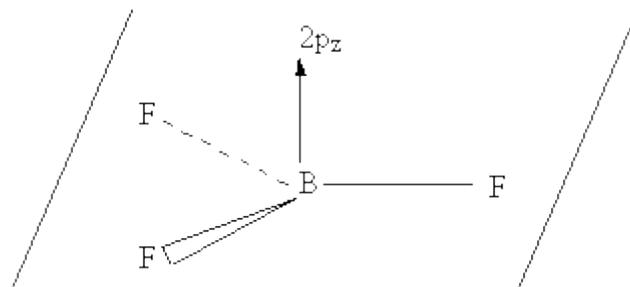
Les orbitales hybrides h_1 , h_2 et h_3 résultent d'une **hybridation appelée** sp^2 . Ces trois orbitales hybrides sont **coplanaires** et forment entre elles des **angles de 120°** . L'orbitale $2p_z$ non hybridée est perpendiculaire au plan des trois orbitales hybrides. (schéma ci-contre)





Nous pouvons maintenant à partir de ces trois orbitales atomiques hybridées sp^2 construire les trois liaisons B—F de la molécule BF_3 . Pour chaque atome de fluor de structure électronique : $1s^2, 2s^2, 2p^5$ nous utilisons une orbitale $2p$.

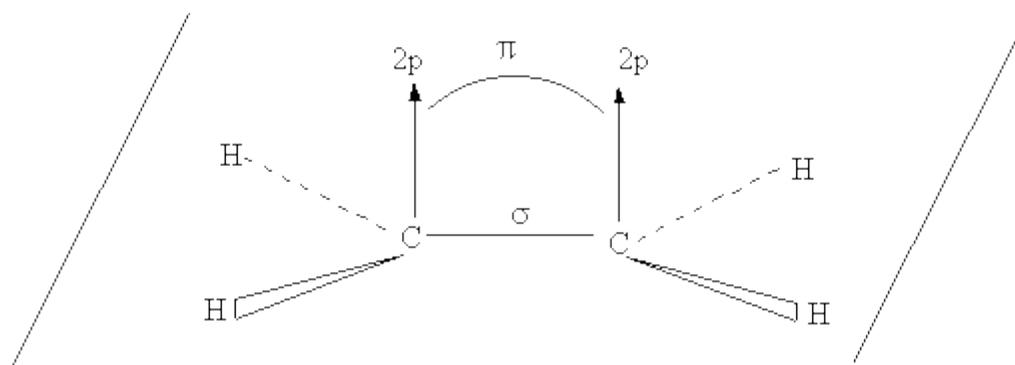
Le recouvrement entre chaque hybride sp^2 de l'atome de bore et une orbitale atomique $2p$ de chaque atome de fluor conduit aux trois liaisons σ , B—F. Ces trois liaisons σ sont coplanaires et forment entre elles des angles de 120° puisqu'elles ont la direction des trois orbitales hybridées de l'atome de bore. (hybridation sp^2)



La molécule BF_3 ainsi construite est conforme à sa géométrie expérimentale. Remarquons que l'orbitale $2p_z$ non hybridée ne contient aucun électron. Cette structure électronique confère à la molécule BF_3 des propriétés chimiques particulières qui sont évoquées dans la module C5 de TESS.

Autre exemple : La molécule d'éthène ou d'éthylène C_2H_4 . Cette molécule est **plane**, et possède 3 liaisons σ coplanaires portées par chaque atome de carbone. Une telle structure est obtenue comme pour l'atome de bore en hybridant l'orbitale $2s$ et deux orbitales $2p$ de chaque atome de carbone (hybridation sp^2). Comme pour l'atome de bore chaque atome de carbone pourra former trois liaisons σ coplanaires et à 120° . Il reste sur chaque atome de carbone une orbitale atomique $2p$ non hybridée perpendiculaire au plan des trois orbitales hybridées et contenant un électron.

La présence de cet électron va permettre la formation d'une deuxième liaison (liaison π) entre les deux atomes de carbone. On aura pour la molécule d'éthène une géométrie (schéma ci-contre) conforme à l'expérience.

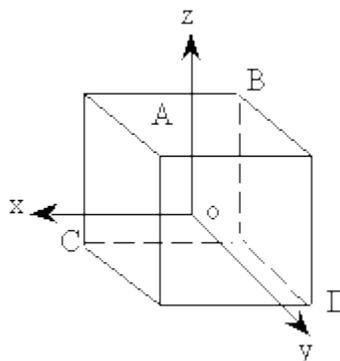


5. Hybridation sp^3

La molécule de méthane CH_4 a une structure géométrique tétraédrique (angle du tétraèdre : $109^\circ 28'$). Les quatre liaisons C—H de cette molécule sont équivalentes : **longueur**, **énergie**. Pour obtenir une telle structure il convient d'hybrider l'orbitale 2s et les trois orbitales 2p de l'atome de carbone.

Construction des hybrides

Comme le tétraèdre a la symétrie du cube, on peut inscrire la molécule de méthane dans un cube. L'atome de carbone occupe le centre du cube et les quatre directions des liaisons C—H sont matérialisées par OA, OB, OC et OD; A, B, C et D sont les quatre sommets du tétraèdre.



Dans le **système de référence choisi** ces quatre directions sont définies respectivement par les coordonnées suivantes : A (1, 1, 1) ; B (-1, -1, 1) ; C (1, -1, -1) ; D (-1, 1, -1).

Ces quatre directions définissent, les formes analytiques des quatre orbitales hybrides obtenues à partir des quatre orbitales atomiques s et p de l'atome de carbone :

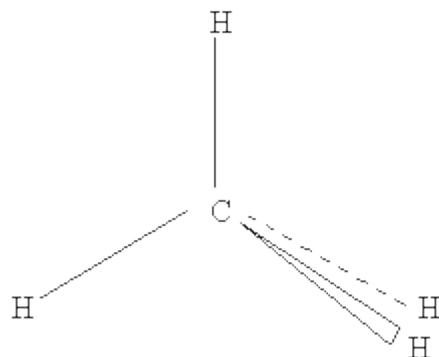
$$h_A = p_x + p_y + p_z + s$$

$$h_B = -p_x - p_y + p_z + s$$

$$h_C = p_x - p_y - p_z + s$$

$$h_D = -p_x + p_y - p_z + s$$

Ainsi construites, les quatre orbitales hybrides h_A , h_B , h_C et h_D de l'atome de carbone seront dirigées selon les sommets d'un tétraèdre. La molécule sera donc représenté ainsi :



Chaque liaison C—H sera une liaison covalente σ résultant du recouvrement entre une orbitale hybride sp^3 de l'atome de carbone et l'orbitale $1s$ d'un atome d'hydrogène. Ces quatre liaisons sont équivalentes (même énergie) et dirigées selon les quatre sommets du tétraèdre.

Conclusion :

Si l'on a un atome de carbone :

- porteur d'une liaison triple (ou deux liaisons doubles) : état d'hybridation sp .
- porteur d'une liaison double : état d'hybridation sp^2 .
- sans liaison multiple : état d'hybridation sp^3 .

Tous ces résultats concernant les différentes hybridation sont repris schématiquement dans une annexe..

6. Généralisation



On a vu précédemment (Théorie de Gillespie) que lorsque les substituants (ligands) portés par l'atome central sont de nature différente, les angles de liaison se trouvent modifiés par rapport aux valeurs canoniques (figures de répulsion) : 180° - 120° - $109^\circ 28'$ etc. Dans l'expression analytique générale des orbitales hybrides

$$h_i = a_i (2s) + b_i (2p_x) + c_i (2p_y) + d_i (2p_z)$$

l'état d'hybridation correspondant est noté : sp^ρ avec : $\rho = \frac{b_1^2 + c_1^2 + d_1^2}{a_1^2}$ soit pour la molécule de méthane, $a_i = b_i = c_i = d_i = 1$, d'où $\rho = 3$.

Pour la molécule d'eau H_2O , l'angle de liaison \widehat{HOH} est égal à 105° (valeur expérimentale). Nous savons que la fermeture de l'angle \widehat{HOH} par rapport à l'angle du tétraèdre est attribuable, selon la théorie de Gillespie, à l'encombrement des deux doublets libres portés par l'atome d'oxygène. L'hybridation des orbitales permet de construire deux orbitales hybrides sur l'atome d'oxygène qui forment entre elles un angle de 105° . Leur expression analytique est la suivante :

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{\sqrt{5}} (2s) + \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x) + \sqrt{\frac{3}{10}} (p_y) \\ \text{et } h_2 &= \frac{1}{\sqrt{5}} (2s) - \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x) + \sqrt{\frac{3}{10}} (p_y) \\ \text{avec } \rho &= \frac{(1/\sqrt{2})^2 + (\sqrt{3/10})^2}{(1/\sqrt{5})^2} = 4 \end{aligned}$$

Pour la molécule d'ammoniac NH_3 , on a, $\widehat{HNH} = 107^\circ$ (valeur expérimentale). Les hybrides sp^ρ que l'on devra construire seront comme pour la molécule d'eau caractérisées par $\rho > 3$.

Caractère s d'une orbitale hybride

Cette valeur caractérise le pourcentage de participation de l'orbitale atomique s dans la construction de l'orbitale hybride. Ceci entraîne par exemple pour l'hybridation sp^3 , 25% de caractère s, pour l'hybridation sp , 50% de caractère s, etc...



7. Autres états d'hybridation

Les orbitales s et p ne sont pas les seules à s'hybrider. On hybride aussi très souvent les orbitales d. Différents états d'hybridation conduisent aux géométries des molécules correspondant aux atomes hybridés. Signalons les états d'hybridation suivants : sp^2d ou dsp^2 (plan carré) ; sp^3d (bipyramide) ; sp^3d^2 ou d^2sp^3 (octaèdre) ; d^3s (tétraèdre).

Nous avons déjà rencontré ces figures au début de ce chapitre (voir les figures de répulsion de Gillespie).

Important

Il faut bien se rappeler que l'état d'hybridation d'un atome dans une molécule est déterminé d'après la géométrie de la molécule (et non l'inverse).

Remarque : La valeur de ρ (voir ci-dessus) ne doit pas être confondue avec le nombre d'orbitales p qui participent à l'hybridation. Si la coïncidence existe parfois, l'exemple de la molécule d'eau montre bien que ρ caractérise les coefficients $a_i, b_i, c_i \dots$ etc, et non le nombre d'orbitales p concernées.