

BIBLIOGRAPHIE

(Liste des ouvrages pouvant être consultés)

SUPPORT PAPIER DU COURS

**NECESSAIRE,
TRES UTILE,
RECOMMANDE,**

Pas obligatoire

Contient tout le cours et les TD

**Fascicule d'anciens sujets
d'examens corrigés**

- [1] J. Mesplède, J.-L. Queyrel, *Atomistique et Structures, Précis de Chimie, Cours et exercices résolus*, Bréal, (1996)
- [2] R. Didier, *Chimie générale, Cours avec exercices*, Tec. et Doc.-Lavoisier, (1993)
- [3] P. Arnaud, *Cours de Chimie physique*, édit. Dunod, (1993)
- [4] J.-C. Maillet, R. Fournié, *Cours de Chimie*, Dunod, (1995)
- [5] G. Pannetier, *Chimie Physique Générale, Atomistique, liaisons chimiques et structures moléculaires*, Masson et Cie, (1969)
- [6] M. Chabanel, P. Gressier, *Liaison chimique et Spectroscopie, Cours et exercices*, Ellipses, (1991)
- [7] D. A. McQuarie, J. D. Simon, *Chimie physique, Approche moléculaire, Cours et exercices corrigés*, Dunod, (2000)

SOMMAIRE

Introduction générale

Rappels et prérequis

Chapitre 1 : Structure et propriétés de l'atome

Chapitre 2 : Notions de mécanique quantique

**Chapitre 3 : Structure électronique et classification
périodique des éléments**

Chapitre 4 : Modèle de Lewis de la liaison covalente

**Chapitre 5 : Modèle quantique de la liaison covalente :
la théorie des orbitales moléculaires**

Chapitre 6 : Liaisons chimiques non covalentes

INTRODUCTION

A leur époque, philosophes et penseurs grecs se demandaient :
la matière est-elle **continue** ou **discontinue** ?.

De quoi est-elle composée ?

Leucippe et son élève Démocrite, vers 450 av. J-C, affirment :

La matière est **discontinue** :

La plus petite partie = « atome » (= indivisible).

D'autres penseurs affirment :

La matière est composée de quatre éléments :

le feu, l'eau, l'air et la terre

XIXème siècle : L'expérimentation éclaircit les idées.

La description de la matière a nécessité l'élaboration d'une théorie qui rende compte et prévoit au mieux, le comportement observé. Si la mécanique classique (ou newtonienne) est suffisante pour la description du monde macroscopique, elle s'avère inadaptée dans le cas des particules subatomiques, cédant ainsi le relais à la mécanique quantique.

Ce cours s'articule donc essentiellement autour des réponses à donner aux interrogations millénaires :

- qu'est-ce que la matière et de quoi est-elle composée ?***
- Qu'est-ce que la liaison chimique ?***

La particule appelée aujourd'hui atome n'est pas indivisible, étant elle-même composée d'autres particules plus petites, appelées *particules universelles* (électrons, protons, neutrons, ...).

La matière est constituée d'à peu près **109 espèces d'éléments** différant par la structure de leurs atomes.

PRÉREQUIS

1°) Corps simple

Un **corps simple** est une forme chimique ne comportant qu'un élément chimique, par opposition aux composés chimiques, infiniment plus nombreux et dans lesquels plusieurs éléments différents sont associés de diverses manières.

Si les atomes de l'élément chimique sont réunis en molécules, on parle alors de *corps simple moléculaire* comme dans le cas du dihydrogène (H_2), du diazote (N_2), du dioxygène (O_2), de l'ozone (O_3). Dans le cas contraire, par exemple, celui des métaux ou des gaz monoatomiques, il s'agit de *corps simples élémentaires* : (Ag) argent, (Cu) cuivre, (He) hélium, (Ar) argon, etc...

2°) Corps pur

Un **corps pur** est, en chimie, un corps ne comportant qu'une seule espèce chimique, à la différence d'un mélange qui en comporte plusieurs.

Un *corps pur simple* est un corps pur constitué d'un seul type d'atomes. Il peut être :

- élémentaire, c'est-à-dire que ses atomes ne forment pas des molécules; ex : le cuivre, Cu.
- moléculaire, c'est-à-dire que ses atomes sont liés par des liaisons covalentes et forment donc des molécules; ex : le dihydrogène, H₂

Un *corps pur composé* est un corps pur constitué à partir d'atomes de natures différentes. Il peut être sous la forme d'une molécule, d'un complexe, d'un sel ionique, etc.

Exemples : eau (H₂O), chlorure de sodium (NaCl)

3°) Conservation de la masse

La **conservation de la masse** est une loi fondamentale de la chimie et de la physique. Elle indique non seulement qu'au cours de toute expérience, y compris si elle implique une transformation chimique, la masse se conserve, mais aussi que le nombre d'éléments de chaque espèce chimique se conserve.

4°) Loi de Lavoisier

« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme. »

En fait, la citation exacte est :

« ... car rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération ; que la qualité et la quantité des principes est la même, et qu'il n'y a que des changements, des modifications. »

— LAVOISIER, *Traité élémentaire de chimie* (1789) -

Les quantités de matière restent donc les mêmes au fil de toute réaction.

5°) Définition de la mole

Unité de quantité de matière dans le Système international d'unités. *La mole [symbole mol] est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires [atomes, molécules, ions, électrons, etc.] qu'il y a d'atomes dans 12 grammes de carbone 12*

6°) Nombre d'Avogadro

En chimie et en physique, le **nombre d'Avogadro** (ou **constante d'Avogadro**), noté N_A ou \mathcal{N} , est défini comme étant le nombre d'entités qui se trouvent dans une mole. De par sa définition, le nombre d'Avogadro possède une dimension, l'inverse d'une quantité de matière, et une unité d'expression dans le système international d'unités. Le nombre d'Avogadro est nommé en l'honneur du physicien et chimiste italien **Amedeo Avogadro** (1776 - 1856). $\mathcal{N} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

7°) Masse molaire atomique et moléculaire

La masse molaire est la masse d'une mole (soit $6,022 \cdot 10^{23}$, le nombre d'Avogadro) d'une espèce. Cette espèce peut être un atome, un ion, une molécule, un électron...

La **masse molaire atomique**, c'est la masse d'un atome ramenée à l'échelle molaire.

Cette échelle est définie comme le douzième de la masse d'une mole de carbone-12 avec **$M(^{12}\text{C}) = 12,00000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$** .

8°) Volume molaire

Le **volume molaire** d'une substance est le volume occupé par une mole de cette substance. Son unité est le litre par mole ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Le volume molaire d'un gaz parfait est de **22,4 litres par mole** dans les conditions normales de température et de pression (CNTP, 0 °C, 101 325 Pa).

$$V_m = \frac{V}{n}$$

On peut aussi utiliser la relation des gaz parfaits

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

On en déduit :

$$V_m = \frac{R \cdot T}{P}$$

P = la pression, V = le volume, n = le nombre de moles, T = la température et R = la constante des gaz.

9°) Quelques constantes physiques et facteurs de conversion

Les unités de mesure sont définies à l'échelle internationale par les Conférences Générales des Poids et Mesures (CGPM). Le Système International d'Unités (**Systeme SI**) s'est construit depuis 1979 (16^{ème} CGPM), sur les sept unités de base suivantes :

mètre, kilogramme, seconde, ampère, kelvin, mole et candela.

(Cependant, d'autres unités ne relevant pas du système international sont souvent utilisées).

Première Partie

(ECU 1)

Atomistique et Mécanique Quantique

Chapitre 1

STRUCTURE ET PROPRIETES DE L'ATOME

1.1 – Les constituants de l'atome

- Mise en évidence de l'électron dans le tube de Crookes
Jean Perrin (Prix Nobel en 1926).
- Détermination du rapport e/m de la charge e de l'électron par sa masse m . Joseph Thomson (Prix Nobel en 1906).
- Détermination de la charge e de l'électron.
Robert Millikan (Prix Nobel en 1923).
- Mise en évidence du noyau atomique.
Ernest Rutherford (Prix Nobel en 1908).

Connaissances actuelles sur l'atome:

Les principaux constituants du noyau sont les **protons** et les **neutrons** dont l'ensemble constitue les **nucléons**.

Les électrons gravitent autour du noyau et cette gravitation peut être expliquée par la **force d'interaction de Coulomb** existant entre deux charges q et q' distantes de r :

$$f_c = \frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{qq'}{r^2}$$

La presque totalité de la masse de l'atome est concentrée dans un noyau très petit.

Les propriétés chimiques de l'atome dépendent de son cortège électronique tandis que ses propriétés radioactives dépendent du noyau.

Caractéristiques des particules élémentaires:

Le proton: C'est le noyau de l'atome d'hydrogène.

Charge: $+e=1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{C}$.

Masse: $m_p=1,6726231 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$.

Le neutron

Charge: nulle

Masse: $m_n=1,6749286 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$

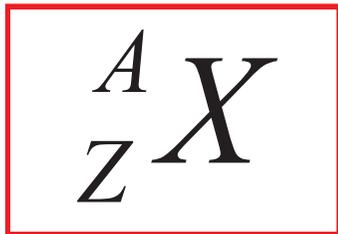
L'électron

Charge: $-e = -1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{C}$

Masse: $m_e=9,1093897 \cdot 10^{-28} \text{g}$.

Notation du noyau

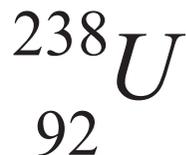
Un noyau X, constitué de Z protons et de N neutrons est noté



$A = Z + N$ appelé nombre de masse

$Z = n^\circ$ atomique ou charge nucléaire

Exemple 1.1



$$Z = 92 \quad A = 238$$

$$N = 238 - 92 = 146 \text{ neutrons}$$

Nomenclature des espèces chimiques

« Tout noyau défini par un nombre de protons Z et un nombre de masse A est un **nucléide** »

Exemple de nucléides: ${}^{14}_7N$; ${}^{17}_8O$; ${}^{35}_{17}Cl$

« Des nucléides sont dits **isotopes** lorsqu'ils appartiennent au même élément ».

Exemple d'isotopes: ${}^{16}_8O$; ${}^{17}_8O$; ${}^{18}_8O$

« Des nucléides possédant le même nombre de masse sont dits **isobares** ».

Exemple d'isobares: ${}^{32}_{15}P$; ${}^{32}_{16}S$

« Des nucléides possédant le même nombre de neutrons sont dits **isotones** ».

Exemple d'isotones: ${}^{31}_{15}P$; ${}^{32}_{16}S$

Les différents isotopes portent le même nom évidemment, exception pour l'hydrogène.

La **masse molaire atomique isotopique**, c'est la masse molaire caractéristique de chaque isotope :

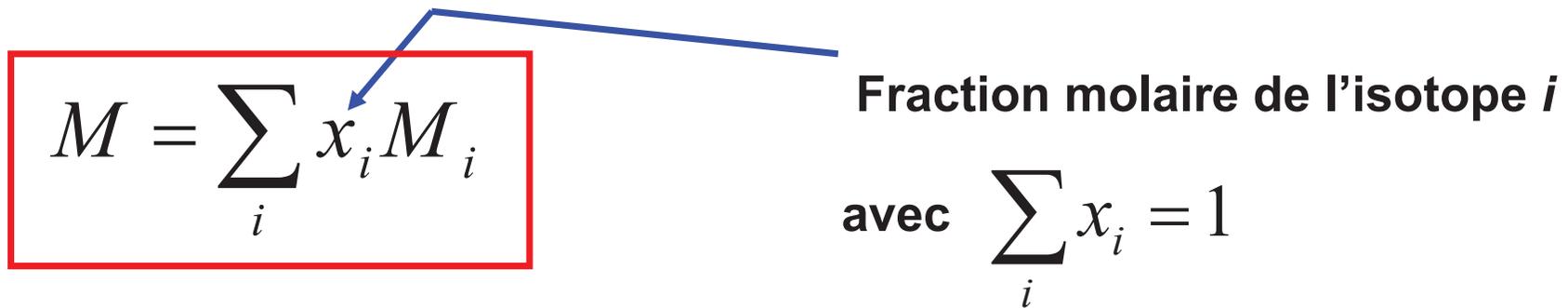
$$M(^{16}\text{O}) = 15,99491 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(^{18}\text{O}) = 17,99915 \text{ g.mol}^{-1}$$

La **masse molaire élémentaire**, c'est la masse de l'élément, c'est-à-dire de l'ensemble des isotopes naturels. C'est la plus couramment utilisée.

« **L'élément naturel**, c'est l'ensemble des différents isotopes d'un élément donné »

La masse atomique élémentaire M , c'est la **moyenne pondérée** des masses atomiques M_i des ses différents isotopes.


$$M = \sum_i x_i M_i$$

Fraction molaire de l'isotope i
avec $\sum_i x_i = 1$

Exemple: *L'élément naturel Oxygène est constitué des trois isotopes $^{16}_8\text{O}$; $^{17}_8\text{O}$; $^{18}_8\text{O}$*

→ $M = x_{16}M_{16} + x_{17}M_{17} + x_{18}M_{18}$

L'abondance isotopique, c'est la fraction molaire exprimée en pourcentage.

Exemple: $x_i = 0,526$ ou *abondance isotopique = 52,6 %*

L'abondance des différents isotopes d'un élément donné est variable et certains isotopes sont souvent présents à l'état de **traces**.

Par exemple, pour l'élément hydrogène, il existe trois isotopes : l'hydrogène (1_1H) d'abondance **99,7%**, le deutérium (2_1H) d'abondance **0,3%** et le tritium (3_1H) à l'état de **traces**.

Application 1.1 : Le chlore naturel est un mélange de deux isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl dont les proportions relatives sont respectivement en nombre d'atomes 75% et 25%.

a) Calculer la masse molaire atomique du Chlore naturel.

b) Combien de sortes de molécules de dichlore existe-t-il dans le dichlore naturel?

Solution de l'application 1.1

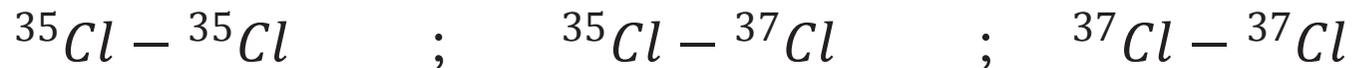
a) Les masses molaires isotopiques ne sont pas données. Cependant, en première approximation, on peut prendre les nombres de masse.

Soit $M(^{35}\text{Cl}) \approx 35 \text{ g/mol}$ et $M(^{37}\text{Cl}) \approx 37 \text{ g/mol}$

$$M(\text{Cl}) = \sum_i x_i M_i$$

$$M(\text{Cl}) = 0,75 \times 35 + 0,25 \times 37 = \mathbf{35,5 \text{ g/mol}}$$

b) Les deux types d'atomes peuvent se combiner 2 à 2 :



Il y a trois types de molécules de dichlore possibles.

Unité de masse atomique

Notation: *uma* ou *u*.

« L'*uma* est la 12ème partie de la masse d'un atome de l'isotope 12 du carbone ».

Référence: la masse molaire de l'isotope ^{12}C est fixée à exactement **12,000000 g**.

$$1u = \frac{1}{12} \left(\frac{12,000000}{\mathcal{N}} \right) = \frac{1}{6,0221367 \cdot 10^{23}} = 1,66054 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Dans cette nouvelle unité **plus adaptée**, les masses de l'électron, du proton et du neutron sont les suivantes :

$$m_e = \frac{9,1093897 \cdot 10^{-28}}{1,66054 \cdot 10^{-24}} = 5,4858 \cdot 10^{-4} \text{ u}$$

$$m_p = \frac{1,6726231 \cdot 10^{-24}}{1,66054 \cdot 10^{-24}} = 1,0073 \text{ u}$$

$$m_n = \frac{1,6749286 \cdot 10^{-24}}{1,66054 \cdot 10^{-24}} = 1,0087 \text{ u}$$

La masse d'un noyau contenant Z protons et N neutrons est :

$$M = 1,0073Z + 1,0087N \approx Z + N = A$$

**La masse du noyau est environ égale au nombre de nucléons.
C'est pourquoi le nombre de nucléons est aussi appelé
nombre de masse.**

Défaut de masse et énergie de cohésion des noyaux

**L'expérience montre que la masse réelle d'un noyau est
toujours *inférieure* à la somme des masses de ses constituants.**

$$\Delta m = Z.m_p + N.m_n - \text{Masse réelle}$$

Défaut de masse

Somme des masses des constituants

Le défaut de masse se retrouve sous forme d'énergie dégagée au cours de la réaction: **énergie de cohésion** (ou **de liaison**).

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

(Relation de l'équivalence
Masse – énergie d'Albert Einstein)

Energie de cohésion

$$\frac{\Delta E}{A}$$

Energie de liaison par nucléon

Un noyau est d'autant stable que ce rapport est élevé.

Exemple: Calculer l'énergie de liaison par nucléon du noyau de l'isotope ${}^{11}_5B$ de masse **11,0093 u**.

Solution: ${}^{11}_5B$ est constitué de **5 protons** et de **6 neutrons**.

$$\Delta m = 5(1,0073) + 6(1,0087) - 11,0093 = \mathbf{0,0794 u}$$

$$\Delta E = 0,0794 \times 1,66054 \cdot 10^{-27} \times (2,998 \cdot 10^8)^2 = 1,185 \cdot 10^{-11} J$$

$$1MeV = 1,602 \cdot 10^{-13} J$$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{1,18504025 \cdot 10^{-11}}{1,602 \cdot 10^{-13}} = \mathbf{73,9725 MeV}$$

$$\frac{\Delta E}{A} = \frac{73,9725}{11} = \mathbf{6,725 MeV.nucléon^{-1}}$$

e1.1 : Le potassium ($Z=19$) existe sous forme de trois isotopes : $K39$, $K40$ et $K41$ dont les masses atomiques respectives sont : $38,9637$; $39,9640$; $40,9618$ u.m.a . L'isotope ^{40}K est le plus rare, son abondance naturelle est de $0,012\%$. Sachant que la masse molaire du potassium naturel est $39,102$ g/mol, calculer les abondances naturelles des isotopes ^{39}K et ^{41}K dans le potassium naturel. Calculer l'énergie de liaison du noyau de l'isotope 39 en J / mol de noyaux puis en MeV / noyau puis en MeV / nucléon.

Solution

Une masse molaire de 39,102 g/mol correspond à une masse atomique de 39,102 u.

Conversion : masse molaire en masse atomique

$$39,102 \text{ g} \rightarrow 6,022 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

$$x \text{ g} \rightarrow 1 \text{ atome}$$

$$x = \frac{39,102}{6,022 \cdot 10^{23}} \text{ g}$$

$$\text{Or } 1\text{u} = 1,66054 \cdot 10^{-24} \text{ g} = \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} \text{ g}$$

$$\text{donc } 1\text{g} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ u}$$

$$\text{Soit } x = \frac{39,102}{6,022 \cdot 10^{23}} \times 6,022 \cdot 10^{23} \text{ u} = 39,102 \text{ u}$$

Conclusion : *Le même chiffre exprime la masse molaire (en g/mol) et la masse atomique (en uma)*

Calcul des abondances isotopiques :

$$\sum_i x_i = 1$$

$$\Rightarrow x_{39} + x_{41} + 0,00012 = 1 \Rightarrow x_{39} + x_{41} = 0,99988 \quad (1)$$

$$\sum_i x_i M_i = M$$

$$\Rightarrow x_{39} \times 38,9637 + 0,00012 \times 39,9640 + x_{41} \times 40,9618 = 39,102$$

$$\Rightarrow x_{39} \times 38,9637 + x_{41} \times 40,9618 = 39,0972 \quad (2)$$

Les équations (1) et (2) constituent un système dont les solutions sont :

$$x_{39} = 0,9298 = 92,98 \%$$

$$x_{41} = 0,0701 = 7,01 \%$$

Energie de liaison du noyau de l'isotope 39 :

$$\Delta m = 19 \times 1,0073 + 20 \times 1,0087 - 38,9637 = 0,3490 \text{ u}$$

$$\Delta E = 0,3490 \times 1,66054 \cdot 10^{-27} \times (2,998 \cdot 10^8)^2 \times 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$\Delta E = 3,1367 \cdot 10^{13} \text{ J.mol}^{-1}$$

$$1 \text{ MeV} = 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J}$$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{3,1367 \cdot 10^{13}}{6,022 \cdot 10^{23} \times 1,602 \cdot 10^{-13}} = 325,139 \text{ MeV.noyau}^{-1}$$

$$\frac{\Delta E}{A} = \frac{325,139}{39} = 8,337 \text{ MeV.nucléon}^{-1}$$

e1.3:

a) Quelle est l'énergie libérée par la **fusion** de l'hydrogène en hélium lorsque 4,032g d'hydrogène sont transformés en 4,003g d'hélium.

b) Quelle quantité d'uranium ${}^{235}_{92}\text{U}$ fournirait la même énergie par **fission** ? On admettra qu'elle se fait selon la réaction



c) Quelle masse de charbon (en tonnes) faut-il brûler pour dégager la même énergie ? La chaleur de combustion du charbon est de 8000 cal/g.

Données : 1cal=4,184 J ; Les masses atomiques : ${}^{235}\text{U} = 235,03$; ${}^{139}\text{Ba} = 138,92$;

${}^{86}\text{Kr} = 85,94$; ${}^1_0\text{n} = 1,009$

Solution :

a) Réaction de fusion (non indispensable de l'écrire) :



Défaut de masse :

$$\Delta m = 4,032 - 4,003 = \mathbf{0,029\text{ g}}$$

Energie libérée :

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

$$\Delta E = (0,029 \times 10^{-3}) \times (2,998 \cdot 10^8)^2 = \mathbf{2,60652116 \times 10^{12}\text{ J}}$$

b) Calculons d'abord l'énergie libérée par la fission **d'un atome** d'uranium-235, et déduisons-en pour une mole d'uranium-235 :



$$\Delta m = 235,03 + 1,009 - (138,92 + 85,94 + 11 \times 1,009) = \mathbf{0,080 \text{ u}}$$

$$\Delta E = 0,080 \times (1,66054 \times 10^{-27}) \times (2,998 \times 10^8)^2 = \mathbf{1,193995 \cdot 10^{-11} \text{ J/atome}}$$

Pour une mole :

$$\Delta E = 1,193995 \cdot 10^{-11} \times (6,022 \times 10^{23}) = \mathbf{7,190239 \times 10^{12} \text{ J/mol}}$$

Nombre de moles d'uranium nécessaire pour produire $2,60652116 \times 10^{12} \text{ J}$

$$n = \frac{2,60652116 \times 10^{12}}{7,190239 \times 10^{12}} = \mathbf{0,362508 \text{ mol}}$$

Masse d'uranium-235 :

$$m({}_{92}^{235}\text{U}) = 0,362508 \times 235,03 = \mathbf{85,2003 \text{ g}}$$

c) Conversion de l'énergie en calories :

$$\Delta E = \frac{2,60652116 \times 10^{12}}{4,184} = 6,229735 \times 10^{11} \text{ cal}$$

Masse de charbon nécessaire pour produire
 $6,229735 \times 10^{11} \text{ cal}$

$$m = \frac{6,229735 \times 10^{11}}{8000} = 77871688,58 \text{ g} \approx \mathbf{78 \text{ tonnes}}$$

CONCLUSION :

Pour produire une énergie de $2,60652116 \times 10^{12} \text{ J}$:

- Par **fusion**, il faut **4,032 g** d'hydrogène
- Par **fission**, il faut **85,2003 g** d'uranium-235
- Par **combustion de charbon**, il faut **78 tonnes** de charbon.

LA FUSION EST LE PROCESSUS LE PLUS ENERGETIQUE !

1.2 - Propriétés nucléaires du noyau atomique : la radioactivité

Radioactivité: Propriété que possèdent certains éléments de se transformer **spontanément** ou **artificiellement** en d'autres éléments présentant des propriétés chimiques et physiques différentes.

La radioactivité naturelle

Radioactivité naturelle = transformation spontanée

Découverte en 1896 par Antoine-Henri Becquerel (PN 1903).

Les émissions radioactives

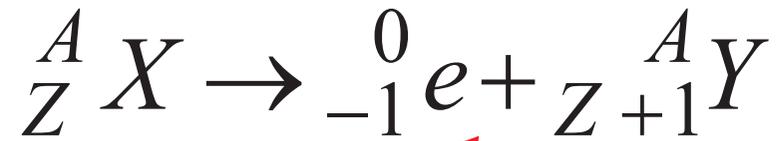
- **Emission α** : émission d'un noyau d'hélium ou hélion



**Lois de
Soddy et Fajans**

Particule α

- **Emission β^-** : émission d'un électron



Particule β^-



- **Emission γ** : émission d'une radiation électromagnétique lors du retour à l'état fondamental d'un atome initialement à l'état excité.



Loi de l'émission radioactive

La décroissance radioactive suit une loi cinétique du 1^{er} ordre (voir cours de cinétique chimique).

A chaque instant t , la vitesse de désintégration v est proportionnelle au nombre N de noyaux radioactifs présents.

dN = nombre de noyaux radioactifs désintégrés pendant l'instant dt .

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

λ = **constante radioactive**,
caractéristique du nucléide.

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad \Rightarrow \quad \frac{dN}{N} = -\lambda \cdot dt \quad \Rightarrow \quad \ln N = -\lambda \cdot t + c^{te}$$

A $t=0, N=N_0 \rightarrow c^{te} = \ln N_0 \Rightarrow \ln N = -\lambda \cdot t + \ln N_0$

\Rightarrow $N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$ *Loi de désintégration radioactive*

Période ou demi-vie d'un élément

Période T: Temps au bout duquel la moitié des noyaux initialement présents se sont désintégrés.

A l'instant $t = T$: $N = \frac{N_0}{2} \Rightarrow \frac{N_0}{2} = N_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot T)$

\Rightarrow $T = \frac{\ln 2}{\lambda}$ *Période*

Activité d'un élément

Activité A: Vitesse de désintégration

$$A = \lambda N = \lambda N_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t) \quad \Rightarrow \quad A = A_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t)$$

Unités de l'activité

L'unité légale: le **d.p.s** (désintégrations par seconde).

avec 1 Bq (becquerel) = 1 dps

L'unité usuelle: le **Ci** (curie) tel que **1 Ci = 3,7.10¹⁰ dps**.

Les sous-multiples du Ci: le **mCi** (millicurie) et le **μCi** (microcurie).

Autres unités : Le **dpm** (désintégrations par minute) ou
cpm (coups par minute).

Le **dph** (désintégrations par heure).

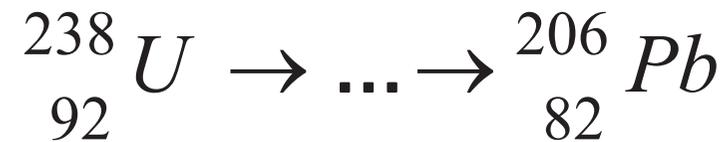
Filiation radioactive

Il arrive fréquemment qu'un élément radioactif donne naissance à un autre élément radioactif et ainsi de suite. Cette chaîne de désintégrations ne s'arrête que lorsqu'il se forme un élément non radioactif dit *stable*. On parle de *filiation radioactive* et tous les éléments intervenant dans une filiation forment une *famille radioactive*.

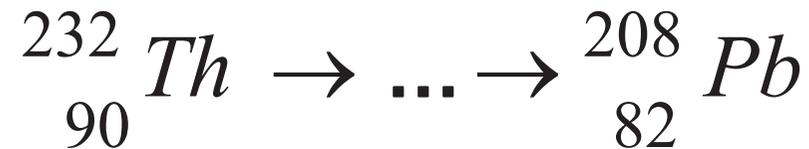
$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow \dots$ Élément stable

On dénombre trois familles radioactives naturelles :

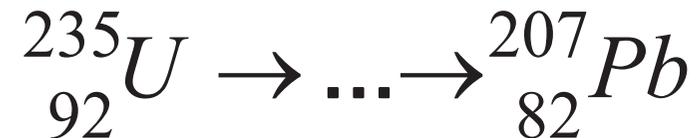
La famille de l'*uranium*



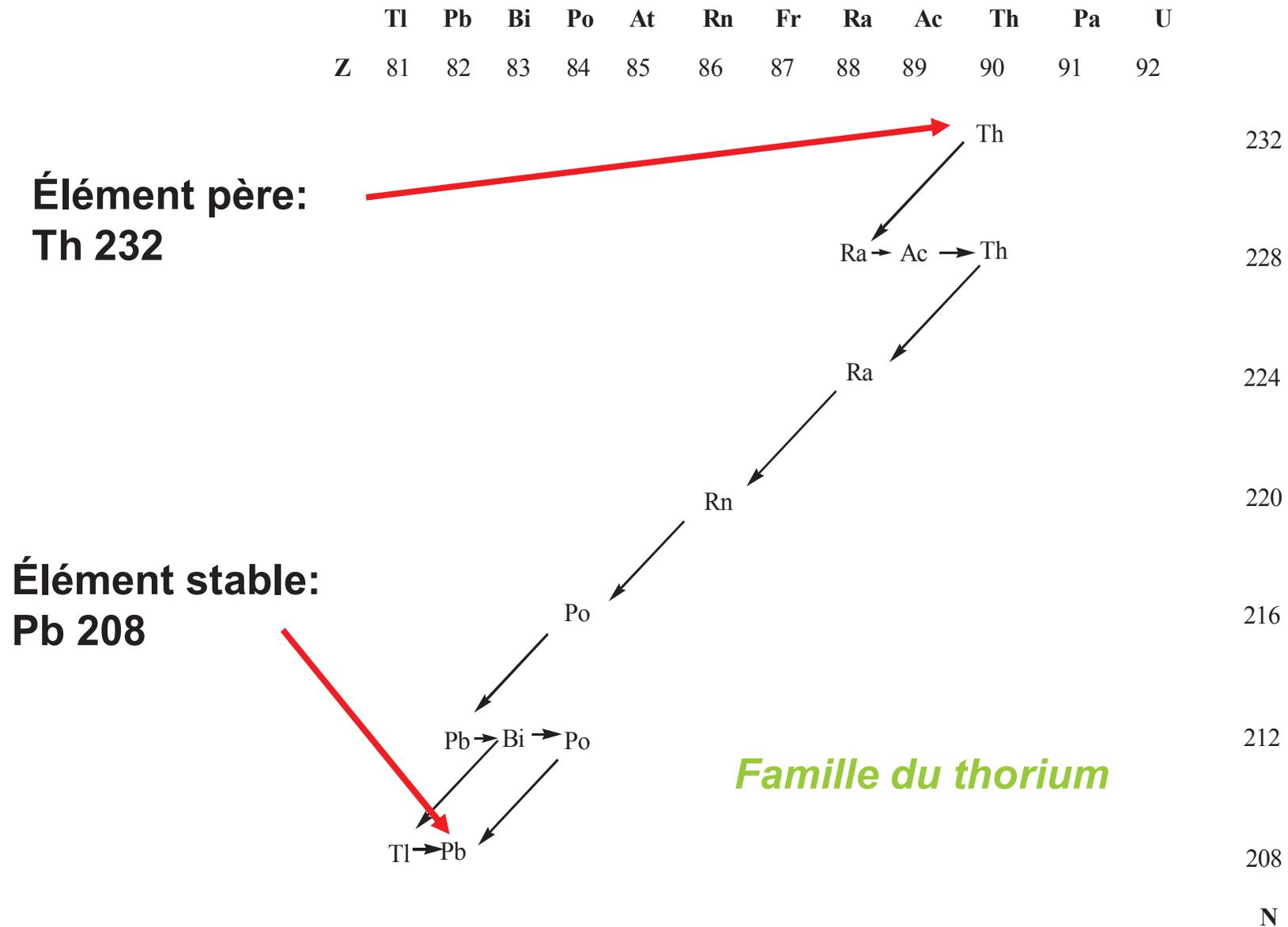
La famille du *thorium*



La famille de l'*actino-uranium*



Exemple de famille radioactive



Application de la radioactivité naturelle : Datation au carbone 14

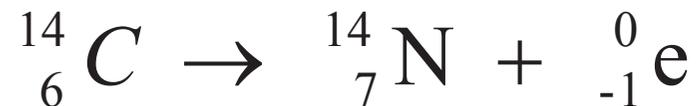
Tous les organismes vivants, végétaux et animaux, participant à des échanges avec l'atmosphère ou l'eau de mer, possèdent **un taux de carbone 14 constant** tant que l'organisme demeure vivant et que le processus d'échange continue.

L'échange cesse à la mort biologique et l'assimilation de carbone 14 ne se fait plus.

Formation du carbone 14 dans la nature à partir de l'azote 14 et des neutrons cosmiques:



Désintégration du carbone 14 :



$$A = A_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t) \quad \Rightarrow \quad t = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = \frac{T}{\ln 2} \ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$$

A_0 et T sont des données et A est mesurée sur l'échantillon à analyser.

Datation des roches

Le principe est basé sur la mesure des **proportions** relatives du premier élément et du dernier élément stable dans une famille radioactive.

On suppose ensuite que le dernier élément ne peut provenir que du premier, les quantités des éléments intermédiaires étant négligées.

	1 ^{er} élément	————— ... —————→	élément stable
t=0	N ₀		0
Instant t	N		N'

$$N_0 = N + N'$$

$$\Rightarrow N' = N_0 - N = N_0 - N_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t) = N_0 (1 - \exp(-\lambda \cdot t))$$

$$\Rightarrow \frac{N'}{N} = \frac{N_0 (1 - \exp(-\lambda \cdot t))}{N_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t)} = -1 + \exp(\lambda \cdot t)$$

$$t = \frac{T}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{N'}{N} \right)$$

t dépend du rapport **N' / N** qui peut être mesuré à tout instant par analyse de l'échantillon.

Exemple : Le $^{206}_{82}\text{Pb}$ provient uniquement, dans certaines roches, de la désintégration de l' $^{238}_{92}\text{U}$ dont la période est $4,56 \cdot 10^9$ ans.

L'analyse d'une de ces roches donne les résultats suivants :

Masse de l' $^{238}_{92}\text{U}$ = 21,178 mg ;

Masse du $^{206}_{82}\text{Pb}$ = 5 mg

a) Quelle était la masse initiale d' $^{238}_{92}\text{U}$ dans la roche ?

b) Quel est l'âge de la roche ?

Solution :

$$a) N_0 = N + N' \Rightarrow n_0 = n + n' \text{ (nbre de moles)}$$

$$\Rightarrow n_0 \times 238 = n \times 238 + n' \times 238 \times \frac{206}{206}$$

$$\Rightarrow m_0 = m + m' \times \frac{238}{206}$$

$$\Rightarrow m_0 = 21,178 + 5 \cdot \frac{238}{206} = 26,955 \text{ mg}$$

Autre méthode :

$$\frac{N'(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = \frac{\frac{5}{206} \mathcal{N}}{\frac{21,178}{238} \mathcal{N}} = \frac{5}{206} \cdot \frac{238}{21,178} = 0,27277$$

$$\frac{N'}{N} = \frac{N_0 - N}{N} = \frac{N_0}{N} - 1 = \frac{m_0}{m} - 1$$

$$\Rightarrow m_0 = m \left(1 + \frac{N'}{N} \right) = 21,178 (1 + 0,27277) = \mathbf{26,955 \text{ mg}}$$

$$b) \quad m = m_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad \Rightarrow \quad t = \frac{T}{\ln 2} \ln \left(\frac{m_0}{m} \right)$$

$$t = \frac{4,56 \cdot 10^9}{\ln 2} \ln \left(\frac{26,955}{21,175} \right) = 1,59 \cdot 10^9 \text{ ans} \approx 1,6 \text{ milliard d'années}$$

Mesure de la radioactivité

Les particules nucléaires, lorsqu'elles rencontrent un écran fluorescent, produisent des scintillations. Les nombreuses techniques de détection de la radioactivité tiennent compte de cette propriété. L'appareil le plus utilisé est le *compteur de Geiger-Müller* inventé en 1907 par le physicien allemand Hans Geiger.

Application 1.2

A quelle époque vivait votre ancêtre ?

On veut dater du charbon de bois trouvé dans une grotte sous-marine de Cassis. Celle-ci était occupée par des hommes préhistoriques. On utilise alors un compteur proportionnel au ^{14}C dans lequel, pour chaque expérience, on introduit la même masse de CO_2 . Trois expériences sont résumées dans le tableau :

	<i>Combustion d'un charbon de mine</i>	<i>Combustion d'un bois fraîchement coupé</i>	<i>Combustion de l'échantillon inconnu</i>
<i>Temps (mn)</i>	<i>320</i>	<i>60</i>	<i>160</i>
<i>Nbre de coups</i>	<i>3869</i>	<i>7249</i>	<i>6861</i>

Déterminer l'époque à laquelle vivait votre ancêtre ainsi que l'incertitude sur la détermination.

Données : L'erreur sur une mesure radioactive est égale à la racine carrée du nombre de coups. La période du carbone 14 radioactif est connue à 40 années près et est de 5568 années.

SOLUTION

Le charbon de mine est un fossile qui date de très longtemps. Son activité est donc devenue résiduelle et se retrouve dans toute mesure d'activité liée au carbone, quel qu'il soit.

Il faut donc retrancher cette mesure pour avoir les bonnes valeurs.

$$A_0 = \frac{7249}{60} - \frac{3869}{320} = 108,726 \text{ cpm}$$

$$A = \frac{6861}{160} - \frac{3869}{320} = 30,791 \text{ cpm}$$

$$t = \frac{T}{\ln 2} \ln \left(\frac{A_0}{A} \right)$$

$$t = \frac{5568}{\ln 2} \ln \left(\frac{108,726}{30,791} \right) = 10134,41 \text{ années}$$

1.3 - Le modèle atomique de Niels Bohr

Description de la lumière : la dualité onde-corpuscule

Quelle est la nature de la lumière ?

L'interprétation de certains faits expérimentaux n'est possible que si l'on considère la lumière tantôt comme une onde, tantôt comme un corpuscule. Citons entre autre le spectre des corps chauffés (ou corps noir), l'effet photoélectrique et la diffraction des rayons X. On parle donc de **dualité onde-corpuscule**.

Modèle ondulatoire de la lumière:

Dans le modèle ondulatoire, la lumière est donc une vibration qui se propage, c'est-à-dire une onde électromagnétique

$$\lambda = cT = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\sigma} \quad \sigma = \text{nombre d'onde}$$

Domaine de la lumière visible: de 0,4 μm à 0,8 μm environ

Modèle corpusculaire de la lumière:

Dans le modèle corpusculaire, l'énergie lumineuse est transportée sous forme de « **grains** » d'énergie $n.E$ où n est un entier et E une quantité d'énergie élémentaire.

Grain de lumière = **photon** ou **quantum**

Albert Einstein (PN 1921) et Max Planck (PN 1918)

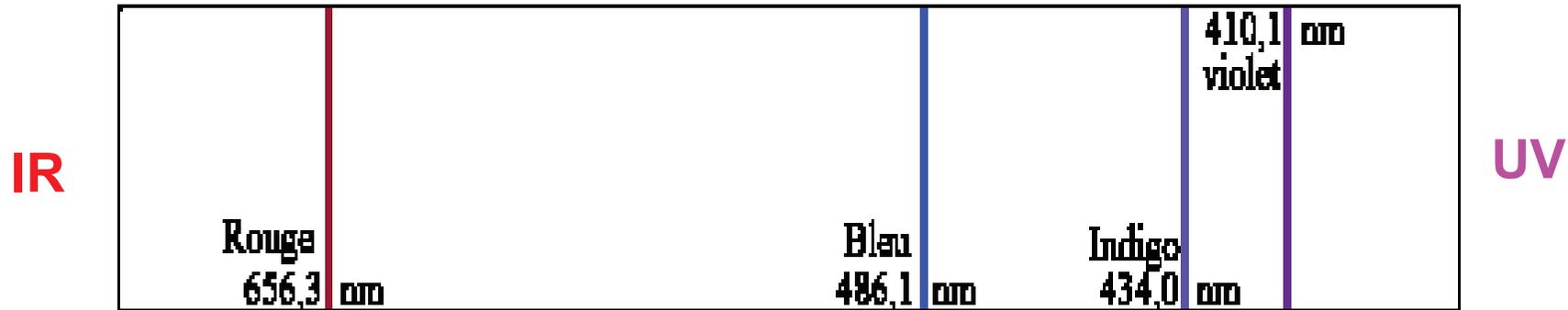
Energie d'un photon:

$$E = h\nu = hc\sigma = p.c$$

2- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Depuis quelques temps, les scientifiques avaient découvert que tout atome, soumis à de hautes températures ou à une décharge électrique émet un rayonnement électromagnétique de fréquences caractéristiques. En d'autres termes, chaque atome possède son spectre d'émission propre.

Ces spectres d'émission atomiques, ne comportant que certaines fréquences discrètes, sont appelés **spectres de raies**. L'atome le plus léger, l'hydrogène, a le spectre le plus simple



En 1885, un physicien suisse, Jakob Johann Balmer, a montré que la représentation graphique des fréquences des raies de l'hydrogène en fonction de $\mathbf{1/n^2}$ ($n = 3, 4, 5, \dots$) était une droite. En particulier, Balmer montra que les fréquences des raies d'émission situées dans le domaine du visible pouvaient être obtenues par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = 109680 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ cm}^{-1}, \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Formule de Balmer

Exemple : En utilisant la formule de Balmer, calculez les longueurs d'onde des deux premières raies situées dans le domaine du visible, du spectre de l'atome d'hydrogène et comparez les aux valeurs expérimentales de la figure 1.2.

Réponse :

La 1^{ère} raie correspond à $n = 3$:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = 109680 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 15233,33 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Soit } \lambda = \frac{1}{15233,33} = 6,5645 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = \mathbf{656,45 \text{ nm}}$$

La 2^{ème} raie correspond a $n = 4$:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = 109680 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 20565 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Soit } \lambda = \frac{1}{20565} = 4,8626 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 486,26 \text{ nm}$$

On constate que ces résultats sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales de la figure précédente

Le spectre de l'atome d'hydrogène présente d'autres séries de raies semblables dans les régions de l'ultraviolet (UV) et de l'infrarouge (IR). Le scientifique suisse Johannes Rydberg a expliqué toutes les raies du spectre de l'atome d'hydrogène en généralisant la formule de Balmer sous la forme :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 > n_1, \quad R_H = \text{Constante de Rydberg}$$

Formule de Rydberg ou formule généralisée de Balmer

Valeur exacte : $R_H = 109\,677,57 \text{ cm}^{-1}$

L'ensemble des séries de raies de l'atome d'hydrogène est donné ci après :

Nom de la série	n_1	n_2	Domaine du spectre
Lyman	1	2, 3, 4, ...	UV
Balmer	2	3, 4, 5, ...	Visible
Paschen	3	4, 5, 6, ...	IR proche
Bracket	4	5, 6, 7, ...	IR
Pfund	5	6, 7, 8, ...	IR lointain

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 > n_1 \quad \text{rappel}$$

Interrogations

Le spectre de l'atome d'hydrogène dépend de deux nombres entiers ! étonnant !

Hypothèses

La **disposition des électrons et leur **comportement** au sein de l'atome pourraient expliquer les observations expérimentales.**

Existe-t-il une théorie qui permet de retrouver la relation généralisée de Balmer ?



Propositions de modèles atomiques

Modèle de Rutherford-Perrin et son insuffisance

L'atome est constitué d'un noyau central, chargé positivement, autour duquel gravitent, à l'image du modèle planétaire, des charges négatives que sont les électrons

Insuffisances.

Un tel électron doit émettre des rayonnements synonymes de perte d'énergie qui doit se traduire par une trajectoire de plus en plus proche du noyau. Un tel atome finirait donc par s'effondrer sur lui-même et disparaître ; ce qui, visiblement, n'est pas le cas.

Les hypothèses du modèle atomique de Bohr

1°) *Un atome d'hydrogène est constitué d'un noyau positif autour duquel gravite un électron négatif.*

2°) *Les trajectoires ou orbites de l'électron sont **circulaires**.*

3°) *Lorsqu'un électron est sur l'une de ces orbites, il n'y a ni émission ni absorption d'énergie (on dit que l'orbite est **permise**). L'émission ou l'absorption n'a lieu que lorsque l'électron passe d'une orbite permise à une autre orbite permise.*

4°) ***Hypothèse de la quantification du moment cinétique :** le moment cinétique de l'électron est quantifié et vaut un nombre entier de fois la **constante réduite de Planck**.*

$$\text{Soit } mvr = n\hbar \quad \text{avec } \hbar = h / 2\pi$$

n entier naturel non nul

Application des hypothèses de Bohr: Cas général d'un ion hydrogénoïde de numéro atomique Z

Ion hydrogénoïde: Ion possédant un seul électron (ion monoélectronique).

Exemple: Indiquer les ions hydrogénoïdes dans la liste suivante:

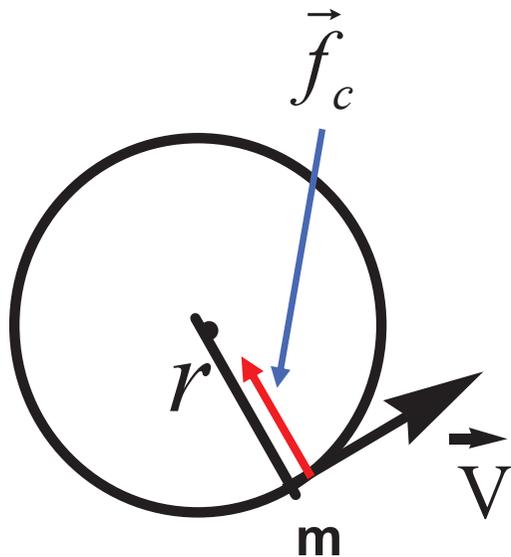
Li²⁺

~~Be⁴⁺~~

B⁴⁺

C⁵⁺

~~N⁶⁺~~



Moment cinétique:

$$\vec{M} = \vec{p} \wedge \vec{r} = m\vec{v} \wedge \vec{r}$$

$$\Rightarrow \|\vec{M}\| = mvr = n\hbar$$

$$\sum \vec{f} = \vec{f}_c \Rightarrow m \frac{v^2}{r} = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\frac{kZe^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad \text{avec} \quad k = \frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0}.$$

Energie cinétique:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{kZe^2}{r} \right) = \frac{kZe^2}{2r}$$

Energie potentielle:

$$V = \frac{kqq'}{r} = \frac{k(+Ze)(-e)}{r} = -\frac{kZe^2}{r}$$

Energie totale:

$$E = E_c + V = \frac{kZe^2}{2r} - \frac{kZe^2}{r} = -\frac{kZe^2}{2r}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{kZe^2}{r^2} &= m \frac{v^2}{r} \\ mvr &= n\hbar \end{aligned} \right\} m^2 v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{r^2} = \frac{mkZe^2}{r}$$

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{mkZe^2} = \frac{n^2}{Z} a_0$$

Rayon de l'orbite de rang n

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

$$a_0 = \text{RAYON DE BOHR}$$

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{mk^2 e^4}{2\hbar^2} = \left(\frac{Z}{n}\right)^2 E_0$$

Energie d'un électron sur l'orbite de rang n

$$E_0 = -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} = -13,60 \text{ eV} \quad E_0 = \text{ENERGIE DU NIVEAU FONDAMENTAL DE L'ATOME H}$$

On peut calculer r_n et E_n pour n'importe quel ion hydrogénoïde.

Exemple : Calculer le rayon et l'énergie de l'électron sur la 3^{ème} orbite de l'ion ${}_5\text{B}^{4+}$

Solution

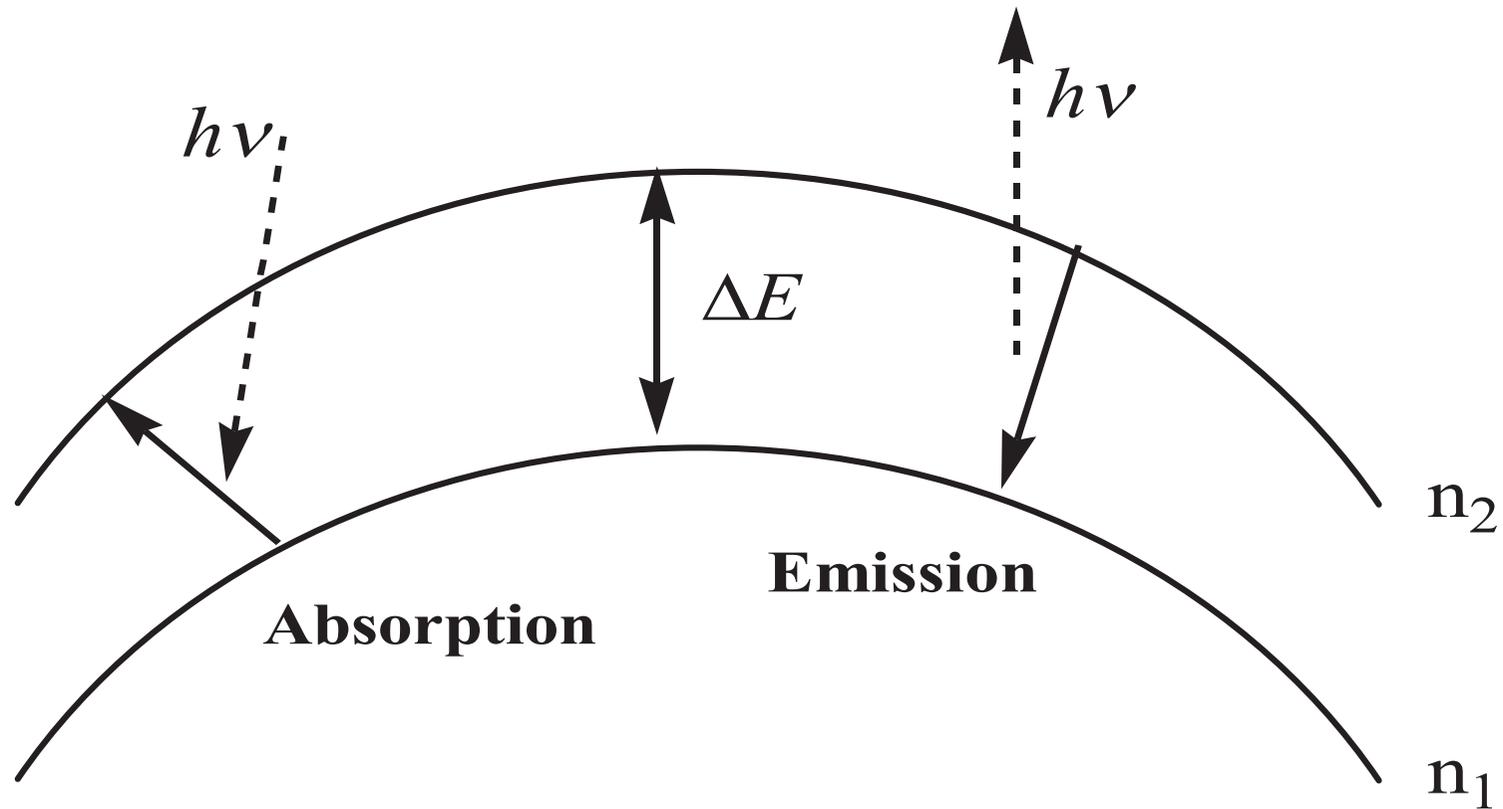
L'atome de bore ayant 5 électrons, en a perdu 4. Il lui reste un seul électron. On vérifie bien qu'il s'agit d'un ion hydrogénoïde auquel s'applique la théorie de Bohr.

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0 \quad \text{avec pour } {}_5\text{B}^{4+}, Z=5. \text{ Pour la 3}^{\text{ème}} \text{ orbite, on a } n=3.$$

$$r = \frac{(3)^2}{5} a_0 = \frac{9}{5} a_0 = 1,8 \cdot a_0 = \mathbf{0,952 \text{ \AA}}$$

$$E_n = \left(\frac{Z}{n}\right)^2 E_0 = \left(\frac{5}{3}\right)^2 E_0 = 2,778 \cdot E_0 = \mathbf{-37,778 \text{ eV}}$$

Interprétation du spectre de l'atome d'hydrogène



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

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

$$= -\frac{Z^2}{n_2^2} \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 \cdot h^2} + \frac{Z^2}{n_1^2} \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 \cdot h^2} = \frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2 \cdot h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\sigma = \frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2 \cdot h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \longrightarrow \sigma = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

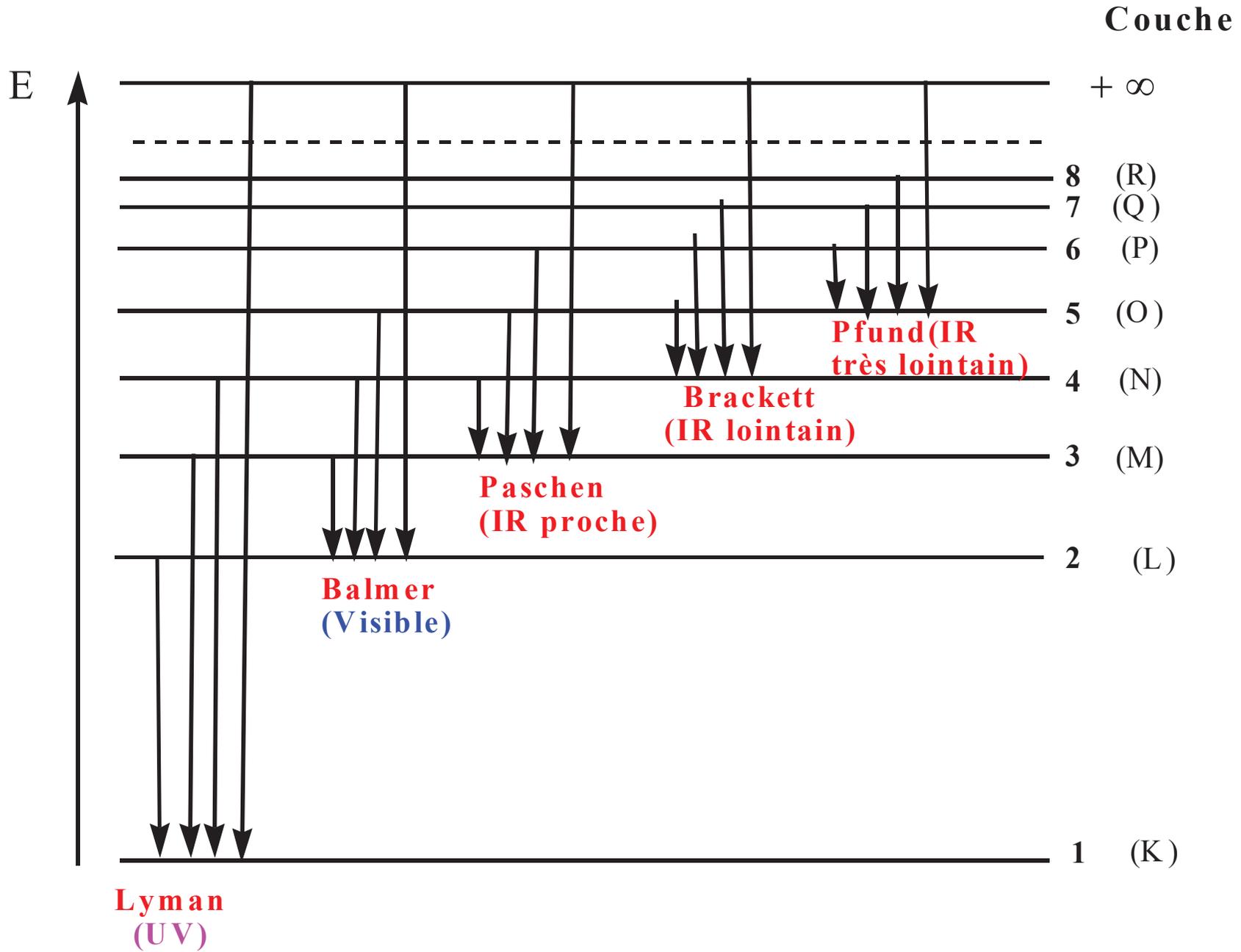
$$R_H = \frac{me^4}{8 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^3 c} = 10969261,57 \text{ m}^{-1}$$

R_H (calculé) \approx R_H (empirique) 10967757 m^{-1}

Cas de l'atome d'hydrogène

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

Les raies spectrales observées correspondent donc à des séries de **transitions** électroniques entre couches permises.



Exemple : Calculer la longueur d'onde et l'énergie correspondant à la **4^{ème} raie** de la série spectrale de **Paschen**. $R_H = 109677,5 \text{ cm}^{-1}$, $c = 2,998.10^8 \text{ m/s}$, $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$

Solution : On part de la formule $\sigma = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

$$Z = 1 \quad n_1 = 3 \quad n_2 = 7$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = 109677,5 \cdot \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{7^2} \right) = 9948,0726 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow \lambda = 1,0052.10^{-4} \text{ cm} = 1005,22 \text{ nm}$$

$$\Delta E = h\nu = hc\sigma = 6,626.10^{-34} \times 2,998.10^8 \times 994807,26 = 1,976.10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta E = \frac{1,976.10^{-19}}{1,602.10^{-19}} = 1,23 \text{ eV}$$

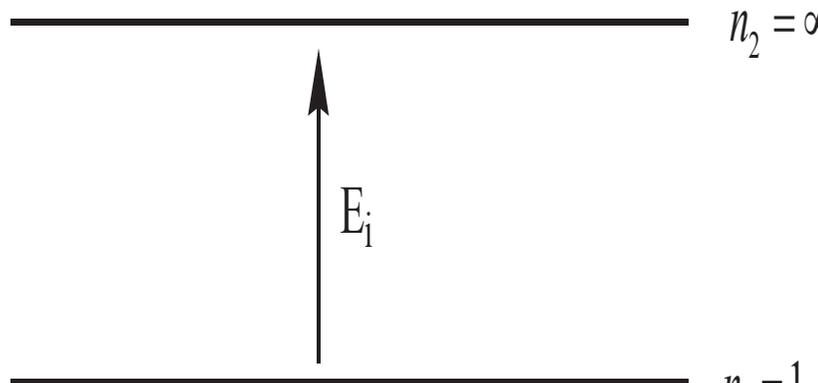
Remarque

En toute rigueur, remplacer m par la masse réduite μ du noyau et de l'électron:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \quad \Rightarrow \quad \mu = \frac{mM}{m + M}$$

Si $M \gg m$, alors $\mu \approx m$

Energie d'ionisation selon la théorie de Bohr


$$E_i = E_\infty - E_1$$
$$E_n = \left(\frac{Z}{n}\right)^2 E_0$$
$$E_i = E_\infty - E_1 = 0 - \left(\frac{Z}{1}\right)^2 E_0 = -Z^2 E_0$$

Application 1.3 : L'énergie de **première ionisation** de l'atome d'hélium est 24,6 eV.

a) Quelle est l'énergie du **niveau fondamental** ?

b) Un atome d'hélium se trouve dans un état excité d'énergie -21,4 eV. Quelle est la longueur d'onde de la radiation émise quand il retombe au niveau fondamental ?

Solution :

a) Première ionisation signifie que, l'atome d'hélium a perdu un premier électron sur les deux qu'il possède.



$$EI_1(\text{He}) = E(\text{He}^+) - E(\text{He})$$

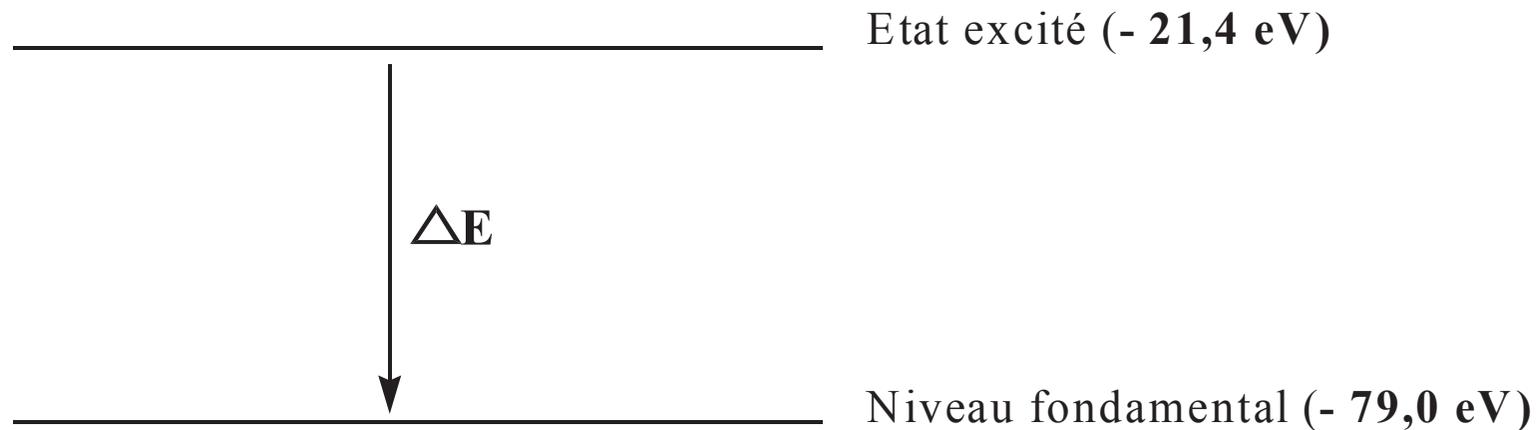
$$\Rightarrow E(\text{He}) = E(\text{He}^+) - EI_1(\text{He})$$

He^+ est un ion **hydrogénoïde**, on peut donc appliquer la théorie de Bohr pour calculer son énergie :

$$E(\text{He}^+) = \left(\frac{Z}{n}\right)^2 E_0 = \left(\frac{2}{1}\right)^2 \times (-13,60) = -54,4 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow E(\text{He}) = -54,4 - 24,6 = -79,0 \text{ eV}$$

b)



$$\Delta E = -21,4 - (-79,0) = +57,6 \text{ eV}$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

$$\lambda = \frac{(6,626 \times 10^{-34}) \times (2,998 \times 10^8)}{57,6 \times (1,602 \times 10^{-19})} = 2,153 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$= 21,53 \text{ nm}$$

Le modèle de l'atome de Bohr permet d'expliquer le spectre de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes.

Malheureusement, il ne permet pas d'expliquer les spectres des atomes polyélectroniques, d'où la nécessité d'une nouvelle théorie, la *mécanique quantique*.

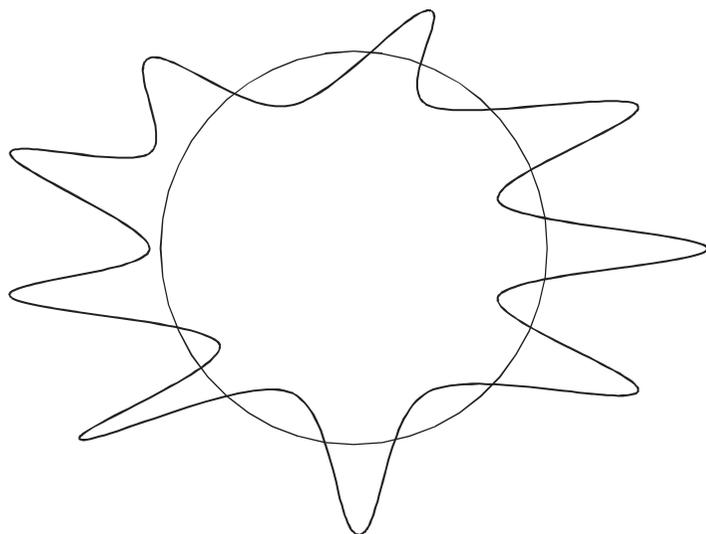
Chapitre 2

Notions de mécanique quantique

2.1 - Ondes de Louis de Broglie

(PN de Physique en 1929)

Si l'on peut envisager l'électron comme une onde, alors cette dernière doit interférer positivement avec elle-même pour que l'électron soit stable sur son orbite.



Condition

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

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

→ $2\pi r = n \frac{h}{mv}$

→ $\lambda = \frac{h}{mv}$

Principe de Louis de Broglie :

« A toute particule de masse m et de vitesse v , on associe une onde de longueur d'onde :

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

Le principe de Louis de Broglie a été vérifié expérimentalement en 1927 par Davidson et Germer.

2.2 - Principe d'incertitude (ou d'exclusion) d'Heisenberg (1927)

Werner Heisenberg (PN de Physique en 1932)

Conséquence du caractère ondulatoire de la matière:

« Il est impossible de donner en même temps et de façon exacte, la position et la quantité de mouvement d'une particule ».

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$$

Δx = erreur sur la position

Δp = erreur sur la quantité de mouvement

Le principe d'incertitude montre qu'on ne peut localiser l'électron dans l'espace.

On passe alors de la notion de trajectoire à celle de **probabilité de présence de l'électron dans une portion de l'espace appelée **orbitale atomique**.**

Question: Comment calculer cette probabilité de présence ?

2.3 - L'équation de Schrödinger

Erwin Schrödinger (PN de Physique en 1933)

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

**Equation de
Schrödinger des
états
stationnaires**

$\Psi(x, y, z)$: **Fonction d'onde électronique**

E : **Energie de l'électron**

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} : \text{Opérateur laplacien (ou } \nabla^2 \text{)}$$

L'équation de Schrödinger est une équation différentielle dont la résolution donne E et $\Psi(x, y, z)$

2.4 - Les postulats de la mécanique quantique

Postulat 1

« *Tout état d'un système est entièrement définissable par une certaine fonction $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$ des coordonnées de l'espace et du temps, dite fonction d'état ou fonction d'onde du système* »

Ψ peut être **complexe** ou **réelle**

$$dP = \Psi^* \Psi d\tau = |\Psi|^2 d\tau$$

Probabilité élémentaire de trouver la particule dans un élément de volume $d\tau$

$$\int_{\text{espace}} \Psi^* \Psi d\tau = \int_{\text{espace}} |\Psi|^2 d\tau = 1$$

Condition de normalisation

Postulat 2

« *A chaque variable dynamique de la mécanique classique (coordonnées, impulsion, énergie,...), on fait correspondre un opérateur linéaire et hermitien (ou auto adjoint) ».*

- **Qu'est-ce qu'un opérateur ?**
- **Quelles sont les propriétés d'un opérateur ?**
- **Quel opérateur utiliser dans chaque cas pour calculer une grandeur dynamique donnée de la mécanique classique ?**

Réponse 1

Un opérateur, noté \hat{A} , est la loi selon laquelle on fait correspondre à une fonction g une autre fonction f dans un espace quelconque (l'opérateur exprime l'action à effectuer). $\hat{A}f(x) = g(x)$

Exemples d'opérateurs: x ; $\sqrt{\quad}$; \int ; $\frac{d}{dx}$; \sin ; \exp ; ...

Réponse 2

Propriétés des opérateurs

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}[\hat{B}f(x)]$$

$$\hat{A}\hat{A}\dots\dots\hat{A}f(x) = \hat{A}^n f(x)$$

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B} \Rightarrow \hat{C}f(x) = (\hat{A} + \hat{B})f(x) = \hat{A}f(x) + \hat{B}f(x)$$

En général, on a $\hat{A}\hat{B}f(x) \neq \hat{B}\hat{A}f(x)$

Cas particulier

Si $\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{B}\hat{A}f(x)$ on dit que les opérateurs \hat{A} et \hat{B}
commutent ou que leur **commutateur** est nul.

Commutateur de \hat{A} et \hat{B} : $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}]$

Opérateurs linéaires

L'opérateur \hat{A} est linéaire ssi

$$\hat{A}[c_1f(x) + c_2g(x)] = c_1\hat{A}f(x) + c_2\hat{A}g(x)$$

Opérateurs auto-adjoint ou hermitien

L'opérateur \hat{A} hermitien, vérifie nécessairement la relation suivante, où Ψ^* et Φ sont des fonctions d'onde quelconques :

$$\int_a^b \Psi^* \hat{A}\Phi d\tau = \int_a^b \Phi \hat{A}^* \Psi^* d\tau$$

En fait, il est **indispensable** que l'opérateur soit hermitien pour que la grandeur dynamique associée soit **réelle** et non complexe.

Exemple : Calculer le commutateur

$$\left[\hat{x}, i \frac{d}{dx} \right]$$

Solution: On utilise une fonction quelconque $f(x)$

$$\left[\hat{x}, i \frac{d}{dx} \right] f(x) = \left[x \left(i \frac{d}{dx} \right) - i \frac{d}{dx} (x) \right] f(x)$$

$$\left[\hat{x}, i \frac{d}{dx} \right] f(x) = x \left(i \frac{df(x)}{dx} \right) - i \frac{d}{dx} (x \cdot f(x))$$

$$= ix \frac{df(x)}{dx} - i \cdot f(x) - ix \frac{df(x)}{dx}$$

$$= -i \cdot f(x)$$

$$\Rightarrow \left[\hat{x}, i \frac{d}{dx} \right] = -i \neq 0 \quad \text{donc } \hat{x} \text{ et } i \frac{d}{dx} \text{ ne commutent pas.}$$

Réponse 3

Les différents opérateurs sont déjà définis. Il faut les connaître simplement.

Principe de correspondance :

« Pour obtenir l'opérateur \hat{A} correspondant à une grandeur physique a , on reprend son expression classique en conservant les coordonnées x, y, z et en remplaçant les coordonnées de la quantité de mouvement p_x, p_y, p_z respectivement par les opérateurs $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$ »

Les opérateurs usuels de la mécanique quantique

La position

- Mécanique classique: x, y, z
- Mécanique quantique: $\hat{x} = x ; \hat{y} = y ; \hat{z} = z$

La quantité de mouvement

- Mécanique classique: $\vec{p} = m\vec{v}$
- Mécanique quantique: $\hat{p} = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}\right)$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{p} = -i\hbar\nabla}$$

L'énergie cinétique

- Mécanique classique: $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$

- Mécanique quantique: $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m}$

$$\Rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$$

L'énergie potentielle

- Mécanique classique: E_p ou $V(V_x, V_y, V_z)$

- Mécanique quantique: $\hat{V}_x = V_x; \hat{V}_y = V_y; \hat{V}_z = V_z$

Donc $\hat{V} = V$

L'énergie totale

- Mécanique classique: $E = E_c + V$

- Mécanique quantique: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$

Remarque: $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \Psi = E\Psi$

\hat{H}

Hamiltonien


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

**Ecriture simplifiée
de l'équation de
Schrödinger**

Fonction propre et valeur propre

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \quad \text{Equation aux valeurs propres}$$

Ψ = fonction propre

a = valeur propre

Si à la même valeur propre correspondent m fonctions propres, on dira que l'état est **m fois dégénéré**.

Lorsque l'opérateur est l'hamiltonien, les fonctions propres obtenues sont **orthonormales**, c'est-à-dire orthogonales et normales. Cette conditions s'écrivent:

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad \leftarrow \text{Symbole de Kronecker}$$

Application :

Trouvez la valeur propre dans chaque cas et compléter le tableau:

	\hat{A}	$f(x)$	Valeur propre
a)	$\frac{d^2}{dx^2}$	$\cos(\omega x)$
b)	$\frac{d^2}{dx^2} + 2\frac{d}{dx} + 3$	$e^{\alpha x}$
c)	$\frac{\partial}{\partial y}$	$x^2 e^{6y}$

Postulat 3

Une fonction d'état doit satisfaire à l'équation :

$$\hat{H}(p, q, t)\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t)$$

La fonction d'onde totale peut s'écrire sous la forme du produit d'une fonction indépendante du temps et d'une fonction dépendant du temps. Soit :

$$\Psi(q, t) = \Psi(q) \cdot \Phi(t) \Rightarrow \hat{H} \Psi(q) \Phi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q) \Phi(t)$$

En séparant les variables, on obtient :

$$\frac{\hat{H} \Psi(q)}{\Psi(q)} = i\hbar \frac{\frac{\partial}{\partial t} \Phi(t)}{\Phi(t)}$$

Chaque expression doit être égale à une même constante (contrainte mathématique de résolution) notée **E**

$$\frac{\hat{H} \Psi (q)}{\Psi (q)} = i \hbar \frac{\frac{\partial}{\partial t} \Phi (t)}{\Phi (t)} = E$$

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

Equation de Schrödinger des **états stationnaires.**

$$i \hbar \frac{\partial \Phi (t)}{\partial t} = E \Phi (t)$$

Equation de Schrödinger **dépendant du temps.**

Postulat 4

« Si un système peut présenter les états définis par les fonctions d'onde Ψ_1 et Ψ_2 , il peut présenter les états définis par $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$; c_1 et c_2 sont des coefficients réels »

Si les fonctions sont orthonormales, alors on a: $c_1^2 + c_2^2 = 1$

Démonstration:

$$\int_{\tau} \Psi^* \Psi d\tau = \int_{\tau} |\Psi|^2 d\tau = 1$$

$$\Rightarrow \int_{\tau} (c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2)^2 d\tau = 1$$

$$\Rightarrow c_1^2 \underbrace{\int_{\tau} \Psi_1^2 d\tau}_1 + 2c_1c_2 \underbrace{\int_{\tau} \Psi_1\Psi_2 d\tau}_0 + c_2^2 \underbrace{\int_{\tau} \Psi_2^2 d\tau}_1 = 1$$

 $c_1^2 + c_2^2 = 1$

Postulat 5

« La moyenne d'une grandeur physique a , dont l'opérateur correspondant est \hat{A} , est définie pour l'état Ψ par la relation :

$$\bar{a} = \langle a \rangle = \int_{\tau} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad \gg$$

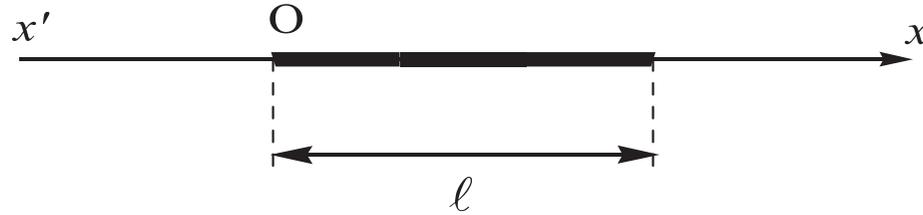
L'énergie totale moyenne sera donnée par la relation:

$$\bar{E} = \langle E \rangle = \int_{\tau} \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau$$

Exemple :

Soit une particule astreinte à se déplacer sur un segment de longueur ℓ sur un axe $x'Ox$. Déterminer la quantité de mouvement moyenne de la particule dans un état défini par $\Psi(x) = M \cdot \exp(i\omega \cdot x)$ où M et ω sont des constantes réelles.

Solution :



$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \Rightarrow \langle p_x \rangle = \int_0^{\ell} \Psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \Psi(x) dx$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle p_x \rangle &= \hbar\omega M^2 \int_0^{\ell} \exp(-i\omega x) \cdot \exp(i\omega x) dx \\ &= \hbar\omega M^2 \ell \end{aligned}$$

$$\int_0^{\ell} \Psi^*(x) \cdot \Psi(x) dx = \int_0^{\ell} |\Psi(x)|^2 dx = 1$$

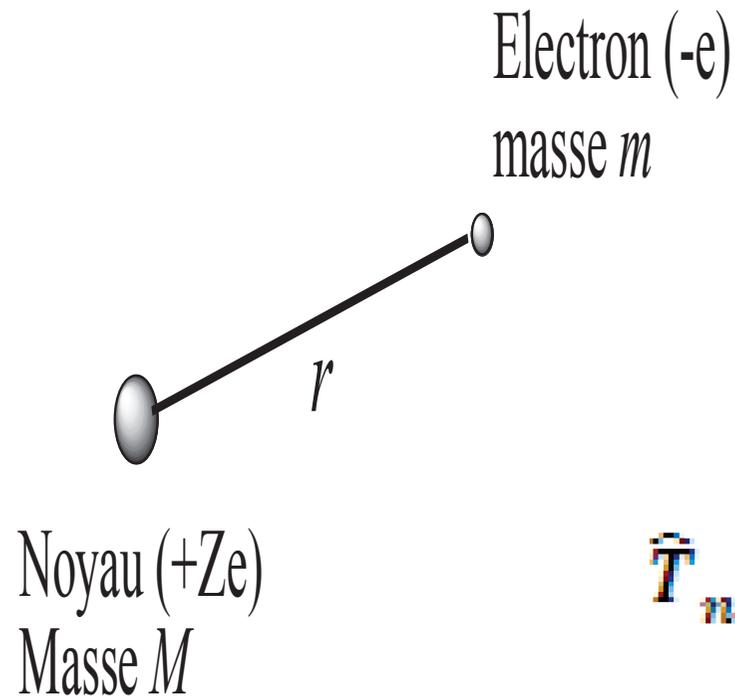
**Calcul de M par
La cdt° de
normalisation**

$$\Rightarrow M^2 \ell = 1 \Rightarrow \langle p_x \rangle = \hbar\omega$$

$$M = \pm \frac{1}{\sqrt{\ell}} \quad \text{et} \quad \Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\ell}} \cdot e^{i\omega \cdot x}$$

2.5 –L'équation de Schrödinger d'un système monoélectronique

Seuls systèmes électroniques pour lesquels il est possible de **résoudre rigoureusement** l'équation de Schrödinger, les solutions obtenues servant alors de base pour l'étude des systèmes plus complexes. L'étude de tels systèmes constitue donc un test pour la mécanique quantique.



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

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{noyau}} + \hat{T}_{\text{électron}} + V(r)$$

$$\hat{T}_{\text{noyau}} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_N$$

$$\hat{T}_{\text{électron}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_e$$

$$V(r) = \frac{kqq'}{r} = -\frac{kZe^2}{r}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_N - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_e - \frac{kZe^2}{r}$$

L'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes

$$\Psi = \Psi(x, y, z)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_N - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_e - \frac{kZe^2}{r} \right) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

$$\Delta_N = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$$

Laplacien du noyau

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

Laplacien de l'électron

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Approximation de Born-Oppenheimer :

Le noyau est considéré **fixe** par rapport à l'électron à cause de sa plus grande masse.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_N - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_e - \frac{kZe^2}{r} \right) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

Se transforme:

$$M \gg m \Rightarrow |\hat{T}_N| \ll |\hat{T}_e|$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_e - \frac{kZe^2}{r} \right) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

$$\int_{\tau=-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad \text{(Condition de normalisation)}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2(x, y, z) dx dy dz = 1$$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_1^2(x) dx \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_2^2(y) dy \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_3^2(z) dz = 1$$

(Fonction réelle)

Cette intégration n'est possible que si les variables sont **séparables**, c'ad si la fonction d'onde peut s'écrire:

$$\Psi(x, y, z) = \Psi_1(x) \cdot \Psi_2(y) \cdot \Psi_3(z)$$

Intégration impossible en **coordonnées cartésiennes**.

L'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques

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

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

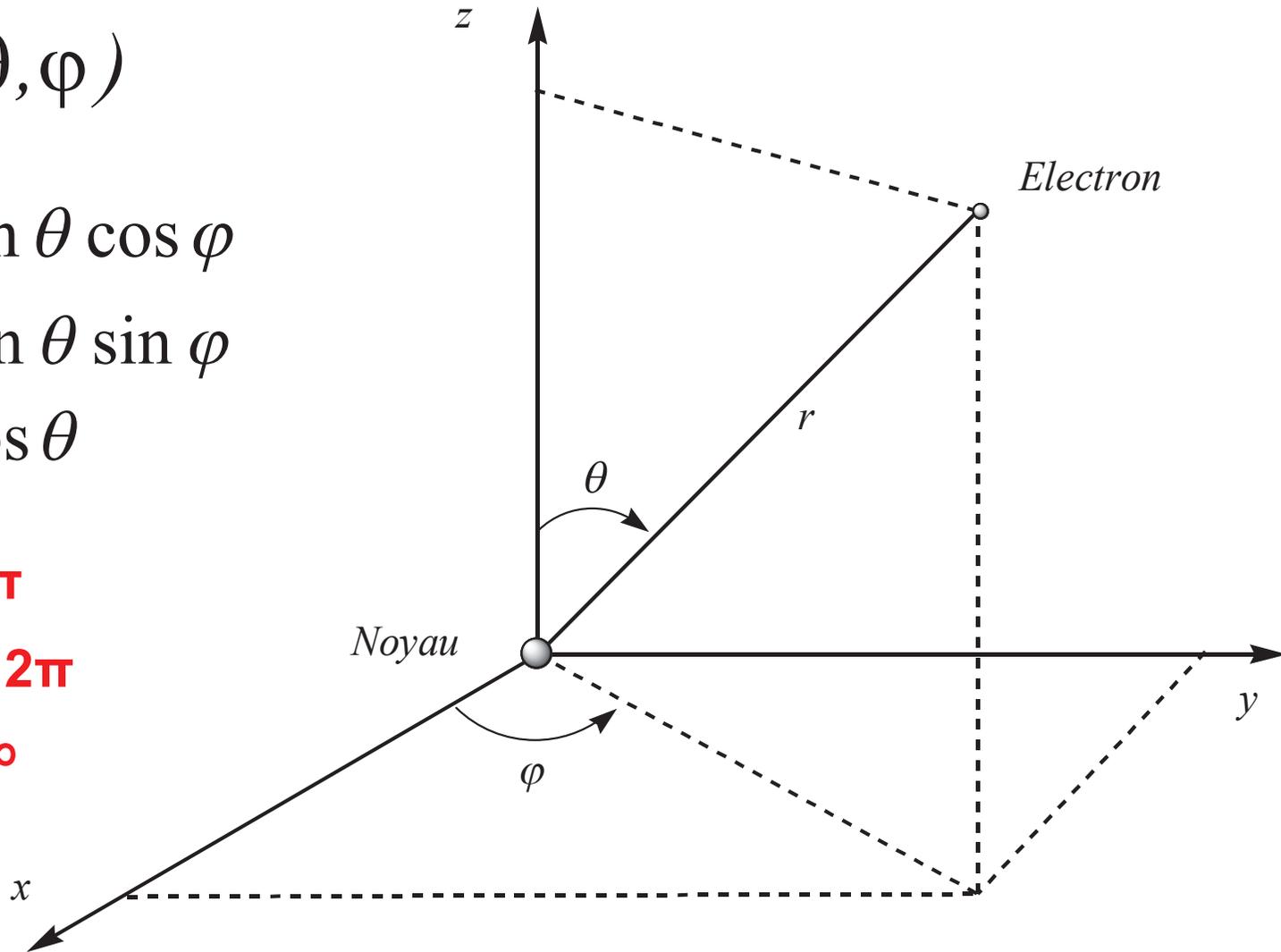
$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

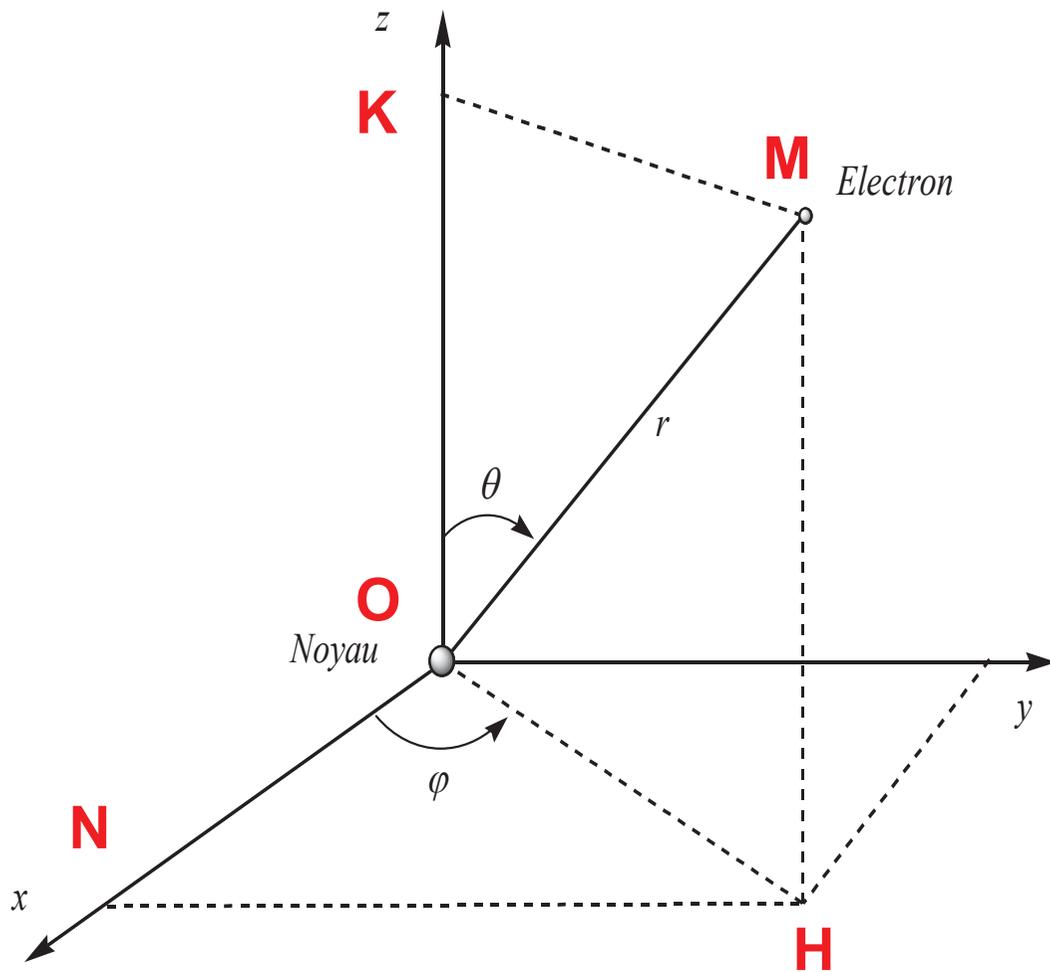
$$z = r \cos \theta$$

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

$$0 \leq r \leq \infty$$





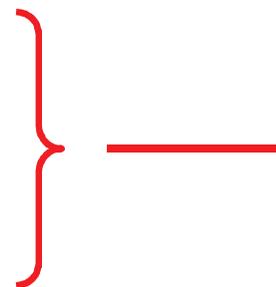
Rappel

Soit à démontrer

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

$$\cos \varphi = \frac{ON}{OH} = \frac{x}{OH} \Rightarrow x = OH \cdot \cos \varphi$$

$$\sin \theta = \frac{KM}{OM} = \frac{OH}{r} \Rightarrow OH = r \cdot \sin \theta$$



En coordonnées sphériques, l'élément de volume s'écrit :

$$d\tau = r^2 dr \cdot \sin \theta d\theta \cdot d\varphi$$

Variables séparables en **coordonnées sphériques** et la fonction d'onde totale est un **produit** de trois fonctions :

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

Fonction radiale

Fonctions angulaires

La condition de normalisation:

$$\int_0^{+\infty} R^2(r) \cdot r^2 dr \int_0^\pi \Theta^2(\theta) \sin \theta \cdot d\theta \int_0^{2\pi} \Phi^2(\varphi) d\varphi = 1$$

L'équation de Schrödinger:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 r} \right) \sin^2 \theta \\ + \frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) \\ + \frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = 0 \end{aligned}$$

Exemple:

$$\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = c^{te} = -m^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2 \Phi(\varphi) = 0$$

Forme générale de la solution: $\Phi(\varphi) = A.e^{\pm im\varphi}$

La fonction est 2π périodique:

$$\Phi(0) = \Phi(2\pi) \Rightarrow \mathbf{A} = A.e^{\pm im2\pi} \Rightarrow \mathbf{1} = e^{\pm im2\pi}$$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ **entier relatif** **$m =$ nombre quantique**

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*(\varphi).\Phi(\varphi).d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} \left(e^{-im\varphi} \right) \left(e^{+im\varphi} \right) d\varphi = 1$$

$$\Rightarrow A = \pm \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Rightarrow \Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}$$

Les orbitales atomiques

La résolution globale de l'équation de Schrödinger fait apparaître deux autres nombres quantiques n et l .

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$
$$= R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Fonction d'onde
ou **Orbitale Atomique (OA)**

Harmonique sphérique
ou **Fonction angulaire**

Signification des nombres quantiques

n : nombre quantique principal.

Entier naturel différent de zéro. $n = 1, 2, 3, \dots$

***l* : nombre quantique secondaire (ou azimutal).**

Entier naturel tel que $0 \leq l \leq n-1$

Valeur de <i>l</i> :	0	1	2	3	4 ...
Type d'OA :	s	p	d	f	g ...

Exemple : *Donner les sous-couches de la couche n=3 .*

Il y a autant de sous-couches que de valeurs possibles du nombre quantique secondaire.

$n=3$ $l = 0 \implies$ **sous - couche 3s**

$l = 1 \implies$ **sous - couche 3p**

$l = 2 \implies$ **sous - couche 3d**

m : nombre quantique magnétique.

Entier relatif tel que $-l \leq m \leq +l$

s : nombre quantique de spin.

s = +1/2 ou s = -1/2

Exemple:

Donner l'expression de la fonction d'onde 1s de l'ion He⁺ en coordonnées sphériques à partir des informations suivantes :

$$R_{nl}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

Solution:

$$\Psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = R_{10}(r) \cdot Y_{00}(\theta, \varphi)$$

$$\Psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = \left[2 \left(\frac{2}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} \right] \cdot \left[\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right]$$

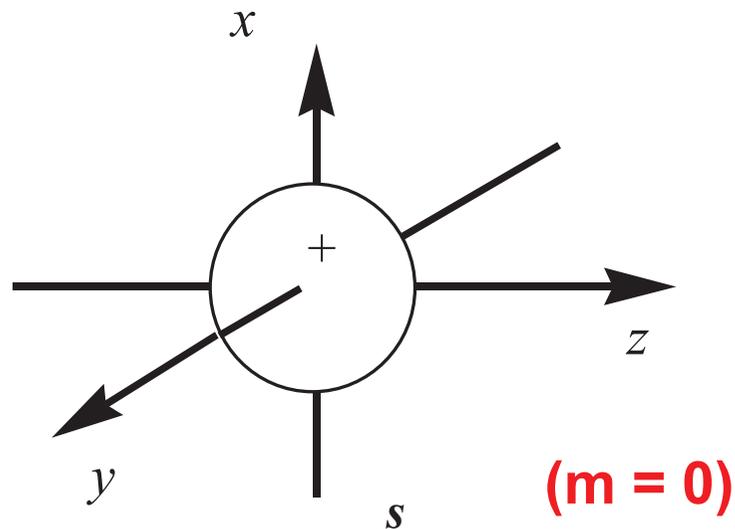
$$\Psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

Représentation des orbitales atomiques : forme des OA

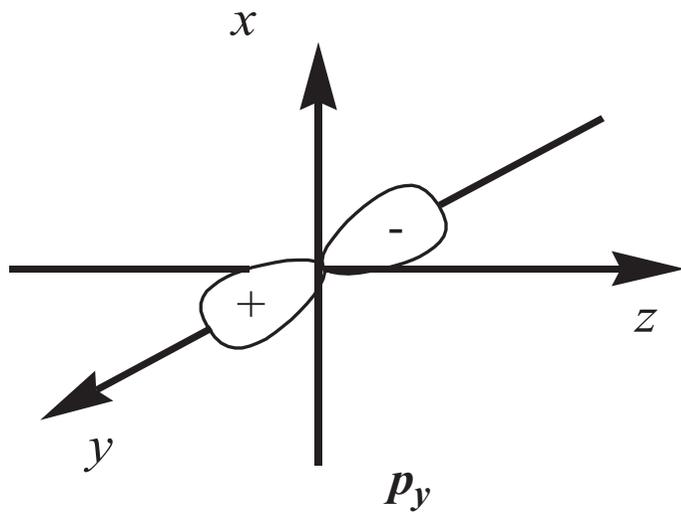
La forme des OA est donnée par $Y_{lm}(\theta, \varphi)$

Dépend donc des nombres quantiques l et m .

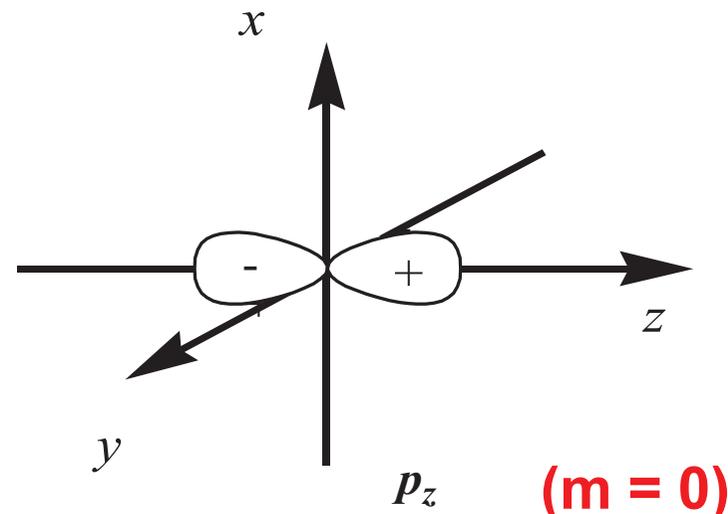
$l = 0$: une seule valeur de m ($m=0$) donc une seule OA



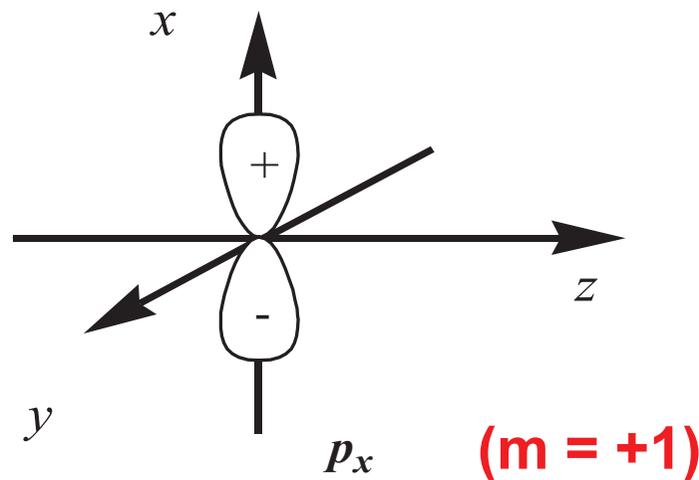
$l = 1$: 3 valeurs de m ($m = -1; 0; +1$) donc 3 OA



($m = -1$)



($m = 0$)



($m = +1$)

2.6 - La fonction de distribution radiale

La probabilité de présence de l'électron

La **probabilité élémentaire** de présence de l'électron dans la portion de l'espace comprise entre r et $r+dr$ dépend des nombres quantiques n et l .

$$\begin{aligned} dP_{nl}(r) &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi \\ &= [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \underbrace{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi}_1 \end{aligned}$$

$$dP_{nl}(r) = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr$$

$$P_{nl}(r)$$

Fonction de distribution radiale

La densité de probabilité radiale

$$D(r) = \frac{dP_{nl}(r)}{dr} = [R_{nl}(r)]^2 r^2$$

Cas d'une fonction à symétrie sphérique (OA ns)

$$V = \frac{4}{3}\pi.r^3 \Rightarrow dV = 4\pi.r^2 dr$$

$$\Rightarrow \frac{dP_{nl}(r)}{dV} = |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 = \frac{dP_{nl}(r)}{4\pi r^2 dr}$$

$$\Rightarrow D(r) = \frac{dP_{nl}(r)}{dr} = |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 . 4\pi.r^2$$

Etude de l'orbitale atomique 1s de l'atome d'hydrogène

OA 1s \longrightarrow $n=1, l=0, m=0$ \longrightarrow Ψ_{100} ou Ψ_{1s}

$$\hat{H}\Psi_{1s} = E\Psi_{1s} \quad \Rightarrow \quad \Psi_{1s} = N \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\int_0^{+\infty} \Psi^2 dv = 1 \quad \Rightarrow \quad \int_0^{+\infty} N^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} \cdot dv = 1$$

$$dv = 4\pi \cdot r^2 \cdot dr \quad \Rightarrow \quad 4\pi \cdot N^2 \int_0^{+\infty} r^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = 1$$

$$\int_0^{+\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\Rightarrow \int_0^{+\infty} r^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \frac{2!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^3} = \frac{a_0^3}{4} \quad \Rightarrow \quad N = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot a_0^3}}$$

$$\Rightarrow \Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot a_0^3}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$D(r) = 4\pi \cdot r^2 \cdot |\Psi_{1s}|^2 = \frac{4r^2}{a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

Cette densité est maximale si: $\frac{dD(r)}{dr} = 0$

$$D(r) = \frac{4r^2}{a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} \quad \leftarrow \text{Rappel}$$

$$\frac{dD(r)}{dr} = \frac{4}{a_0^3} \left[2r \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} + r^2 \left(\frac{-2}{a_0} \right) \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} \right] = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{r = a_0}$$

r	0		a_0		$+\infty$
$\frac{dD(r)}{dr}$	0	+	0	-	0
$D(r)$	0		$\frac{4}{a_0} \cdot e^{-2}$		0

On constate que la probabilité est maximale à la distance qui correspond justement au **premier rayon de Bohr** de l'atome d'hydrogène.

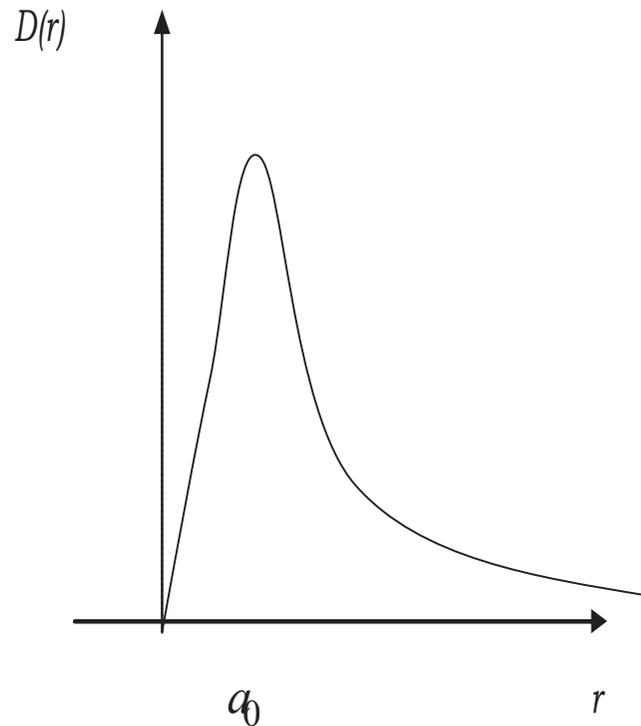
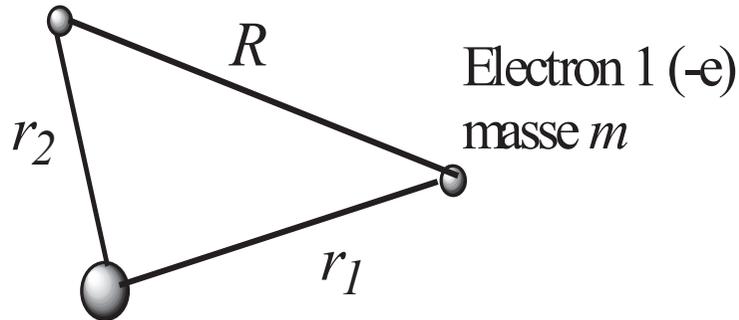


Figure 2.7 : Variation de $D(r)$ en fonction de la distance au noyau pour l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène.

2.7 - L'équation de Schrödinger d'un système polyélectronique

Electron 2 (-e)
masse m



Noyau (+2e)
Masse M

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_{e_1} + \Delta_{e_2}) - \frac{2ke^2}{r_1} - \frac{2ke^2}{r_2} + \frac{ke^2}{R}$$

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{e_1} - \frac{2ke^2}{r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{e_2} - \frac{2ke^2}{r_2} \right) + \frac{ke^2}{R}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \boxed{\frac{ke^2}{R}}$$

Terme de répulsion biélectronique

e2.3: Dans le cas où l'on ne recherche que les fonctions d'onde ne dépendant que de r , alors le laplacien, dans l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène, s'écrit:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$$

1°) Montrer que la fonction $\psi = A.e^{-Br}$ est solution de cette équation.

2°) Calculer la constante B et l'énergie correspondante E .

3°) Sachant que $B = \frac{1}{a_0}$ (a_0 = rayon de l'atome de Bohr), calculer

A .

Chapitre 3

Structure électronique et classification périodique des éléments

Donner la **configuration** (ou structure) **électronique** d'un atome (ou d'un ion monoatomique) c'est indiquer la répartition des électrons dans les différentes sous-couches et orbitales atomiques tout en précisant le spin de chaque électron.

La configuration la plus stable sera obtenue pour l'arrangement d'énergie la plus basse possible (c'est-à-dire d'énergie la plus négative).

Un tel état est dit **état fondamental**. Les états d'énergie supérieure à l'énergie de l'état fondamental sont dits **états excités**.

3.1- Structure électronique d'un atome à l'état fondamental

Un état énergétique est noté:



x = nombre d'électrons du niveau nl

n = nbre quantique principal indiqué par sa valeur numérique

l = nbre quantique azimutal indiqué
par la lettre alphabétique correspondante

Exemples : $2s^1$ $3p^5$ $4d^7$

Règles de Klechkowski

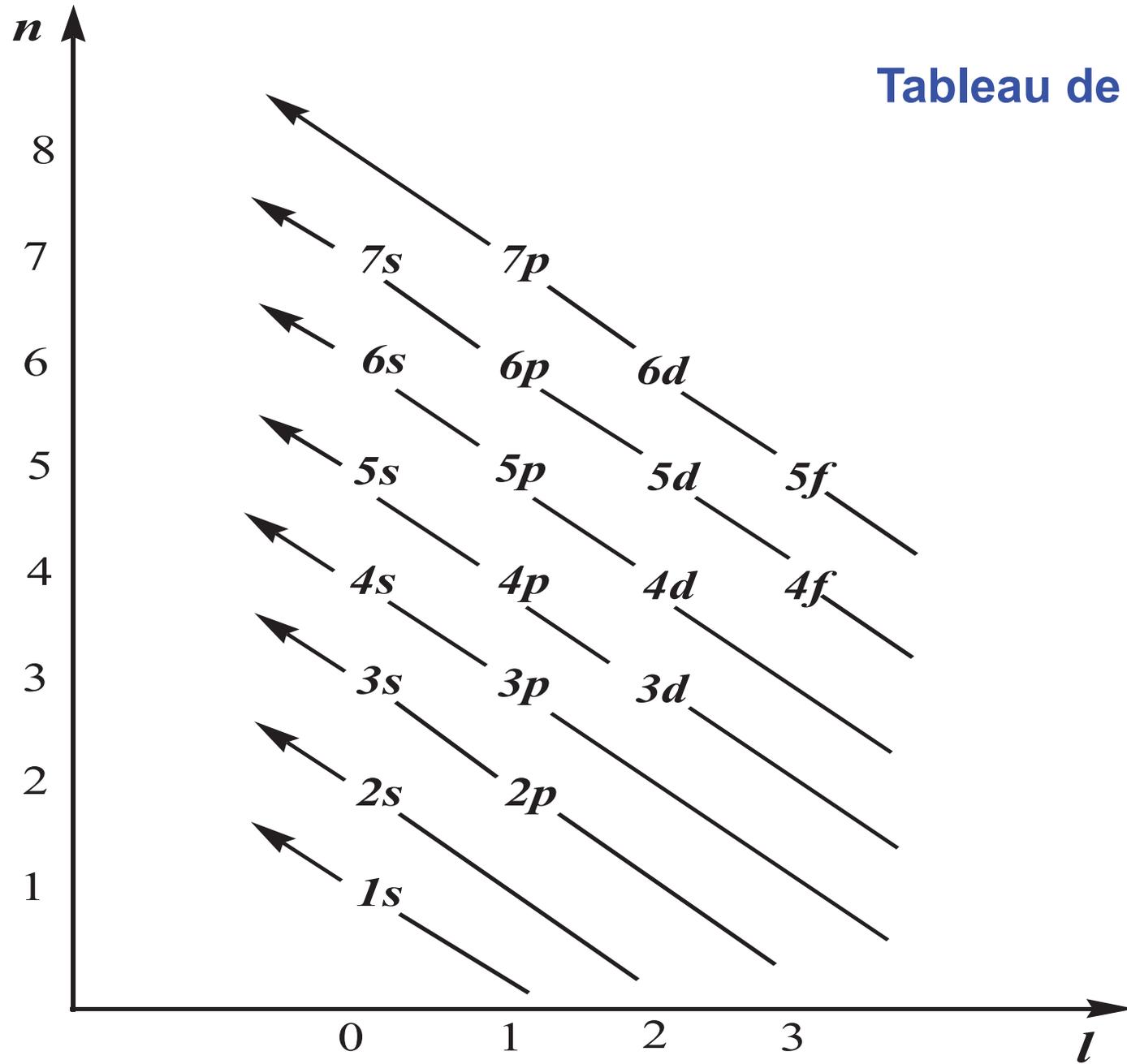
« *Les électrons occupent les couches et les sous-couches dans l'ordre croissant des niveaux d'énergie* ».

- *Le remplissage des niveaux énergétiques caractérisés par des nombres quantiques n et l se fait dans l'ordre croissant de la somme $n + l$.*
- *Pour deux niveaux énergétiques de même valeur de $n + l$, le niveau qui sera occupé le premier est celui correspondant au plus petit nombre quantique principal n .*

Exemples:

$3s$ occupé avant $3p$
 $4p$ occupé après $3d$

Tableau de Klechkowski



Principe d'exclusion de Wolfgang Pauli (PN Physique 1945)

« Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques n , l , m et s identiques ».



ou



Représentation
d'une OA

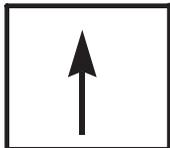


$s = + 1/2$
Spin haut
Parallèle



$s = - 1/2$
Spin bas
Antiparallèle

Représentation
d'un électron

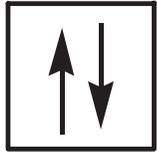


ou

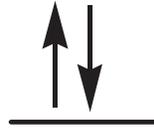


Electron
célibataire

Une OA peut contenir au maximum **deux électrons de spins opposés.**



ou

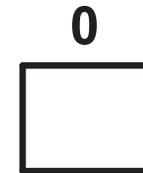


**Electrons appariés
(Doublet électronique)
(Paire électronique)**

Un électron est parfaitement identifié par un quadruplet de 4 nbres quantiques (n, l, m, s).

Sous-couche s : $l = 0 \longrightarrow m = 0$

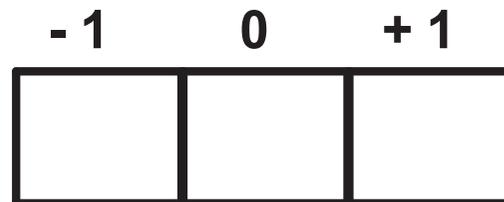
1 valeur de m donc 1 case quantique:



**Maximum
2 électrons**

Sous-couche p : $l = 1 \longrightarrow m = -1, 0, +1$

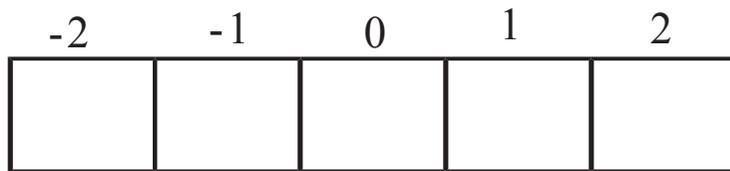
3 valeurs de m donc 3 cases quantiques:



**Maximum
6 électrons**

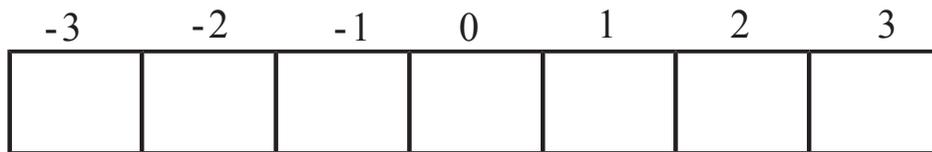
Sous-couche d : $l = 2 \longrightarrow m = -2, -1, 0, +1, +2$

5 valeurs de m donc 5 cases quantiques:



**Maximum
10 électrons**

Sous-couche f : $l = 3$, on obtient 7 cases quantiques.



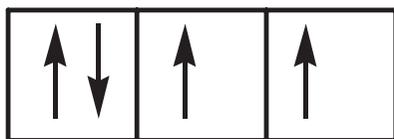
**Maximum
14 électrons**

Exemples de structures électroniques:

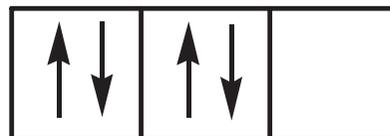


Règle de Hund

« Dans une sous-couche multiple, les électrons occupent le maximum de cases à l'état d'électrons célibataires à spins parallèles, avant de former des doublets ».



ou



?

La bonne représentation selon Hund

Quelques exceptions à la règle de Klechkowski

a) Réorganisation des niveaux énergétiques par nombre quantique principal *croissant*.



b) Stabilité dans les sous-niveaux pleins, demi-pleins et vides :

$(n-1)d^4 ns^2$ devient $(n-1)d^5 ns^1$

$(n-1)d^9 ns^2$ devient $(n-1)d^{10} ns^1$

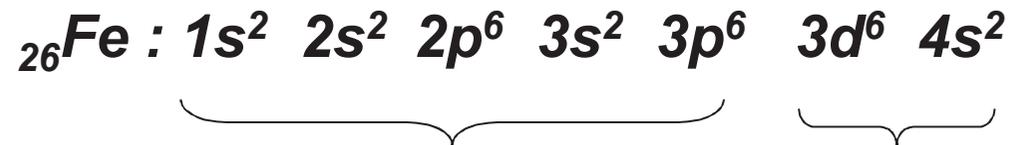
$(n-2)f^1 (n-1)(s^2 p^6 d^0) ns^2$ devient $(n-2)f^0 (n-1)(s^2 p^6 d^1) ns^2$

$(n-2)f^8 (n-1)(s^2 p^6 d^0) ns^2$ devient $(n-2)f^7 (n-1)(s^2 p^6 d^1) ns^2$

Electrons de cœur et électrons de valence

- les **électrons de cœur**

- les **électrons de valence**



**18 électrons
de cœur**

**8 électrons
de valence**

Couches de valence : 3 et 4

La couche externe ou périphérique : 4

Sous-couches de valence : 3d et 4s

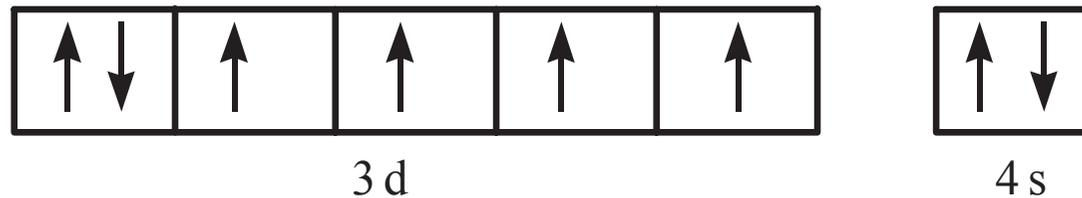
Combien d'OA de valence ? : 6



**8 électrons
de valence**

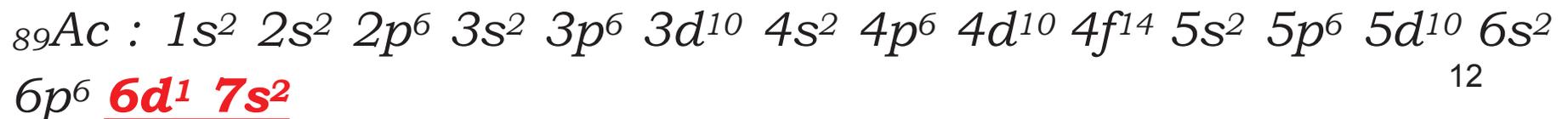
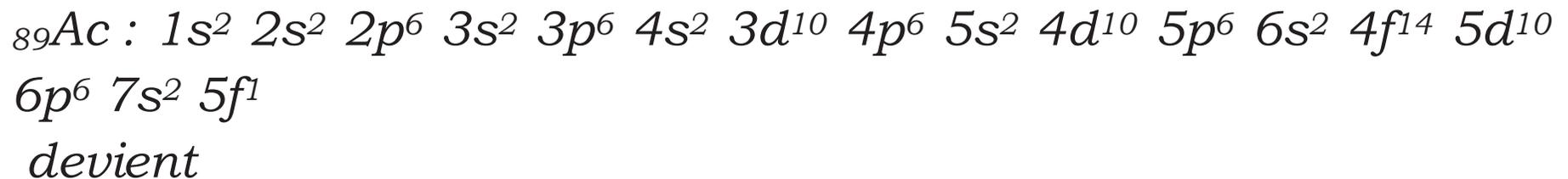
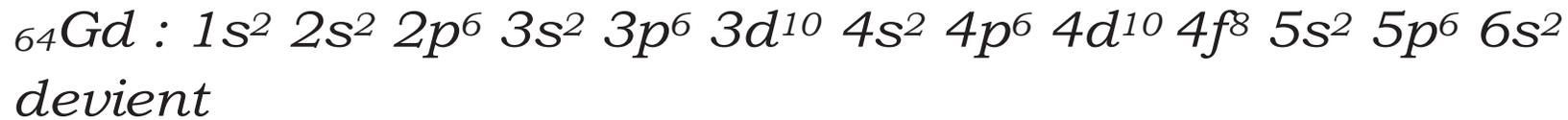
**Représentation de la structure électronique de
valence par les cases quantiques**

${}_{26}\text{Fe} :$



Exemple : Donner les structures électroniques des atomes suivants en soulignant la structure électronique de valence : ${}_{24}\text{Cr}$; ${}_{29}\text{Cu}$; ${}_{64}\text{Gd}$; ${}_{89}\text{Ac}$

Solution :



Structure électronique des ions

Exemple :

Structure électronique de l'ion ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$. 2 méthodes

Méthode A :

~~${}_{26}\text{Fe}^{2+}$ possède 24 électrons.~~

~~$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ devient $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$~~

Méthode B :

${}_{26}\text{Fe}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

donne ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^6 3d^6}$

La méthode B est la bonne.

Application :

Quelle est la valeur minimale du Numéro atomique Z pour laquelle, à l'état fondamental, l'élément possède au moins 5 électrons célibataires ?

Solution :

$$Z = 24$$

De $Z = 1$ à $Z = 23$,
il y a **au plus 3 électrons célibataires**

$Z = 23 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^3} 4s^2$
3 électrons célibataires

$Z = 24 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$

qui devient

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^5} 4s^1$

6 électrons célibataires

3.2 - Modèle de Slater

L'effet d'écran

Dans un **atome polyélectronique**, l'attraction du noyau sur un électron est diminuée du fait de la répulsion entre électrons, et l'électron ne perçoit pas toute la force attractive du noyau : on dit que les électrons internes, plus proches du noyau que l'électron considéré, **font écran** sur l'électron externe, ou l'« écrantent ».

John Slater propose alors de remplacer le numéro atomique réel Z par une autre grandeur, la **charge nucléaire effective (CNE)** Z^* telle que $Z^* < Z$.

La charge nucléaire effective

$$Z^* = Z - \sigma$$

Charge nucléaire effective (CNE)

Constante d'écran

Règles empiriques de Slater pour le calcul de la constante d'écran

1s / 2s 2p / 3s 3p / 3d / 4s 4p / 4d / 4f / 5s 5p / 5d / 5f / ...

$$\sigma = \sum_i \sigma_i$$

$\alpha)$ $\sigma_i = 0$ pour tous les électrons des groupes extérieurs.

$\beta)$ $\sigma_i = 0,35$ par électron du même groupe, autre que l'électron considéré, sauf pour le groupe 1s où $\sigma_i = 0,30$.

$\gamma)$ Pour les électrons s et p : $\sigma_i = 0,85$ par électron à nombre quantique principal inférieur d'une unité à celui de l'électron considéré et $\sigma_i = 1$ par électron pour les couches plus inférieures.

$\delta)$ Pour les électrons d et f : $\sigma_i = 1$ par électron pour les groupes inférieurs.

Orbitales atomiques de Slater

Slater a proposé des fonctions analytiques pour lesquelles la partie radiale $R(r)$ est déterminée par des méthodes **empiriques** et la partie angulaire $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ reste identique à celle des atomes hydrogénoïdes.

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N_{nl} \cdot \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n'-1} \cdot e^{-\zeta \frac{r}{a_0}} \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$N_{nl} = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} \quad \zeta = \frac{Z - \sigma}{n'} = \frac{Z^*}{n'}$$

$\zeta = \textit{exposant orbitalaire}$

Le nombre quantique principal apparent

n	1	2	3	4	5	6
n'	1	2	3	3,7	4,0	4,2

Bohr

Slater

Rayon d'une orbitale selon Slater

$$\rho_{nl} = \frac{(n')^2}{Z_{nl}^*} a_0$$

Rayon atomique

(Rayon de l'OA de valence)

Le rayon atomique est assimilé au rayon de l'OA de *valence*.

Energie d'une orbitale selon Slater

$$E_{nl} = E_0 \left(\frac{Z_{nl}^*}{n'} \right)^2$$

Energie orbitalaire

(Formule de l'attraction monoélectronique de Slater)

Cette énergie est celle d'un électron d'un groupe donné de Slater défini par les valeurs de n et l .

Système polyélectronique :

L'énergie totale E d'un système multiélectronique sera la somme de toutes les énergies E_i de tous les n_i électrons dans chaque groupe i du système :

$$E = \sum_i n_i E_i$$

Exemple :

a) Calculer l'énergie d'un électron dans chacun des groupes de Slater du cobalt Co ($Z=27$).

b) En déduire l'énergie totale de l'atome de Co.

c) Quel est le rayon de l'atome de cobalt ?

d) Déterminer, selon Slater, l'expression de la partie radiale de l'OA 2s de l'atome de cobalt.

Donnée: $E_0 = -13,60 \text{ eV}$

Solution :

a) Structure électronique du Co (Z=27) :



Répartition en groupes de Slater :



a) Co (Z=27) : : $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 3d^7 / 4s^2$

$$\sigma_{1s} = 0,30 \Rightarrow Z_{1s}^* = 27 - 0,30 = 26,70$$

$$\Rightarrow E_{1s} = -13,60 \left(\frac{26,70}{1} \right)^2 = -9695,30 \text{ eV}$$



$$Z_{2s2p}^* = 27 - (7 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 22,85$$

$$\Rightarrow E_{2s2p} = -13,60 \left(\frac{22,85}{2} \right)^2 = -1775,22 \text{ eV}$$



$$Z_{3s3p}^* = 27 - (7 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) = 15,75$$

$$\Rightarrow E_{3s3p} = -13,60 \left(\frac{15,75}{3} \right)^2 = -374,85 \text{ eV}$$



$$Z_{3d}^* = 27 - (6 \times 0,35 + 18 \times 1) = 6,9$$

$$\Rightarrow E_{3d} = -13,60 \left(\frac{6,9}{3} \right)^2 = -71,94 \text{ eV}$$



$$Z_{4s4p}^* = 27 - (1 \times 0,35 + 15 \times 0,85 + 10 \times 1) = 3,9$$

$$\Rightarrow E_{4s4p} = -13,60 \left(\frac{3,9}{3,7} \right)^2 = -15,11 \text{ eV}$$

b) *Energie totale de l'atome de cobalt se calcule comme suit :*

$$E = (-9695,30 \times 2) + (-1775,22 \times 8) + (-374,85 \times 8) + (-71,94 \times 7) \\ + (-15,11 \times 2) = \mathbf{-37124,96 \text{ eV}}$$

c) *Puisque le rayon atomique est assimilé au rayon de l'OA externe, on calcule Z_{4s4p}^* .*

$$\text{Soit } R_{Co} = \frac{(3,7)^2}{3,9} a_0 = 3,51 a_0 \quad \text{avec } a_0 = 0,529 \text{ \AA}$$

d) *Pour l'OA 2s du Co, on a $n'=n=2$ et*

$$Z_{2s2p}^* = 22,85 \Rightarrow \zeta = \frac{22,85}{2} = 11,425$$

$$\Rightarrow R_{2s2p}(r) = \frac{(2 \times 11,425)^{5/2}}{\sqrt{(2 \times 2)!}} \cdot \left(\frac{r}{a_0} \right) \cdot e^{-11,425 \frac{r}{a_0}} = 509,46 \cdot \left(\frac{r}{a_0} \right) \cdot e^{-11,425 \frac{r}{a_0}}$$

Application :

- a) Calculer l'énergie d'un électron dans chacun des groupes de Slater de l'antimoine Sb ($Z = 51$).***
- b) En déduire l'énergie totale de l'atome Sb.***
- c) Quel est le rayon de l'atome d'antimoine ?***

Solution :

a)



$$E_{1s} = -34958,664 \text{ eV}$$

$$E_{2s2p} = -7462,737 \text{ eV}$$

$$E_{3s3p} = -2387,650 \text{ eV}$$

$$E_{3d} = -1346,434 \text{ eV}$$

$$E_{4s4p} = -537,009 \text{ eV}$$

$$E_{4d} = -139,499 \text{ eV}$$

$$E_{5s5p} = -33,737 \text{ eV}$$

b) $E_{Sb} = -168044,509 \text{ eV}$

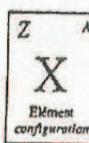
c)

$$R_{Sb} = 2,54 a_0 \quad \text{avec} \quad a_0 = 0,529 \text{ \AA}$$

3.3 - Principe de construction du tableau périodique

*Très tôt, les chimistes se sont aperçus que les éléments, lorsqu'ils étaient classés dans l'**ordre croissant** de leur masse atomique (ou leur volume atomique), présentaient une certaine **périodicité** de leurs propriétés physiques et chimiques. Plusieurs classements ont alors été proposés. Cependant, l'histoire ne retiendra que le classement du chimiste russe **Dimitri Mendeleïev** proposée en **1869**.*

1	2
3 6.939 Li Lithium 2s ¹	4 9.012 Be Béryllium 2s ²
11 22.99 Na Sodium 3s ¹	12 24.31 Mg Magnésium 3s ²
19 39.10 K Potassium 4s ¹	20 40.08 Ca Calcium 4s ²
37 85.47 Rb Rubidium 5s ¹	38 87.62 Sr Strontium 5s ²
55 132.9 Cs Césium 6s ¹	56 137.3 Ba Baryum 6s ²
87 (223) Fr Francium 7s ¹	88 226.0 Ra Radium 7s ²



- X' élément gazeux à 25°C, 1 bar
- X' élément liquide à 25°C, 1 bar
- X' élément radioactif naturel
- X' élément radioactif artificiel

1 1.008
H
Hydrogène
1s¹

non métaux
→

2 4.00
He
Hélium
1s²

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

5 10.81 B Bore 2s ² 2p ¹	6 12.01 C Carbone 2s ² 2p ²	7 14.01 N Azote 2s ² 2p ³	8 16.00 O Oxygène 2s ² 2p ⁴	9 19.00 F Fluore 2s ² 2p ⁵	10 20.18 Ne Néon 2s ² 2p ⁶
13 26.98 Al Aluminium 3s ² 3p ¹	14 28.09 Si Silicium 3s ² 3p ²	15 30.97 P Phosphore 3s ² 3p ³	16 32.06 S Soufre 3s ² 3p ⁴	17 35.45 Cl Chlore 3s ² 3p ⁵	18 39.95 Ar Argon 3s ² 3p ⁶
31 69.72 Ga Gallium 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	32 72.61 Ge Germanium 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	33 74.93 As Arsenic 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	34 78.96 Se Sélénium 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	35 79.90 Br Brome 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	36 83.80 Kr Krypton 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
49 114.8 In Indium 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	50 118.7 Sn Étain 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	51 121.8 Sb Antimoine 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	52 127.6 Te Tellure 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	53 126.9 I Iode 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	54 131.3 Xe Xénon 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
81 204.4 Tl Thallium 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	82 207.2 Pb Plomb 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	83 209.0 Bi Bismuth 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	84 (209) Po Polonium 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	85 (210) At Astatine 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	86 (222) Rn Radon 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶

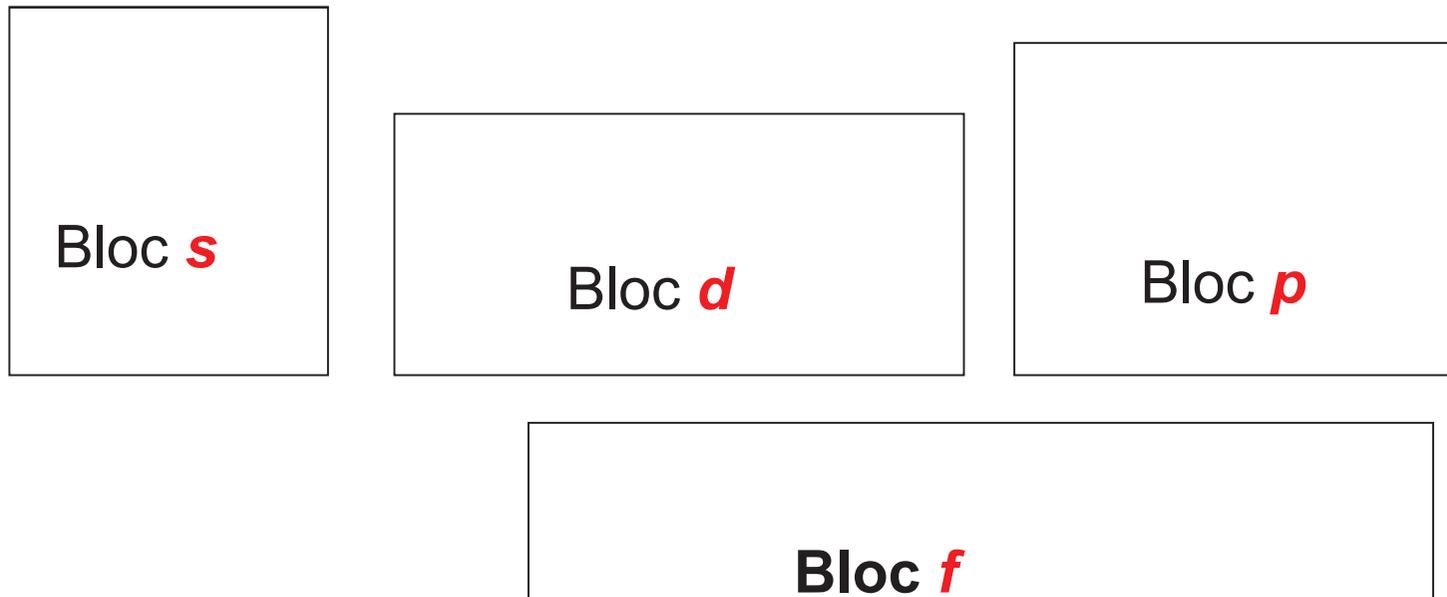
← métaux

21 44.96 Sc Scandium 3d ¹ 4s ²	22 47.88 Ti Titane 3d ² 4s ²	23 50.94 V Vanadium 3d ³ 4s ²	24 52.00 Cr Chrome 3d ⁵ 4s ¹	25 54.94 Mn Manganèse 3d ⁵ 4s ²	26 55.85 Fe Fer 3d ⁶ 4s ²	27 58.94 Co Cobalt 3d ⁷ 4s ²	28 58.70 Ni Nickel 3d ⁸ 4s ²	29 63.55 Cu Cuivre 3d ¹⁰ 4s ¹	30 65.39 Zn Zinc 3d ¹⁰ 4s ²
39 88.91 Y Yttrium 4d ¹ 5s ²	40 91.22 Zr Zirconium 4d ² 5s ²	41 92.91 Nb Niobium 4d ⁴ 5s ¹	42 95.94 Mo Molybdène 4d ⁵ 5s ¹	43 (98) Tc Technétium 4d ⁵ 5s ²	44 101.0 Ru Ruthénium 4d ⁷ 5s ¹	45 102.9 Rh Rhodium 4d ⁸ 5s ¹	46 106.4 Pd Palladium 4d ¹⁰ 5s ⁰	47 107.9 Ag Argent 4d ¹⁰ 5s ¹	48 112.4 Cd Cadmium 4d ¹⁰ 5s ²
71 175.0 Lu Lutécium 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	72 178.5 Hf Hafnium 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	73 181.0 Ta Tantale 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	74 183.8 W Tungstène 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	75 186.2 Re Rhenium 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	76 190.2 Os Osmium 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	77 192.2 Ir Iridium 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	78 195.1 Pt Platine 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	79 197.0 Au Or 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	80 200.6 Hg Mercure 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
103 (260) Lr Lawrencium 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	104 (261) Rf Rutherfordium 5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	105 (262) Db Dubnium 5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	106 (263) Sg Seaborgium 5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²	107 (262) Bh Bohrium 5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ²	108 (255) Hs Hassium 5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ²	109 (256) Mt Meitnerium 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	? ? ? 5f ¹⁴ 6d ⁸ 7s ²	? ? ? 5f ¹⁴ 6d ⁹ 7s ²	? ? ? 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ²

57 138.9 La Lanthane 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	58 140.1 Ce Cérium 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	59 140.9 Pr Prasodyme 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	60 144.2 Nd Néodyme 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	61 (145) Pm Prométhium 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	62 150.4 Sm Samarium 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	63 152.0 Eu Europium 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	64 157.3 Gd Gadolinium 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 158.9 Tb Terbium 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	66 162.5 Dy Dysprosium 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	67 164.9 Ho Holmium 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	68 167.3 Er Erbium 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	69 168.9 Tm Thulium 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	70 173.0 Yb Ytterbium 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²
89 227.0 Ac Actinium 5f ⁰ 6d ¹ 7s ²	90 232.0 Th Thorium 5f ⁰ 6d ² 7s ²	91 231.0 Pa Protactinium 5f ² 6d ¹ 7s ²	92 238.0 U Uranium 5f ³ 6d ¹ 7s ²	93 237.1 Np Neptunium 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	94 (244) Pu Plutonium 5f ⁶ 6d ⁰ 7s ²	95 (243) Am Américium 5f ⁷ 6d ⁰ 7s ²	96 (247) Cm Curium 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	97 (247) Bk Berkélium 5f ⁹ 6d ⁰ 7s ²	98 (251) Cf Californium 5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ²	99 (252) Es Einsteinium 5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ²	100 (257) Fm Fermium 5f ¹² 6d ⁰ 7s ²	101 (258) Md Mendélévium 5f ¹³ 6d ⁰ 7s ²	102 (259) No Nobélium 5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²

Principe de construction du tableau périodique

Principe général



Un élément appartient à l'un des blocs **s**, **p**, **d** ou **f** selon la nature de la sous-couche **juste remplie** ou **en cours de remplissage**. Selon le bloc dans lequel se trouve un élément, on le qualifie « **élément s** », « **élément p** », « **élément d** » ou « **élément f** ».

a) Les éléments chimiques sont classés par ordre croissant de leur numéro atomique Z , en 7 lignes et 18 colonnes en fonction de la structure électronique de leur état fondamental, cette dernière gouvernant les propriétés chimiques.

b) Les lignes ou *périodes* correspondent aux remplissages des OA d'énergies voisines, de *ns* à *np*, d'où leur identification par la valeur de n indiquée sur le côté gauche du tableau. Lorsque la période est complète, le dernier élément décrit est un *gaz noble* (ns^2np^6 , sauf He : $1s^2$).

c) Les colonnes ou *groupes* correspondent aux éléments de **même configuration électronique de valence** (configuration externe), c'est-à-dire à une *famille chimique*. On préfère une présentation en 18 colonnes, beaucoup plus compacte, en présentant le *bloc f* en dessous du tableau.

d) Plusieurs **exceptions** aux règles de Klechkowski sont observées. Notons, en particulier, l'inversion des niveaux 5d et 4f au niveau du lanthane et des niveaux 6d et 5f au niveau de l'actinium.

e) Les 92 premiers éléments du tableau (jusqu'à $Z=92$, U) sont **naturels**, à l'exception du technétium (Tc, $Z=43$) et du prométhium (Pm, $Z=61$).

Eléments de transition

a) Les éléments de transition de 1ère espèce :

« *Eléments ayant une sous-couche (n-1)d incomplète à l'état d'atome neutre ou d'ion le plus stable* » (définition IUPAC)

IUPAC : International Union of Pure Applied Chemistry.

UICPA : Union internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Exemple :

Cu : $3d^{10} 4s^1$ s-c (n-1)d est saturée

L'ion le plus stable est : $Cu^{2+} : 3d^9$ **insaturée**

Donc Cu est un élément de transition de 1ère espèce

Zn : $3d^{10} 4s^2$ s-c (n-1)d est saturée

L'ion le plus stable est : $Zn^{2+} : 3d^{10}$ **tjs saturée**

Donc Zn n'est pas un élément de transition

b) Les éléments de transition profonde:

« **Éléments ayant une sous-couche (n-2)f incomplète à l'état d'atome neutre ou d'ion le plus stable** ».

Lanthanides ou lanthanoïdes

Actinides ou actinoïdes

Métaux et non-métaux :

Règle de Sanderson :

Permet, à partir de la structure électronique, de déterminer si un élément est métallique ou non :

« **Un élément est considéré comme un métal si le nombre de ses électrons sur la couche externe est inférieur ou égal au numéro de la période dans laquelle il se trouve.**

H(Z=1) et Ge(Z=32) font exception et ne sont pas des métaux ».

Exemple :

Cl : $3s^2 3p^5$ Couche externe = 3 avec 7 électrons

7 > 3 donc Cl n'est pas un métal

$_{28}\text{Ni}$: $3d^8 4s^2$ Couche externe = 4 avec 2 électrons

2 < 4 donc Ni est un un métal

La démarcation entre les métaux et les non métaux n'est pas très nette et les éléments se situant à proximité de la frontière sont appelés *semi-métaux* (Si, Ge, As, Sb).

Les familles chimiques

- La 1^{ère} colonne (groupe 1) : **Métaux alcalins**

SE de valence: **ns^1**

- La 2^{ème} colonne (groupe 2) : **Métaux alcalino-terreux**

SE de valence: **ns^2**

- La 16^{ème} colonne (groupe 16) : **Chalcogènes**

SE de valence: **ns^2np^4**

- La 17^{ème} colonne (groupe 17) : **Halogènes**

SE de valence: **ns^2np^5**

- La 18^{ème} colonne (groupe 18) : **Gaz nobles ou gaz rares**

SE de valence: **ns^2np^6**

Exemple : Donner la structure électronique ainsi que le numéro atomique du **chalcogène** qui appartient à la **4^{ème} période**.

Solution :

4^{ème} période signifie que **n** le plus élevé est 4. On en déduit la structure électronique de valence : **4s² 4p⁴**.

En procédant au remplissage des niveaux d'énergie selon la règle de Klechkowski jusqu'à la structure de valence, on obtient la structure électronique :



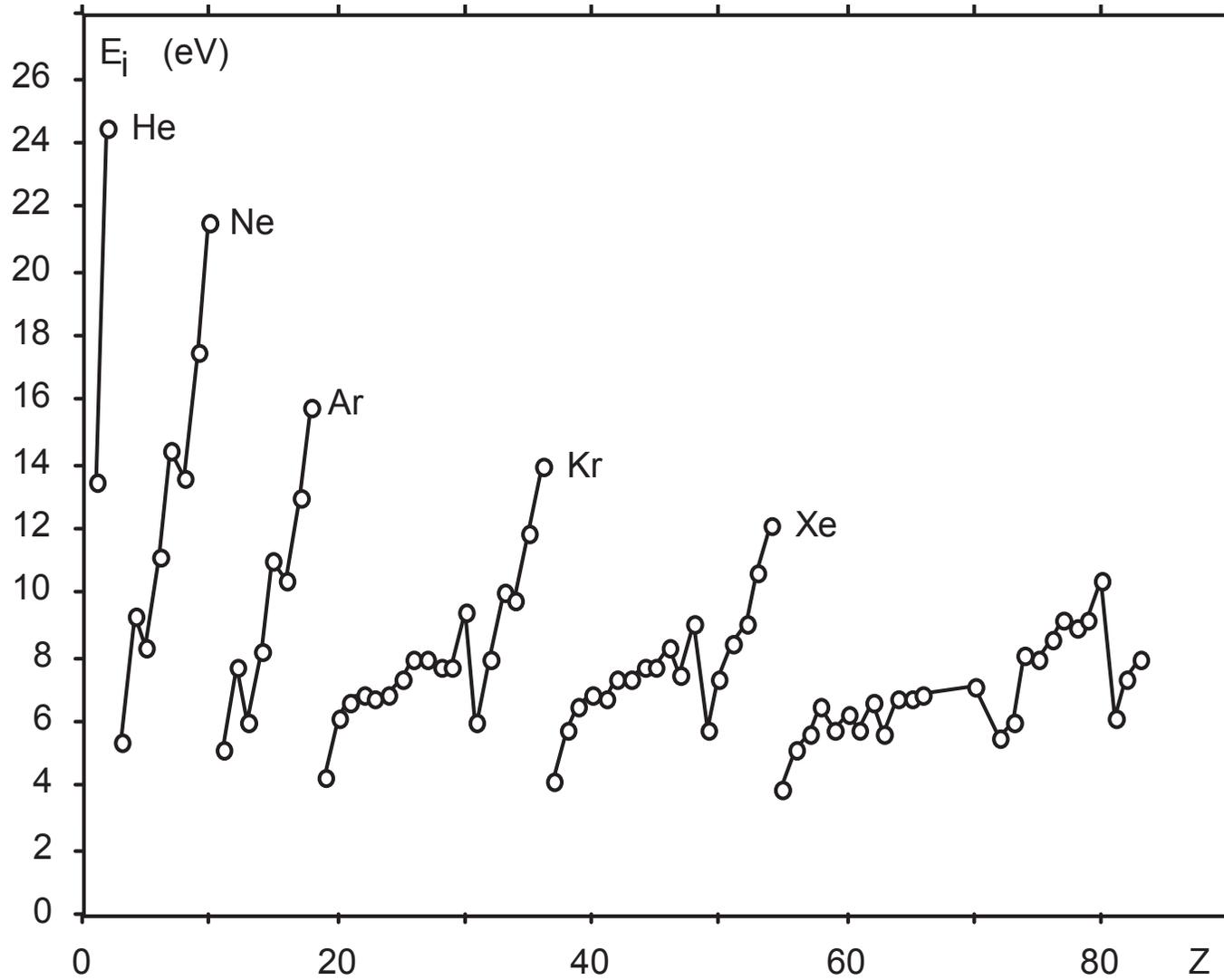
En faisant la somme des électrons, on obtient le numéro atomique **Z = 34**

Il s'agit de l'élément **sélénium (Se)**

Remarque : On peut donner la structure électronique d'un élément en utilisant le symbole du gaz noble qui le précède.



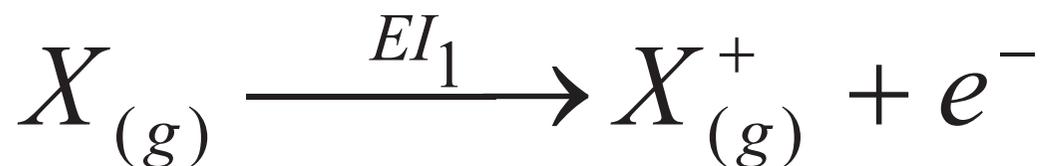
3.4 - Propriétés périodiques des éléments



L'énergie d'ionisation

Energie de 1^{ère} ionisation (EI_1) :

« énergie qu'il faut fournir à un atome X gazeux neutre et isolé dans son état fondamental, pour lui arracher l'électron le moins lié ».



$$EI_1(X) = E(X^+) - E(X)$$

La tendance générale est à une augmentation de l'énergie de 1^{ère} ionisation le long d'une période (de la gauche vers la droite) et une diminution le long d'un groupe (du haut vers le bas).

Remarque : Le même nombre exprime l'énergie d'ionisation (en **eV**) et le potentiel d'ionisation (en **Volts**).

Par exemple, si $PI = 3,5 \text{ V}$, alors on a $EI = 3,5 \text{ eV}$.

Exemple : Calculer, par la méthode de Slater, l'énergie de 1^{ère} ionisation de l'atome de fluor F ($Z=9$). On donne $E_0 = -13,60 \text{ eV}$.

Structure électronique du fluor :



$$EI_1(F) = E(F^+) - E(F) = 15,20 \text{ eV}$$

Application : Montrer, en calculant l'énergie orbitalaire globale des électrons **3d** et **4s**, que dans le cas d'un métal de transition, comme le fer ($Z=26$), la configuration électronique de l'atome est $[\text{Ar}]^{18} 3d^6 4s^2$ et non pas $[\text{Ar}]^{18} 3d^8 4s^0$.

Solution :



Les groupes de Slater étant les mêmes dans les deux structures électroniques **internes**, la différence d'énergie se fera au niveau des structures électroniques de valence.



$$Z_{3d}^* = 26 - (5 \times 0,35 + 18 \times 1) = 6,25$$

$$\Rightarrow E_{3d} = -13,60 \left(\frac{6,25}{3} \right)^2 = -59,028 \text{ eV}$$

$$Z_{4s}^* = 26 - (1 \times 0,35 + 14 \times 0,85 + 10 \times 1) = 3,75$$

$$\Rightarrow E_{4s} = -13,60 \left(\frac{3,75}{3,7} \right)^2 = -13,970 \text{ eV}$$

Energie des électrons de valence :

$$E1 = (-59,028 \times 6) + (-13,970 \times 2) = -382,108 \text{ eV}$$



$$Z_{3d}^* = 26 - (7 \times 0,35 + 18 \times 1) = 5,55$$

$$\Rightarrow E_{3d} = -13,60 \left(\frac{5,55}{3} \right)^2 = -46,546 \text{ eV}$$

Energie des électrons de valence :

$$E2 = (-46,546 \times 8) = -372,368 \text{ eV}$$

CONCLUSION :

$$\mathbf{E1 < E2}$$

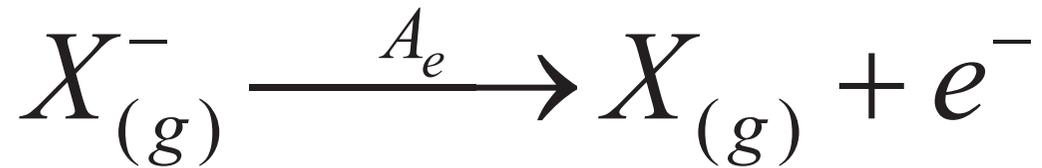
[Ar]¹⁸ 3d⁶ 4s² est plus stable que **[Ar]¹⁸ 3d⁸ 4s⁰**

Application : (Extrait 1^{ère} Session, SFA, 2003-2004)

Donner la structure électronique de l'élément de la 3^{ème} période du tableau périodique qui, ionisé trois fois, a la même structure électronique que le gaz noble qui le précède.

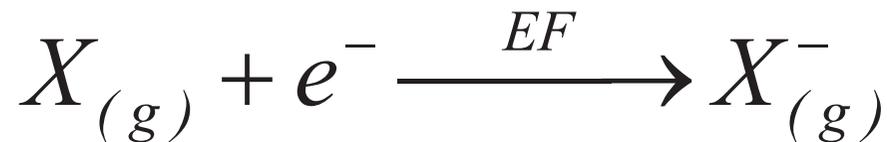
L'affinité électronique

Affinité électronique (A_e) : « énergie qu'il faut fournir pour oxyder un anion gazeux à l'état d'atome gazeux neutre ».



$$A_e(X) = E(X) - E(X^-)$$

L'**énergie de fixation électronique (EF)** ou énergie **d'attachement électronique** correspond à l'« énergie nécessaire à l'apport d'un électron supplémentaire à l'atome neutre ».



$$A_e = -EF$$

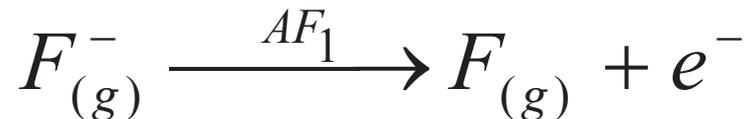
Plus l'anion est stable et plus l' A_e sera élevée.

L' A_e augmente le long d'une période (de la gauche vers la droite) mais n'a pas de variation monotone dans un groupe.

Exemple :

Calculer, à l'aide de l'approximation de Slater, l' A_e du fluor.

Structure électronique du fluor :



$$EI_1(\mathbf{F}) = E(\mathbf{F}) - E(\mathbf{F}^-) = -\mathbf{3,74 \text{ eV}}$$

Rayon atomique, rayon de covalence

a) Le rayon atomique

$$R_{nl} = \frac{(n')^2}{Z_{nl}^*} a_0$$

Rappel
Formule selon Slater



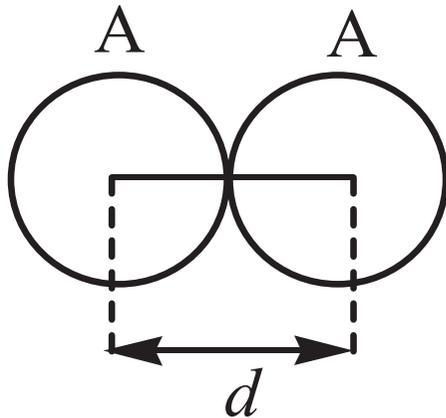
Le rayon atomique diminue dans une période (de la gauche vers la droite) et augmente brusquement aux changements de période. Dans un groupe, il augmente (du haut vers le bas).

Sans calcul, l'on peut faire une comparaison de la taille de différentes espèces atomiques en tenant compte du nombre d'électrons et du numéro atomique de chacune de ces espèces.

- Regrouper les espèces de même nature (ions et atomes séparément), puis pour chaque espèce, regrouper par période.
- De façon générale, les éléments d'une période donnée sont plus volumineux que ceux appartenant à la période précédente.
- A nombre d'électrons égal pour des espèces d'une même période, celle ayant le plus grand numéro atomique aura le rayon le plus petit, puisque l'attraction exercée sur les électrons est alors plus importante.
- Pour un même élément, l'anion est plus volumineux que l'atome neutre qui est plus volumineux que le cation.

b) Le rayon de covalence

« *Le rayon de covalence d'un atome A est, par définition, la moitié de la longueur de la simple liaison A-A* ».



$$R_{\text{cov}} = d / 2$$

Le rayon atomique est sensiblement **proportionnel** au rapport $(n')^2/Z^*$, d'où la formule empirique suivante permettant le calcul du rayon de covalence (Formule de Thierry Brière):

$$R_{\text{cov}}^0(A) = 0,215 \cdot \frac{(n')^2}{Z^*} + 0,148 \cdot n' + 0,225$$

Exception: $R_{\text{cov}}(\text{H}) = 0,346 \text{ \AA}$

Exemple :

Calculer le rayon de covalence de l'atome d'oxygène

Solution :



$$\mathbf{Z^* = 8 - (5 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 4,55}$$

$$\mathbf{n' = 2}$$

$$\mathbf{R_{cov}(O) = 0,215 \times \frac{(2)^2}{4,55} + 0,148 \times 2 + 0,203 = 0,710 \text{ \AA}}$$

L'électronégativité

« *Aptitude ou tendance des atomes à conserver leurs électrons et à en acquérir d'autres* ».

Il existe plusieurs échelles d'électronégativité dont celles de **Pauling**, de **Mulliken**, d'**Allred et Rochow**.

a) Echelle de Pauling

$$\Delta_{AB} = |E_{AB}| - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}} \quad \text{Energie de résonance}$$

E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} : énergies de liaison ou de dissociation respectivement des molécules homonucléaires A_2 , B_2 , AB .

$$|\Delta \chi_P| = |\chi_P(A) - \chi_P(B)| = 0,102 \sqrt{\Delta_{AB}}$$

Δ_{AB} en kJ/mol

$$|\Delta \chi_P| = |\chi_P(A) - \chi_P(B)| = 0,208 \sqrt{\Delta_{AB}}$$

Δ_{AB} en kcal/mol

Dans l'échelle de Pauling, il est nécessaire de définir une **référence**.

On fixe très souvent l'électronégativité de l'atome d'hydrogène à **2,20**.

Soit une molécule **AH** et soit à calculer l'électronégativité de l'atome A :

$$|\chi_P(A) - 2,2| = 0,208 \sqrt{\Delta_{AH}}$$

$$\chi_P(A) > 2,2 \quad \Rightarrow \quad \chi_P(A) = 2,2 + 0,208\sqrt{\Delta_{AH}}$$

$$\chi_P(A) < 2,2 \quad \Rightarrow \quad \chi_P(A) = 2,2 - 0,208\sqrt{\Delta_{AH}}$$

b) Echelle de Mulliken

Moyenne arithmétique des valeurs absolues de l' EI_1 et de l' AE_1 .

$$\chi_M(A) = k \frac{EI_1 + |AE|}{2} \quad k = \frac{1}{3,15} \text{ eV}^{-1}$$

k , facteur défini pour s'accorder avec l'échelle de Pauling

c) Echelle d'Allred et Rochow

L'échelle d'électronégativité d'Allred et Rochow est basée sur la force d'attraction coulombienne du noyau sur un électron de valence de l'atome.

$$\chi_{AR} = 0,34 \left(\frac{Z^*}{R^2} \right) + 0,70$$

R en Å

Exemple :

Calculer l'électronégativité d'Allred et Rochow de l'atome de brome (Br, $Z = 35$).

Solution:



$$n = 4 \Rightarrow n' = 3,7$$

$$Z_{4s4p}^* = 35 - (6 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 10 \times 1) = 7,6$$

$$\begin{aligned} R_{cov}(\text{Br}) &= 0,215 \cdot \frac{(3,7)^2}{7,6} + 0,148 \times 3,7 + 0,225 \\ &= 1,160 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\chi_{AR}(\text{Br}) = 0,34 \left[\frac{7,6}{(1,160)^2} \right] + 0,70 = 2,62$$

L'électronégativité croît dans une période (de la gauche vers la droite) et diminue dans un groupe (du haut vers le bas).

c) Formation des ions

La tendance générale est que les atomes perdent ou gagnent autant d'électrons leur permettant d'acquérir la structure électronique du **gaz noble qui leur est le plus proche**.

Exemple :

Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) **perd 1** électron et devient **Na⁺** (configuration du Ne)

Ca ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$) **perd 2** électrons et devient **Ca²⁺** (configuration de Ar)

F ($1s^2 2s^2 2p^5$) **gagne 1** électrons et devient **F⁻** (configuration du Ne)

e3.3: Dans cet exercice on admettra que l'énergie d'un électron dans une orbitale de nombre quantique principal n peut se mettre sous la forme

$$E_i \text{ (eV)} = - 13,6 (Z^*/n')^2 .$$

On désire calculer la longueur d'onde du rayonnement X émis par un ion sodium ionisé sur sa couche 1s au cours d'une transition



1) Donner la configuration électronique du sodium à l'état fondamental.

2) On ionise la couche 1s du sodium. Donner la configuration électronique de l'ion sodium. Calculer, selon le modèle de Slater, l'énergie des électrons d'un atome de sodium puis de l'ion Na^+ .

En déduire l'énergie minimum à apporter à un atome de sodium neutre pour ioniser sa couche 1s (en keV ; $1 \text{ keV} = 10^3 \text{ eV}$).

Si l'excitation est fournie par un photon, quelle doit être sa longueur d'onde maximale ?

3) Un photon X est émis au cours d'une transition



Calculer l'énergie de l'ion sodium ionisé sur sa couche 2s. En déduire l'énergie du photon X émis (en keV) puis sa longueur d'onde.

4) Comparer avec les valeurs des longueurs d'onde observées 1156 et 1191 pm respectivement.

e3.1 : L'énergie de 1^{ère} ionisation du sodium ($_{11}\text{Na}$) est approximativement égale aux $2/5$ de celle de l'atome d'hydrogène. En utilisant la méthode de Slater, dire à quelle valeur du numéro atomique effectif Z^* correspond l'énergie d'ionisation du sodium.

Exercice e3.1

$$EI_1(\text{Na}) = \frac{2}{5} EI(\text{H}) = \frac{2}{5} \times 13,60 = 5,44 \text{ eV}$$



$$EI_1(\text{Na}) = -E_{3s}(\text{Na}) = 13,60 \left(\frac{Z^*}{3} \right)^2 = 5,44 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow Z^* = 1,90$$

Deuxième partie (ECU 2)

Liaisons Chimiques

Selon Linus Pauling, une liaison chimique lie deux atomes, lorsqu'il existe entre eux une force qui les rassemble avec une *stabilité suffisante* pour qu'on puisse les considérer comme des *espèces indépendantes*. Une telle structure indépendante (pouvant contenir plus de deux atomes) constitue une molécule lorsqu'elle est stable et se conserve au cours des *changements d'états physiques*.

Il est dans la pratique de distinguer quatre types de liaisons :

- les liaisons covalentes**
- les liaisons ioniques**
- les liaisons métalliques**
- les forces de Van der Waals**

(incluant les liaisons hydrogènes)

Chapitre 4

Modèle de Lewis de la liaison covalente

Le modèle de la liaison chimique le plus simple.

Proposé par l'américain **Gilbert Newton Lewis en 1916**, bien avant l'introduction de la mécanique quantique.

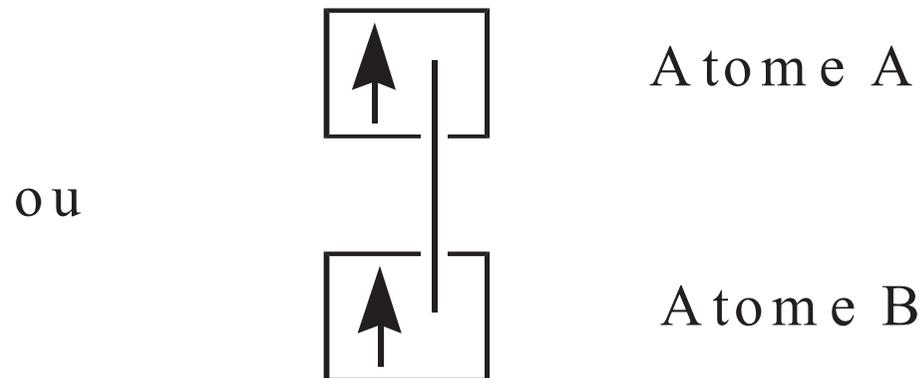
La **liaison covalente** = mise en commun d'une ou de plusieurs paires (ou doublets) d'électrons de valence, les électrons de cœur étant beaucoup trop liés au noyau pour participer à cette liaison.

La représentation de Lewis donne la connexion entre les atomes et précise la place de tous les électrons de valence.

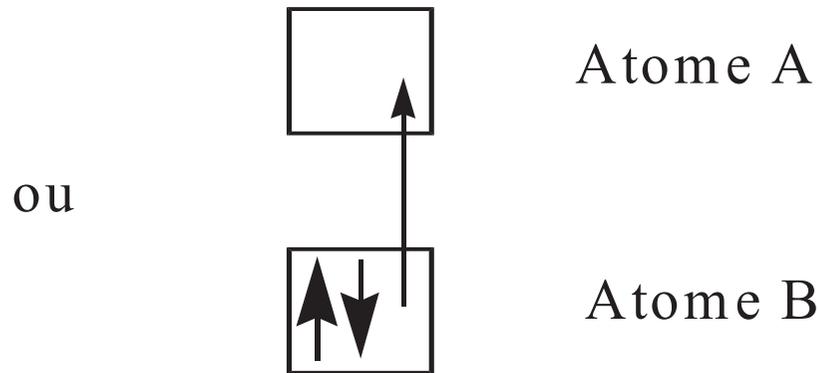
4.1 - La représentation de Lewis

Il y a donc deux façons de constituer la (les) paire(s) commune(s) à deux atomes A et B :

- Chaque atome apporte un électron pour former la liaison : une telle liaison est dite *covalente normale*.



- Un atome (par exemple B) apporte deux électrons et les partage avec un atome (A) déficitaire, c'est-à-dire présentant une lacune électronique. La liaison est alors dénommée liaison *covalente dative* (ou liaison *covalente dirigée*).



Liaison double
A=B

Liaison triple
A≡B

4.2 - Calcul des longueurs de liaisons

Méthode empirique proposée par Thierry Brière.
Le calcul des rayons de covalence nécessaire.

- Cas des liaisons simples :

$$L_{A-B} (\text{\AA}) = 1,11 \cdot [R_{\text{cov}} (A) + R_{\text{cov}} (B)] - 0,203$$

Calcul approximatif de la longueur par addition des rayons de covalence

- Cas des liaisons multiples

Double liaison = **86** % de la simple liaison $L_{A=B} = 0,86 \cdot L_{A-B}$

Triple liaison = **78** % de la simple liaison $L_{A \equiv B} = 0,78 \cdot L_{A-B}$

4.3 - Règle de l'octet

Combien de doublets un atome peut-il mettre en commun ?

« Les atomes partagent autant d'électrons qu'il faut pour s'entourer chacun de quatre doublets d'électrons, c'est-à-dire d'un octet (configuration des gaz rares $ns^2 np^6$), sauf l'atome d'hydrogène qui s'entoure d'un seul doublet (pour réaliser la configuration $1s^2$ de l'He) ».

Exemple :

Carbone ${}_6\text{C}$: $2s^2 2p^2$ **4** électrons

Azote ${}_7\text{N}$: $2s^2 2p^3$ **3** électrons

Oxygène ${}_8\text{O}$: $2s^2 2p^4$ **2** électrons

La stabilité d'un composé représenté par une formule de Lewis est grande quand deux règles sont vérifiées :

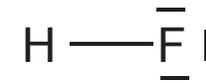
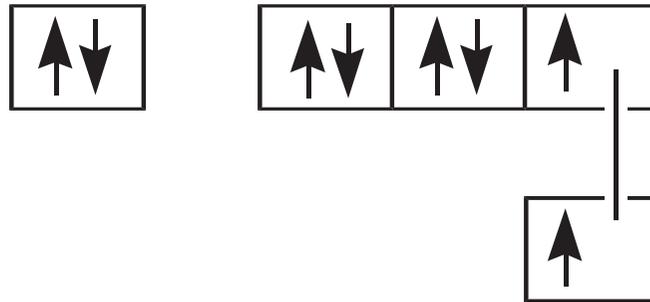
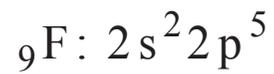
- la règle de l'octet
- la neutralité électrique

Entre deux structures de Lewis vérifiant la règle de l'octet, la plus stable est celle qui est la moins chargée.

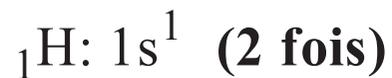
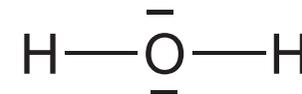
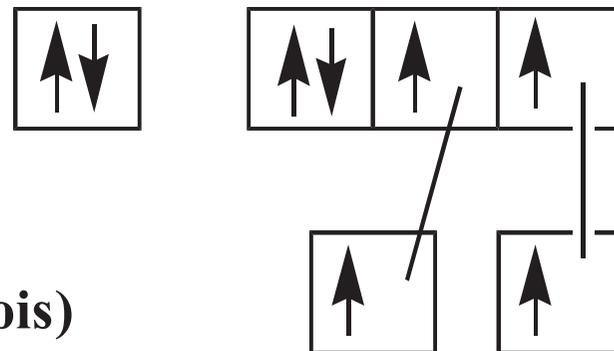
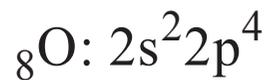
Dans les molécules, les doublets s'organisent autour d'un atome dit *central*.
L'atome central est très souvent souligné dans les structures.

Exemple : La règle de l'octet permet d'expliquer la formation du fluorure d'hydrogène **HF** de l'eau **H₂O**

Fluorure d'hydrogène HF



Eau H₂O



4.4 - Notions de valence et d'excitation des atomes

Définitions

Les schémas de Lewis sont déduits de la configuration électronique des atomes obtenue par application des règles de Klechkowski et de Hund. La représentation obtenue correspond à l'état **fondamental**.

Notion de **valence d'un atome**, décrire simplement le nombre de liaisons que cet atome est susceptible de faire.

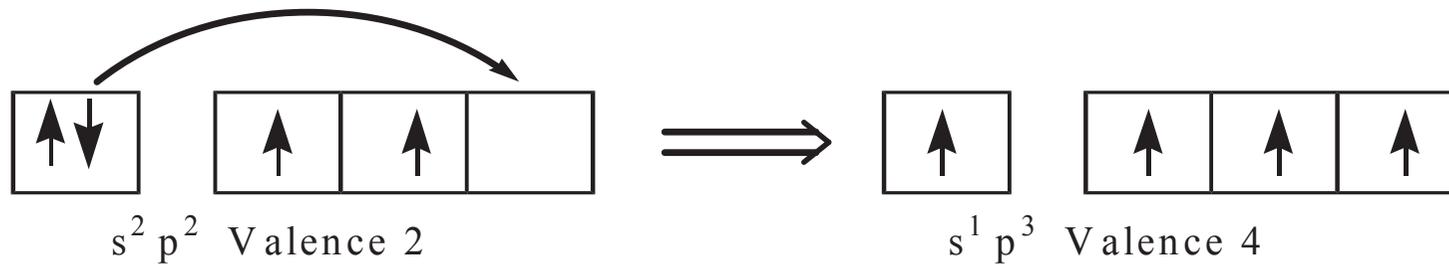
La valence de l'atome = **nombre d'électrons célibataires** présents sur la couche de valence de l'élément étudié.

L'état fondamental ne permet pas toujours d'obtenir simplement les liaisons désirées.

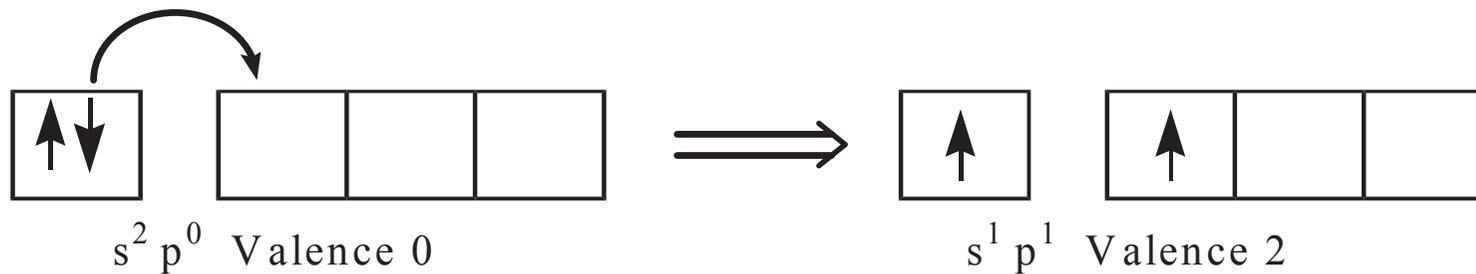
Donc modifications de certains schémas de Lewis atomiques pour obtenir des **états excités**.

Ces derniers sont obtenus par mouvement d'électrons de valence entre cases quantiques. Ce mouvement appelé **promotion de valence**.

Cette promotion de valence ne doit, toutefois, s'effectuer qu'entre les sous-couches s , p et d d'une **même couche**.



Exemple des alcalino-terreux (ns^2)



A partir de la *troisième période*, les niveaux *d* vont pouvoir eux aussi intervenir et permettre d'augmenter la valence des atomes concernés.

Exemple des halogènes (ns^2np^5) (excepté le fluor)



Valence 1



Valence 3



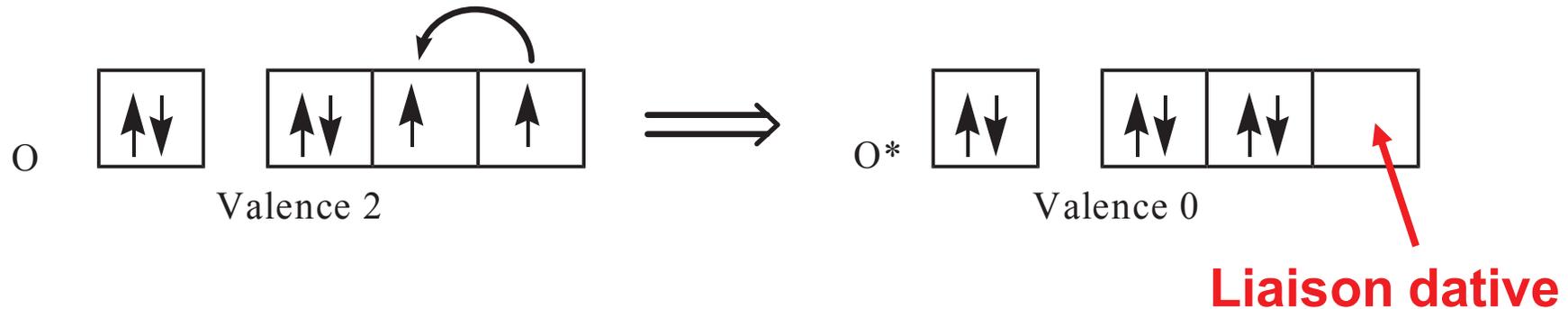
Valence 5



Valence 7

Valences possibles : 1, 3, 5 et 7

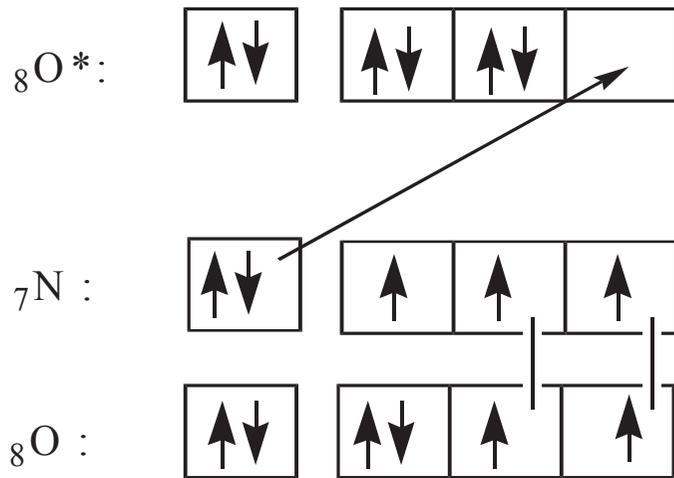
Exemple de l'atome d'oxygène



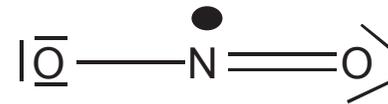
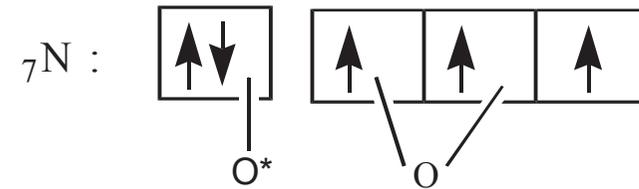
4.5 - Quelques représentations de Lewis

- Lorsqu'une structure dispose d'au moins un électron célibataire, elle est dite **paramagnétique** (une telle molécule est attirée dans un champ magnétique hétérogène), dans le cas contraire, elle est **diamagnétique** (auquel cas, la molécule est repoussée par les zones à champ magnétique fort).

Exemple de $\underline{\text{NO}}_2$



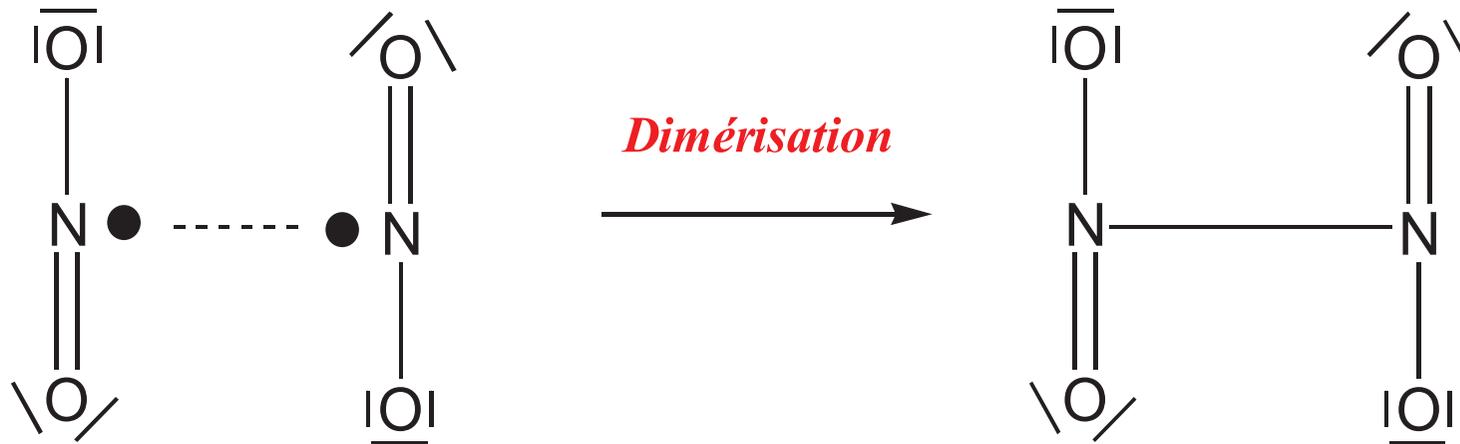
On peut en donner un schéma *simplifié*:



Remarque :

Les molécules paramagnétiques sont souvent très instables et tendent à se **dimériser**.

Exemple de NO₂

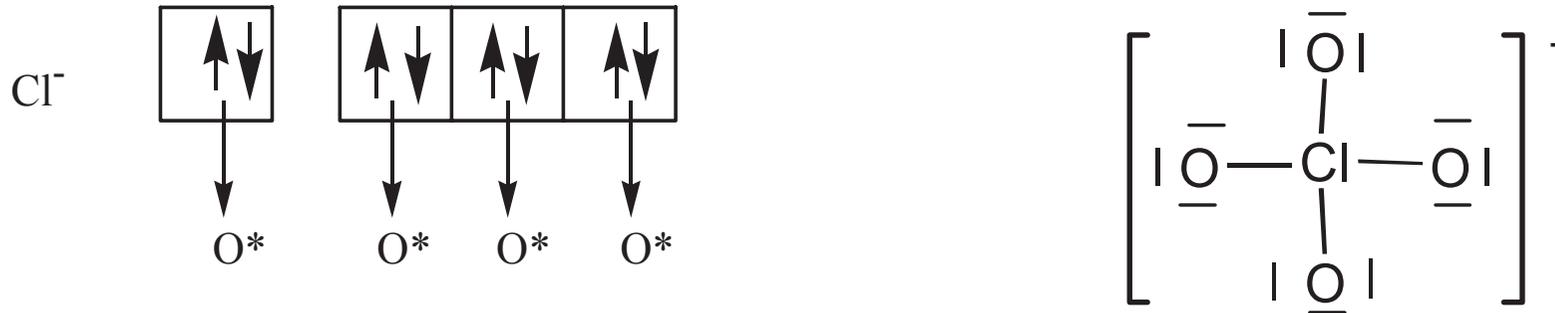


2 radicaux instables
NO₂

1 dimère stable
N₂O₄

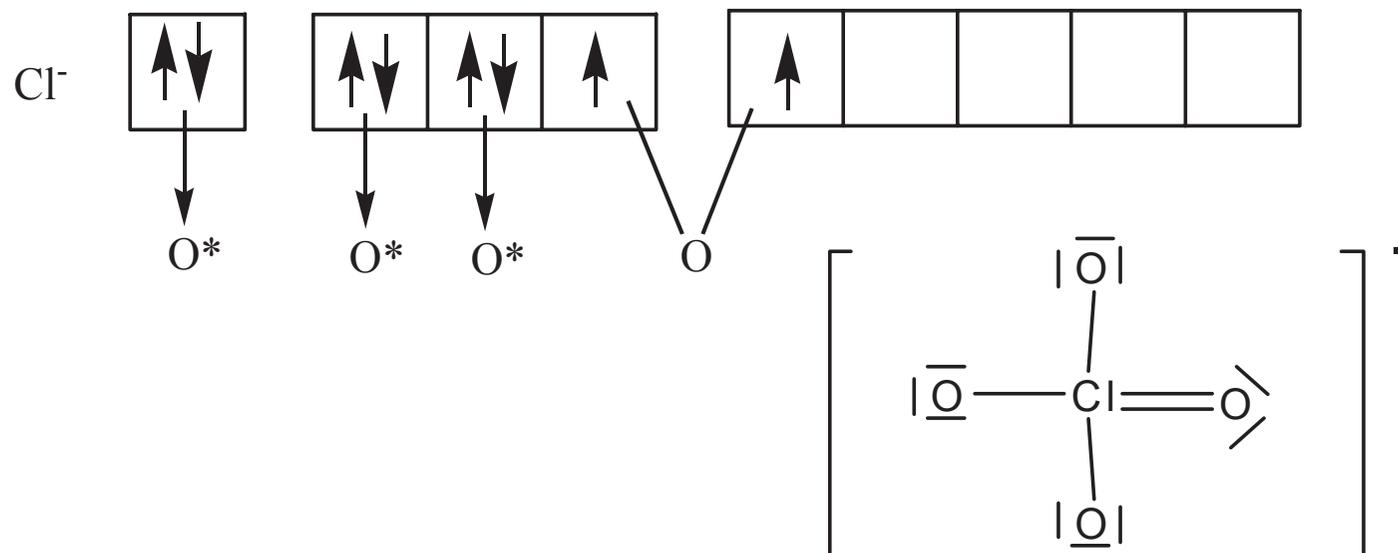
- Dans la représentation de Lewis des espèces ioniques, la perte ou le gain d'électrons peuvent être attribués à **n'importe lequel** des atomes de la molécule. En conséquence, la charge globale peut être affectée à l'**ensemble** de la structure

Exemple de ClO_4^-

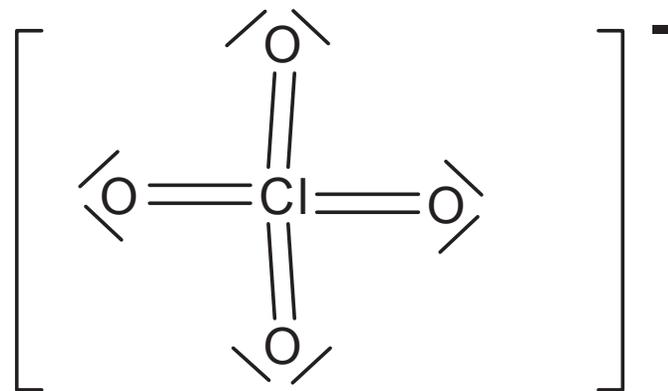
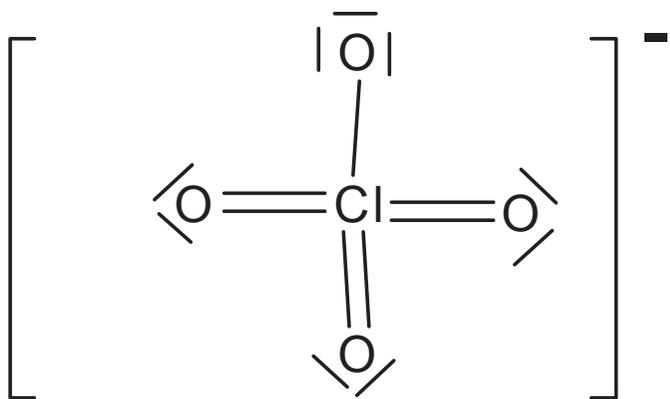
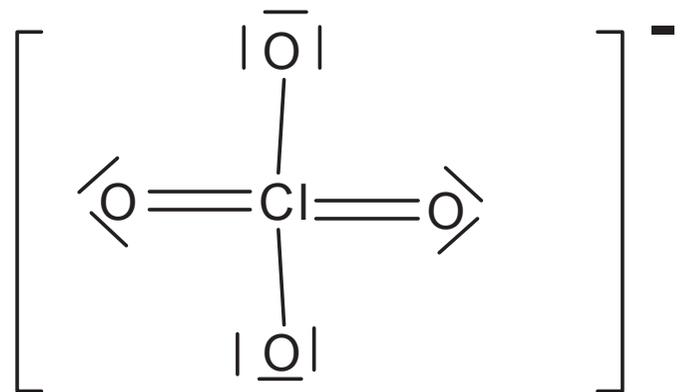


- Le modèle de Lewis d'une structure ne donne pas un mode de formation *réel* de cette molécule, mais un *schéma* de formation de sa structure. En conséquence, pour une même structure, on peut souvent donner *plusieurs schémas* correspondant à une ou plusieurs représentations.

Utilisation de la s-c 3d

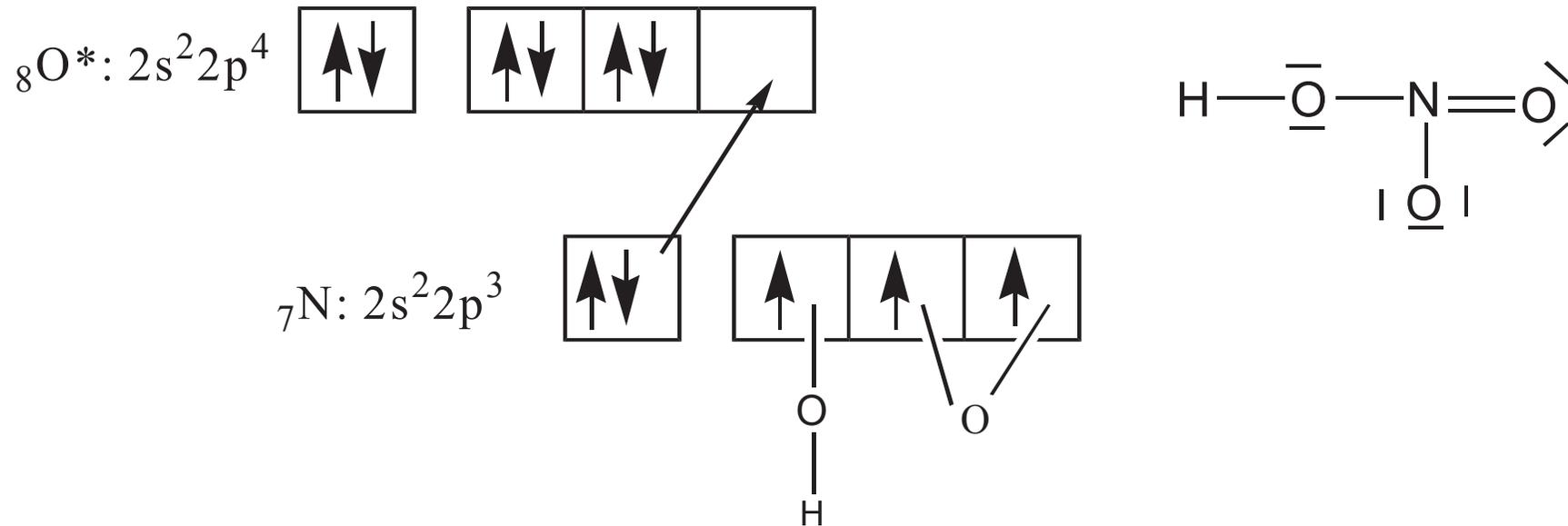


En excitant l'ion chlorure deux, trois ou quatre fois, on obtient trois autres représentations de Lewis de l'ion ClO₄⁻ :



- Dans la représentation de Lewis, il faut prioritairement **relier les atomes d'hydrogène aux atomes d'oxygène** Lorsque les deux types d'atomes sont présents. On obtient alors des liaisons dites **secondaires**.

Exemple de HNO_3



4.6 - Approfondissement du modèle de Lewis

Notion de charge formelle

« La charge formelle (*c.f*) indique le nombre d'électrons que l'atome a gagnés ou perdus lors de la formation des liaisons covalentes ».

$$c.f = N_V - \left(N_L + \frac{1}{2} N_P \right)$$

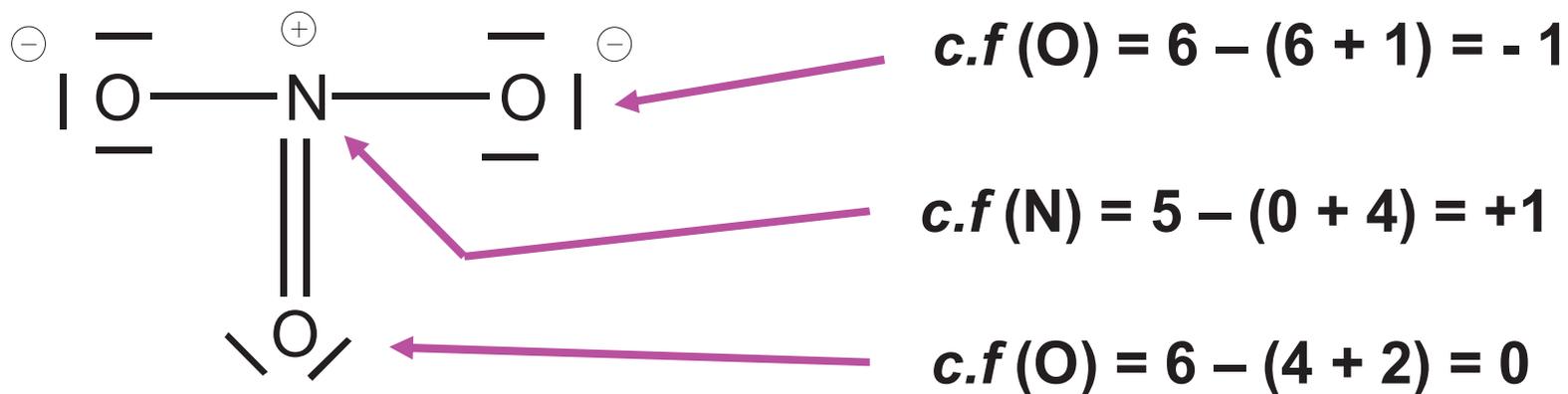
N_V = nbre d'électrons de valence de l'atome initial

N_L = nbre d'électrons libres

N_p = nbre d'électrons partagés

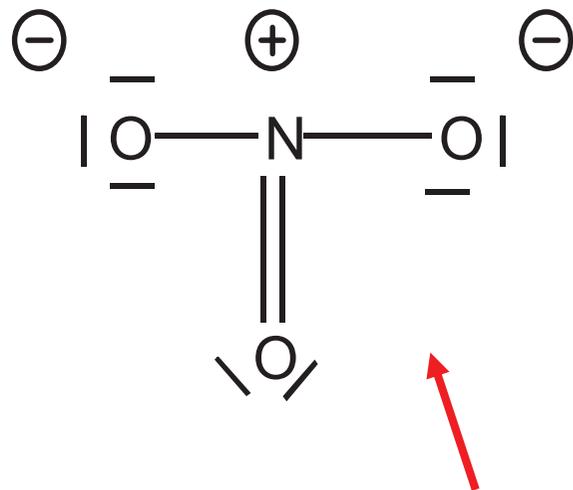
La somme des charges formelles individuelles est égale à la **charge globale** de l'ion, elle est nulle pour une molécule.

Exemple : Ion nitrate NO_3^-

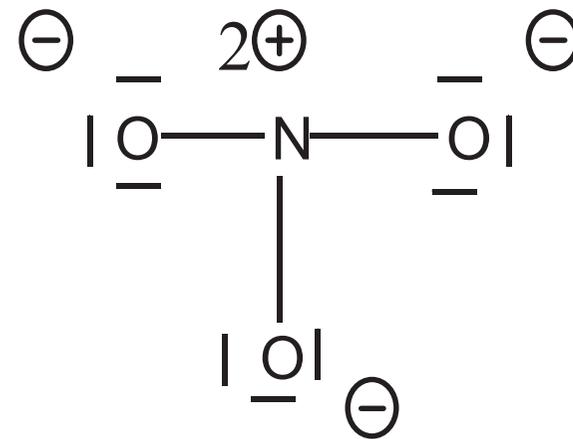


La charge formelle peut parfois permettre de choisir entre deux représentations de Lewis d'une même molécule.

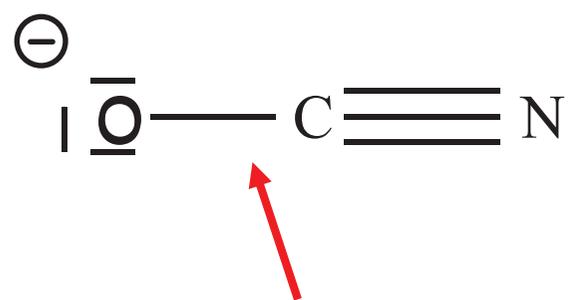
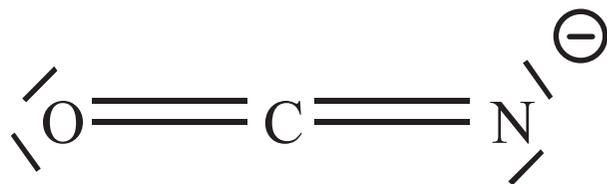
- La molécule la plus stable est, en général, celle avec les plus petites charges formelles sur les atomes.



La plus stable



- La charge formelle négative est portée par l'atome le plus électronégatif.



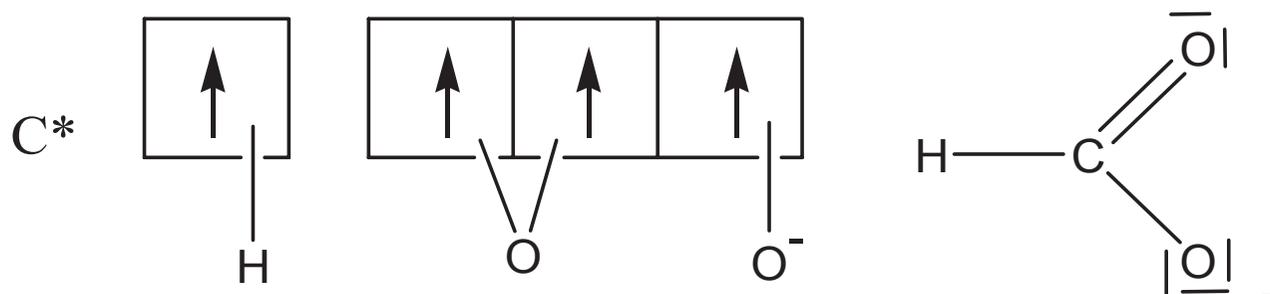
La plus stable

Mésomérie ou résonance

a) Définition

Dans de nombreux cas, le modèle de Lewis ne permet pas une description correcte des liaisons.

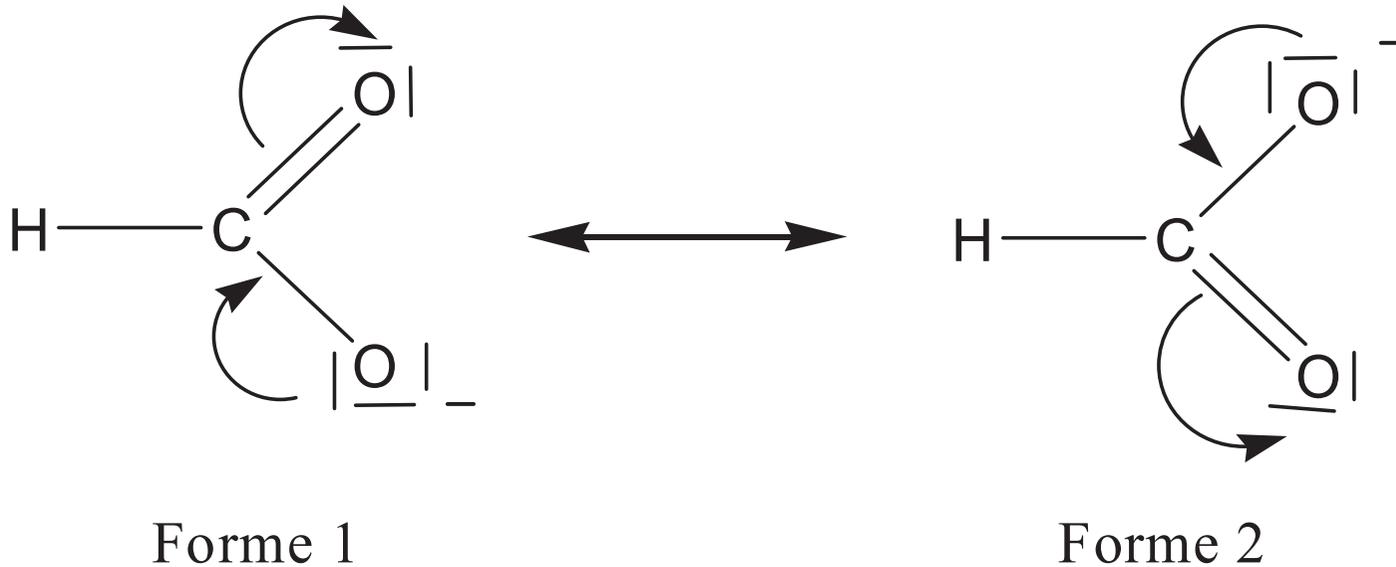
Exemple de l'ion méthanoate HCOO^-



La théorie prévoit **2** liaisons CO de longueurs différentes:

CO simple: **1,46 Å** et CO double : **1,25 Å**

La valeur expérimentale est unique et vaut **1,27 Å**



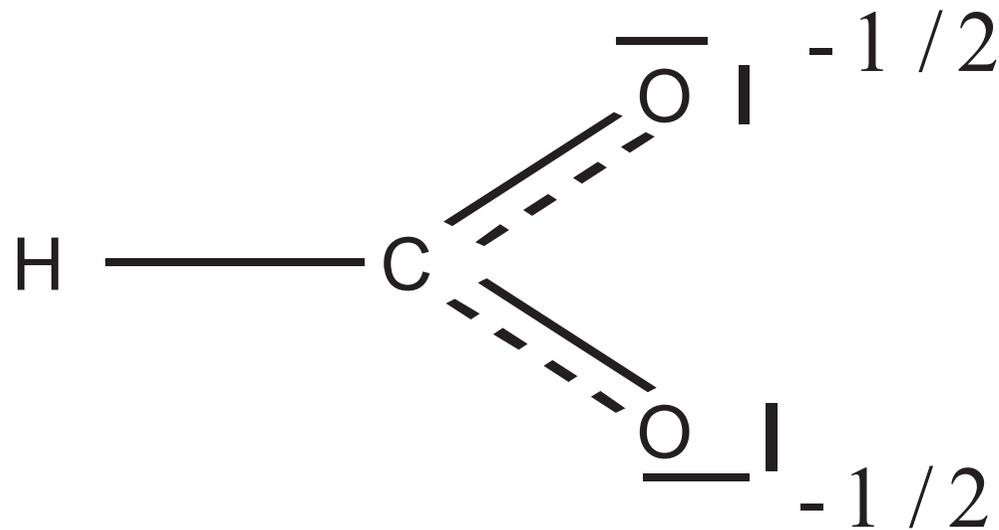
MESOMERIE ou RESONANCE

Les structures (1) et (2) sont dites **formes limites** ou **formes mésomères** ou encore **structures de résonance** .

On passe simplement d'une forme à l'autre par déplacement de doublets électroniques.

Aucune forme mésomère n'a de sens physique, elles doivent être envisagées **ensemble**.

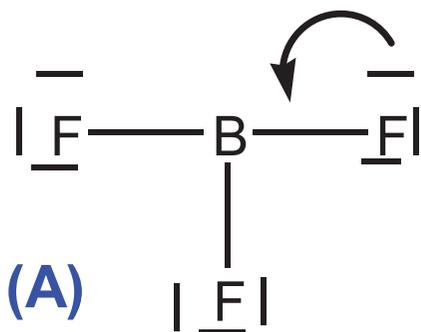
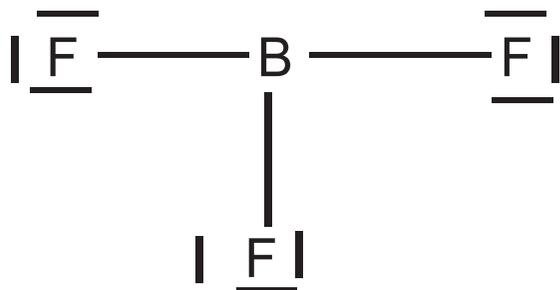
La structure réelle est, en quelque sorte, **une moyenne des formes mésomères** appelée **hybride de résonance**.



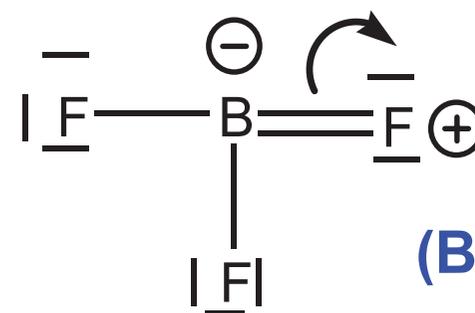
Hybride de résonance de l'ion HCOO^-

b) Exemple de BF_3

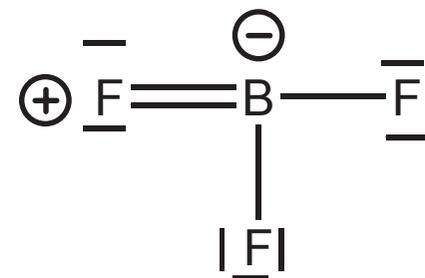
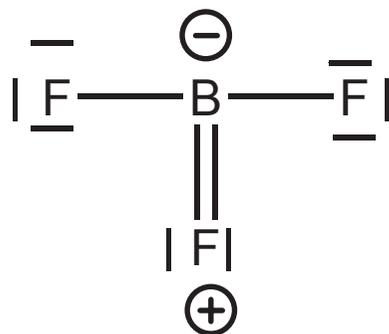
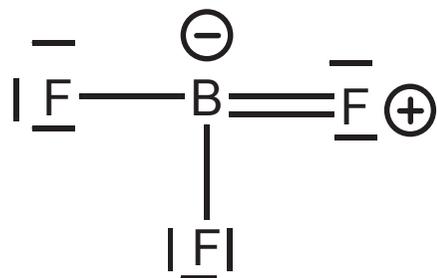
Cette représentation de Lewis ne respecte pas la règle de l'octet. B doit la respecter.



(A)

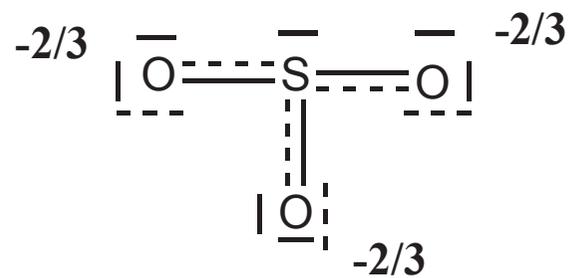
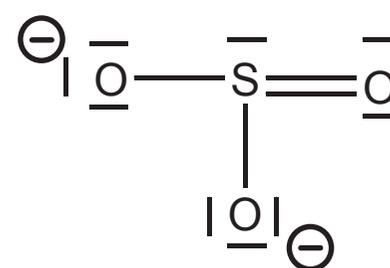
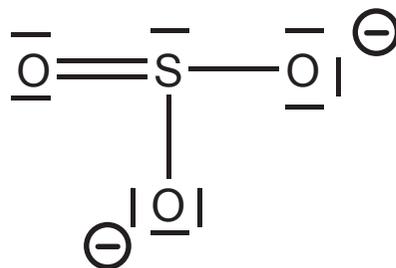
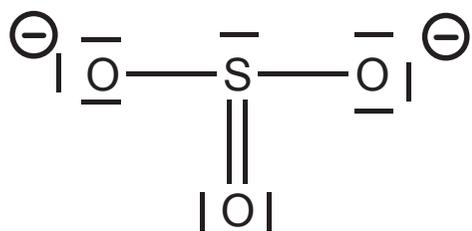
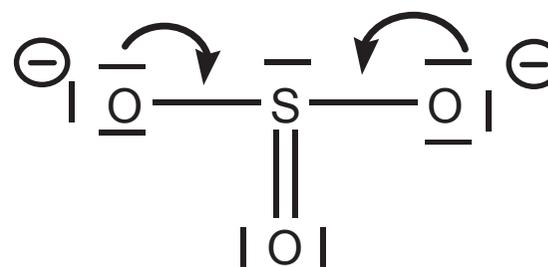
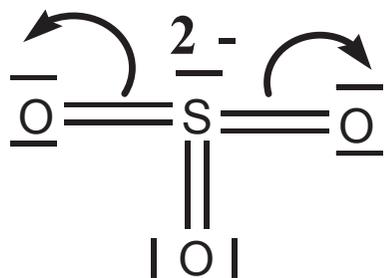
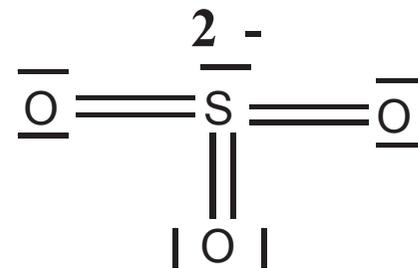


(B)



3 formes limites équivalentes à (B)

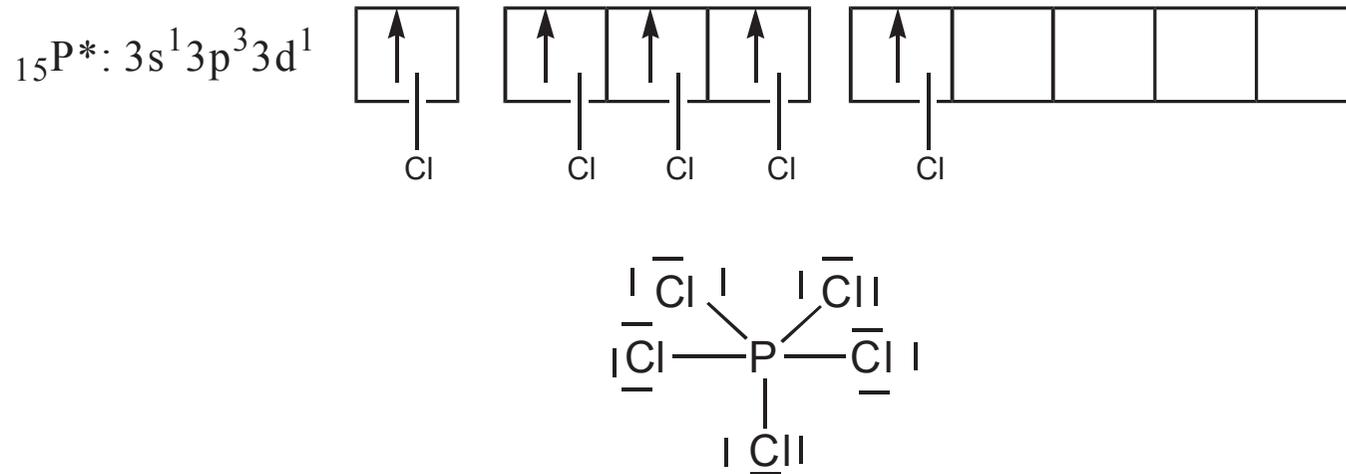
c) Exemple de $\underline{\text{SO}}_3^{2-}$



**Hybride de
résonnance**

6- Limites du modèle de Lewis

- La règle de l'octet est quelquefois prise à défaut



- Molécule O_2 paramagnétique au lieu de diamagnétique.



- Géométrie des molécules non prévue.
- Réactivité des gaz nobles (découverte dans les années 1960) non prévue.

Chapitre 5

Modèle quantique de la liaison covalente : Théorie des orbitales moléculaires

*Le modèle quantique de la liaison covalente, basé sur la **théorie des orbitales moléculaires**, a été proposé pour pallier les insuffisances de la théorie de Lewis, dans la description des liaisons chimiques.*

5.1- Les orbitales moléculaires

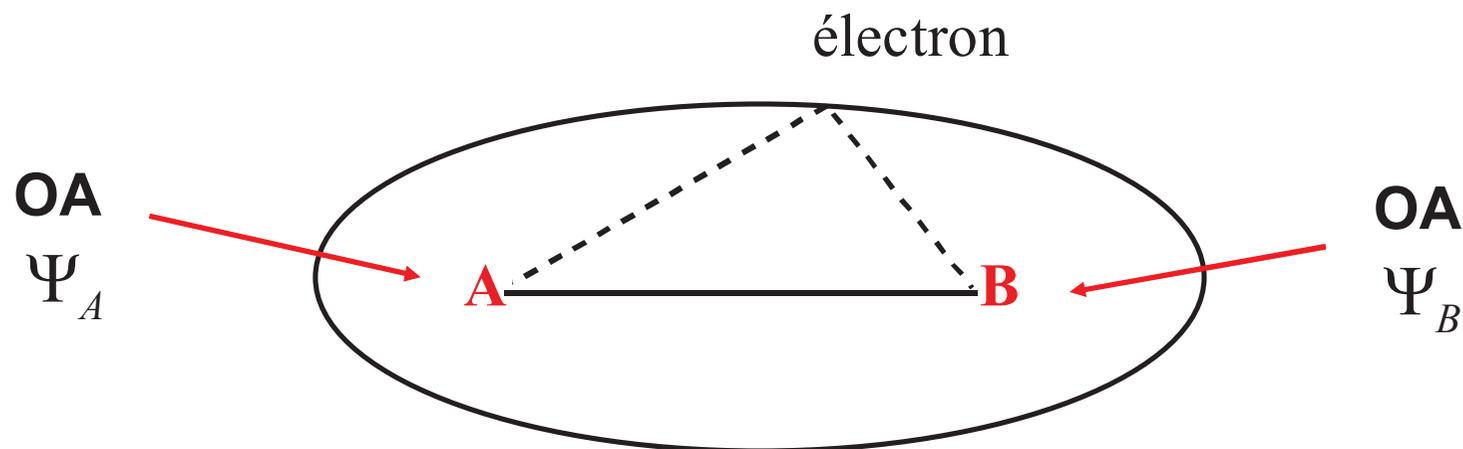
Dans la molécule, chaque électron est décrit par une fonction d'onde appelée **orbitale moléculaire** (OM) Φ qui vérifie la **condition de normalisation** et **l'équation de Schrödinger**.


$$\int_{\tau=\infty} \Phi^* \Phi d\tau = 1$$


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

5.2- La méthode LCAO appliquée à l'ion moléculaire H_2^+

H_2^+ possède **un seul électron**. C'est la plus simple des molécules.



Approximation : L'OM pourrait être la **Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (CLOA)**

LCAO (en anglais) : Linear Combination of Atomic orbitals

$$\Phi = N(c_A \Psi_A + c_B \Psi_B)$$

OM-CLOA

Recherche des solutions

L'OM étant normée, on a :

$$\int_{\text{espace}} \Phi^* \Phi d\tau = 1 \Rightarrow N^2 \int_{\text{espace}} (c_A \Psi_A + c_B \Psi_B)^2 d\tau = 1$$

$$\Rightarrow N^2 \left(c_A^2 \int_{\text{espace}} \Psi_A^2 d\tau + c_B^2 \int_{\text{espace}} \Psi_B^2 d\tau + 2c_A c_B \int_{\text{espace}} \Psi_A \Psi_B d\tau \right) = 1$$

$$\Rightarrow c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B \int_{\text{espace}} \Psi_A \Psi_B d\tau = \frac{1}{N^2}$$

$$S = \int_{\text{espace}} \Psi_A \Psi_B d\tau$$

**INTEGRALE DE
RECouvreMENT**

$$\Rightarrow c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = \frac{1}{N^2}$$

$$\Rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}}$$

$$\Phi = N(c_A \Psi_A + c_B \Psi_B)$$

$$\Rightarrow \Phi = \frac{c_A \Psi_A + c_B \Psi_B}{\sqrt{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}}$$

Calcul de l'énergie :

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \Rightarrow \Phi^* \hat{H}\Phi = \Phi^* E\Phi = E\Phi^* \Phi$$

$$\Rightarrow \int_{\tau} \Phi^* \hat{H}\Phi d\tau = E \int_{\tau} \Phi^* \Phi d\tau = E$$

Remarque : L'espace d'étude peut être simplement noté τ

$$E = \int_{\tau} \Phi^* \hat{H}\Phi d\tau$$

$$\Rightarrow E = N^2 \int_{\tau} (c_A \Psi_A + c_B \Psi_B)^* \hat{H} (c_A \Psi_A + c_B \Psi_B) d\tau$$

$$\Rightarrow E = N^2 \left(c_A^2 \int_{\tau} \Psi_A \hat{H} \Psi_A d\tau + c_B^2 \int_{\tau} \Psi_B \hat{H} \Psi_B d\tau + 2c_A c_B \int_{\tau} \Psi_A \hat{H} \Psi_B d\tau \right)$$

$$\Rightarrow E = N^2 \left(c_A^2 \int_{\tau} \Psi_A \hat{H} \Psi_A d\tau + c_B^2 \int_{\tau} \Psi_B \hat{H} \Psi_B d\tau + 2c_A c_B \int_{\tau} \Psi_A \hat{H} \Psi_B d\tau \right)$$

On pose :

$$\alpha_A = \int_{\tau} \Psi_A \hat{H} \Psi_A d\tau$$

**INTEGRALE DE COULOMB
(Atome A)**

$$\alpha_B = \int_{\tau} \Psi_B \hat{H} \Psi_B d\tau$$

**INTEGRALE DE COULOMB
(Atome B)**

Dans H_2^+ , les atomes A et B identiques, d'où

$$\alpha_A = \alpha_B = \alpha$$

$$\beta = \int_{\tau} \Psi_A \hat{H} \Psi_B d\tau = \int_{\tau} \Psi_B \hat{H} \Psi_A d\tau$$

**INTEGRALE DE
RESONANCE
(ou de saut,
ou d'échange...)**

$$\Rightarrow E = N^2 \left(c_A^2 \int_{\tau} \Psi_A \hat{H} \Psi_A d\tau + c_B^2 \int_{\tau} \Psi_B \hat{H} \Psi_B d\tau + 2c_A c_B \int_{\tau} \Psi_A \hat{H} \Psi_B d\tau \right)$$

devient

$$E = N^2 \left(c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta \right)$$

$$\Rightarrow E = \frac{c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

Les coefficients sont choisis de telle sorte que l'énergie E soit minimale (Etat fondamental).

Conditions : $\left(\frac{\partial E}{\partial c_A} \right)_{c_B} = 0$ et $\left(\frac{\partial E}{\partial c_B} \right)_{c_A} = 0$

$$E = \frac{c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

$$\Rightarrow (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S)E = c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + 2c_A c_B \beta$$

Dérivation partielle par rapport à c_A

$$\Rightarrow (2c_A + 2c_B S)E + (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) \left(\frac{\partial E}{\partial c_A} \right)_{c_B} = 2c_A \alpha + 2c_B \beta$$

$$\Rightarrow (c_A + c_B S)E = c_A \alpha + c_B \beta$$

$$\Rightarrow c_A(\alpha - E) + c_B(\beta - ES) = 0$$

De même, la dérivation partielle par rapport à c_B

$$c_A(\beta - ES) + c_B(\alpha - E) = 0$$

$$\begin{cases} c_A(\alpha - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \\ c_A(\beta - ES) + c_B(\alpha - E) = 0 \end{cases}$$

**Système
d'équations
séculaires**

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

**Déterminant
séculaire**

$$\Rightarrow (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0 \quad \Rightarrow (\alpha - E) = \pm(\beta - ES)$$

$$\alpha - E = \beta - ES \quad \text{Solution I} \quad \Rightarrow E_a = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$$\alpha - E = -(\beta - ES) \quad \text{Solution II} \quad \Rightarrow E_l = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

La Solution I $\alpha - E = \beta - ES$

Reportée dans le système d'équations séculaires:

$$\begin{cases} c_A(\alpha - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \\ c_A(\beta - ES) + c_B(\alpha - E) = 0 \end{cases} \quad \text{RAPPEL}$$

Donne : $c_A + c_B = 0 \quad \Rightarrow \quad c_A = -c_B$

Reportée dans :

$$\Phi = \frac{c_A \Psi_A + c_B \Psi_B}{\sqrt{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}} \quad \text{RAPPEL}$$

Donne : $\Phi_a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\Psi_A - \Psi_B)$

Un calcul analogue avec la **solution II** donne d'autres résultats.

En résumé :

$$c_A = c_B \Rightarrow \Phi_l = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\Psi_A + \Psi_B) \quad \text{et} \quad E_l = \frac{\alpha + \beta}{1+S}$$

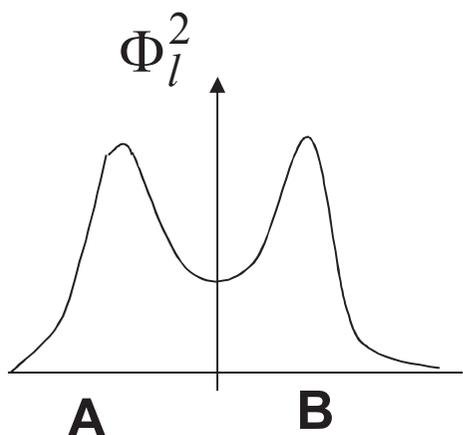
$$c_A = -c_B \Rightarrow \Phi_a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\Psi_A - \Psi_B) \quad \text{et} \quad E_a = \frac{\alpha - \beta}{1-S}$$

Φ_l est appelée **OM liante** (d'où l'indice l) avec l'énergie E_l

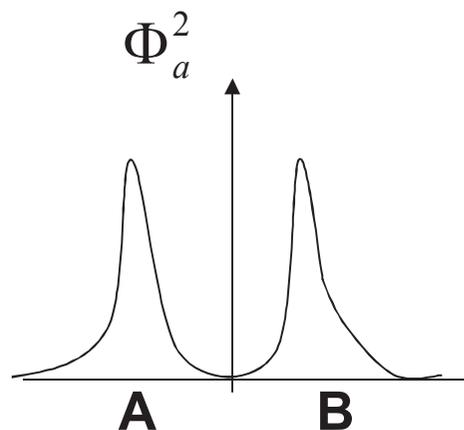
Φ_a est appelée **OM antiliante** (d'où l'indice a) avec l'énergie E_a

Analyse des solutions

En général, on obtient toujours **autant d'OM que d'OA** de base ayant servi à la combinaison linéaire.



Densité électronique
non nulle entre les atomes.
OM **liante**.



Densité électronique
nulle entre les atomes.
OM **antiliante**.

L'énergie de l'état liant est toujours plus basse que celle de l'état antiliant.

$$E_l < E_a$$

Interprétation quantique de la liaison

L'abaissement en énergie de l'état liant est lié à **l'intégrale de résonance**, qui traduit l'interférence des fonctions d'onde atomiques et la possibilité que l'électron a de « sauter » d'un atome sur l'autre.

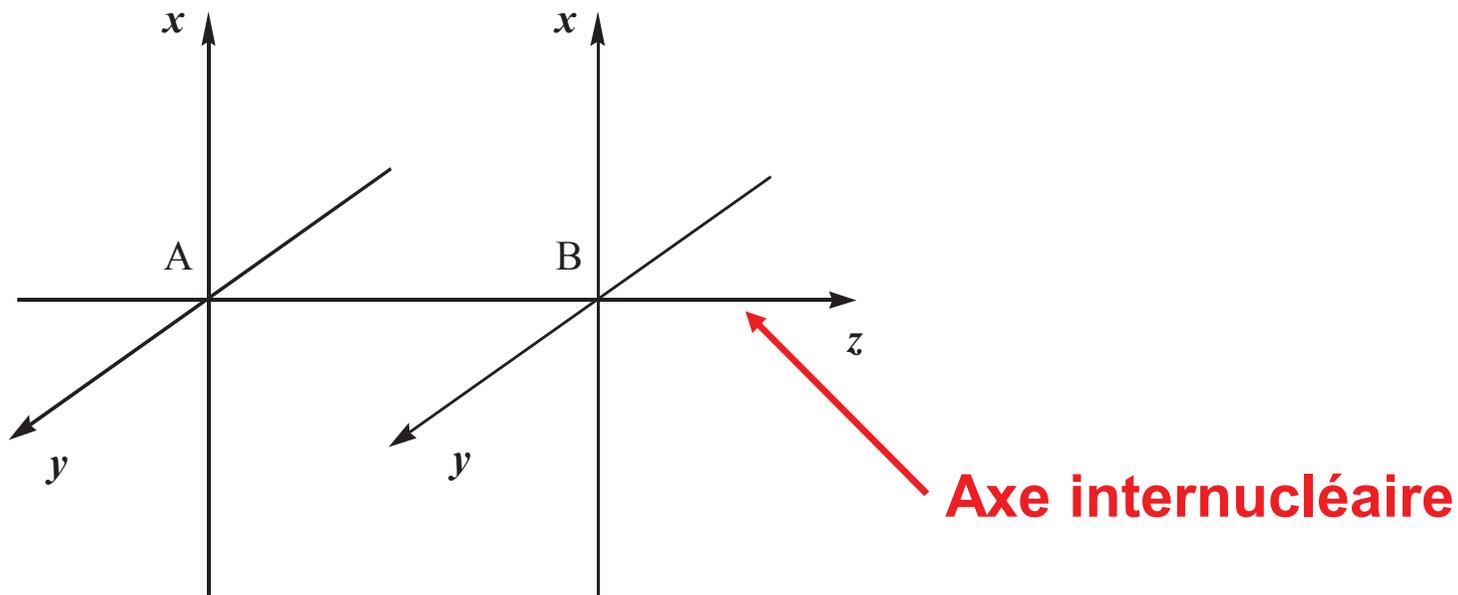
C'est un **phénomène purement quantique** qui n'a pas d'équivalent en mécanique classique. On dit que l'électron passe par **effet tunnel** d'un atome sur l'autre.

5.3- Recouvrement des orbitales atomiques

Lorsque des atomes s'unissent pour former une molécule, **leurs orbitales se recouvrent** en conduisant aux orbitales moléculaires responsables de la liaison entre les différents atomes.

Recouvrements ***ns-ns, ns-np et np-np*** :
Les plus courants en chimie organique

Axe internucléaire : axe qui joint les noyaux des deux atomes.
Il est orienté **de la gauche vers la droite**, par *convention*



Si le recouvrement a lieu **selon l'axe internucléaire** (parallèlement à l'axe) il est dit **axial** et il conduit à des OM de type σ

Les OA **ns** et **np_z** sont considérées parallèles à l'axe internucléaire.

Si le recouvrement a lieu **perpendiculairement à l'axe internucléaire**, il est dit **latéral** et il conduit à des OM de type π

Les OA np_x et np_y sont considérées perpendiculaires à l'axe internucléaire.

Le recouvrement des OA est représenté par **l'intégrale de recouvrement S**

$$S = \int_{\text{espace}} \Psi_A \Psi_B d\tau$$

**INTEGRALE DE
RECOUVREMENT**

$$-1 < S < +1$$

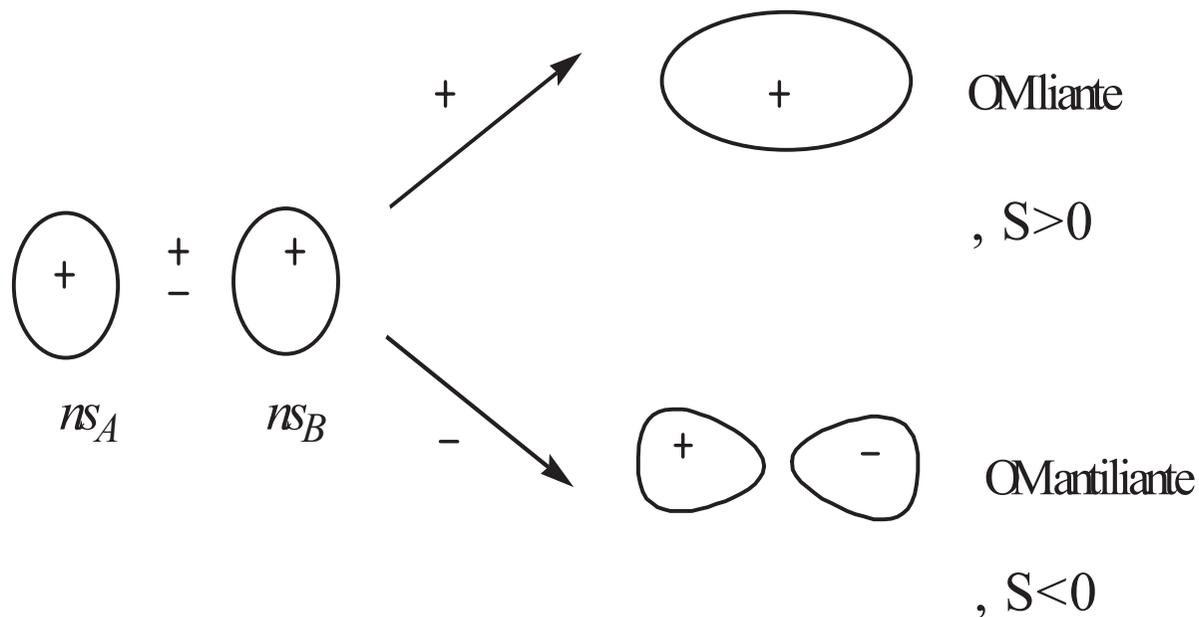
- pour les **OM liantes**, $S > 0$
- pour les **OM non liantes**, $S=0$
- pour les **OM antiliantes**, $S < 0$

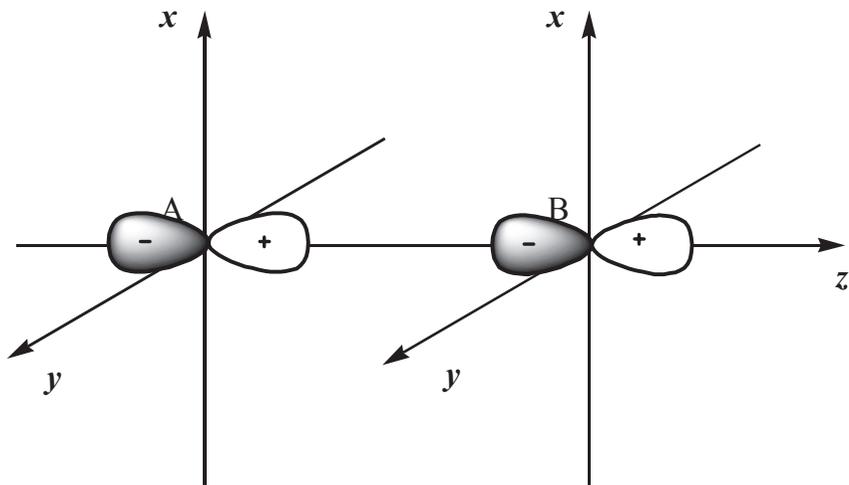
Formation des OM de type σ

Principe général du recouvrement :

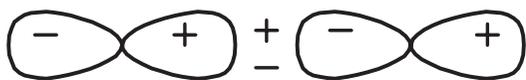
On obtient autant d'OM après recouvr. que d'OA de départ.

$$nS_A \pm nS_B$$



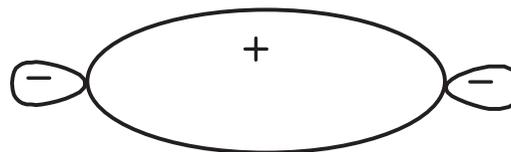


$$np_{zA} \pm np_{zB}$$


 np_{zA}
 np_{zB}
 $+$


OM antiliante

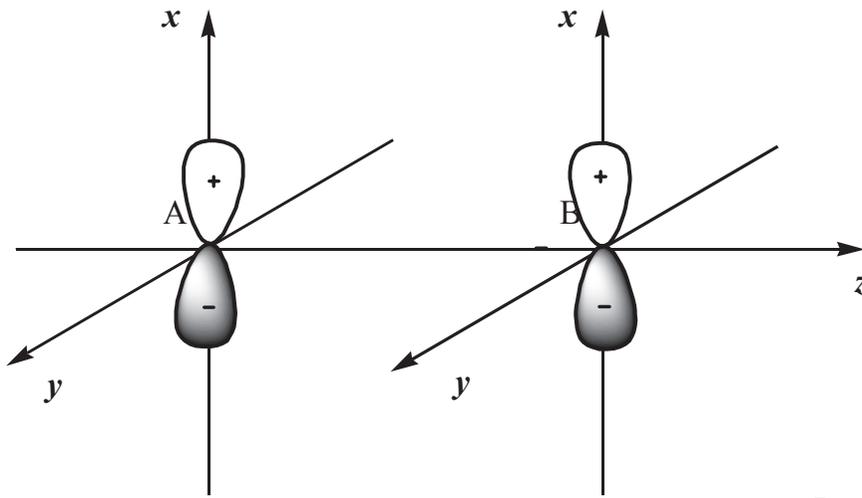
$$\sigma_z^* = C(np_{zA} + np_{zB}), S < 0$$

 $-$


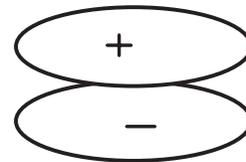
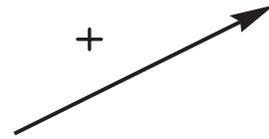
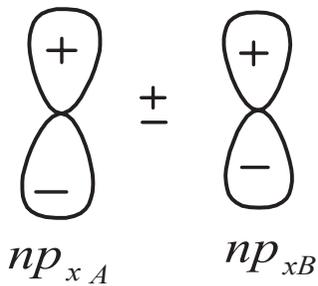
OM liante

$$\sigma_z = C(np_{zA} - np_{zB}), S > 0$$

Formation des OM de type π

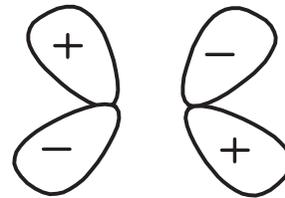
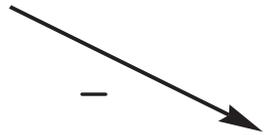


$$np_{xA} \pm np_{xB}$$



OM liante

$$\pi_x = C(np_{xA} + np_{xB}) \quad , \quad S > 0$$



OM antiliante

$$\pi_x^* = C(np_{xA} - np_{xB}) \quad , \quad S < 0$$

Les OM issues du recouvrement des OA np_y se déduisent de celles obtenues du recouvrement des OA np_x par une simple rotation de 90° autour de l'axe internucléaire:

$$\pi_y \quad \text{et} \quad \pi_y^*$$

Recouvrements **nuls** : $ns \pm np_x$ $ns \pm np_y$

Recouvrements **impossibles** :

$$np_x \pm np_y \quad np_x \pm np_z \quad np_y \pm np_z$$

Remarque :

Le recouvrement $ns \pm np_z$ existe dans des cas particuliers.

$$2s \pm 2s \Rightarrow \sigma_s \quad \sigma_s^*$$

$$2p_z \pm 2p_z \Rightarrow \sigma_z \quad \sigma_z^*$$

$$2p_x \pm 2p_x \Rightarrow \pi_x \quad \pi_x^*$$

$$2p_y \pm 2p_y \Rightarrow \pi_y \quad \pi_y^*$$

5.4- Diagramme d'énergie ou de corrélation

« C'est le diagramme qui représente les niveaux d'énergie et l'ordre de remplissage des OM de la molécule. On obtient la configuration ou structure électronique de la molécule ».

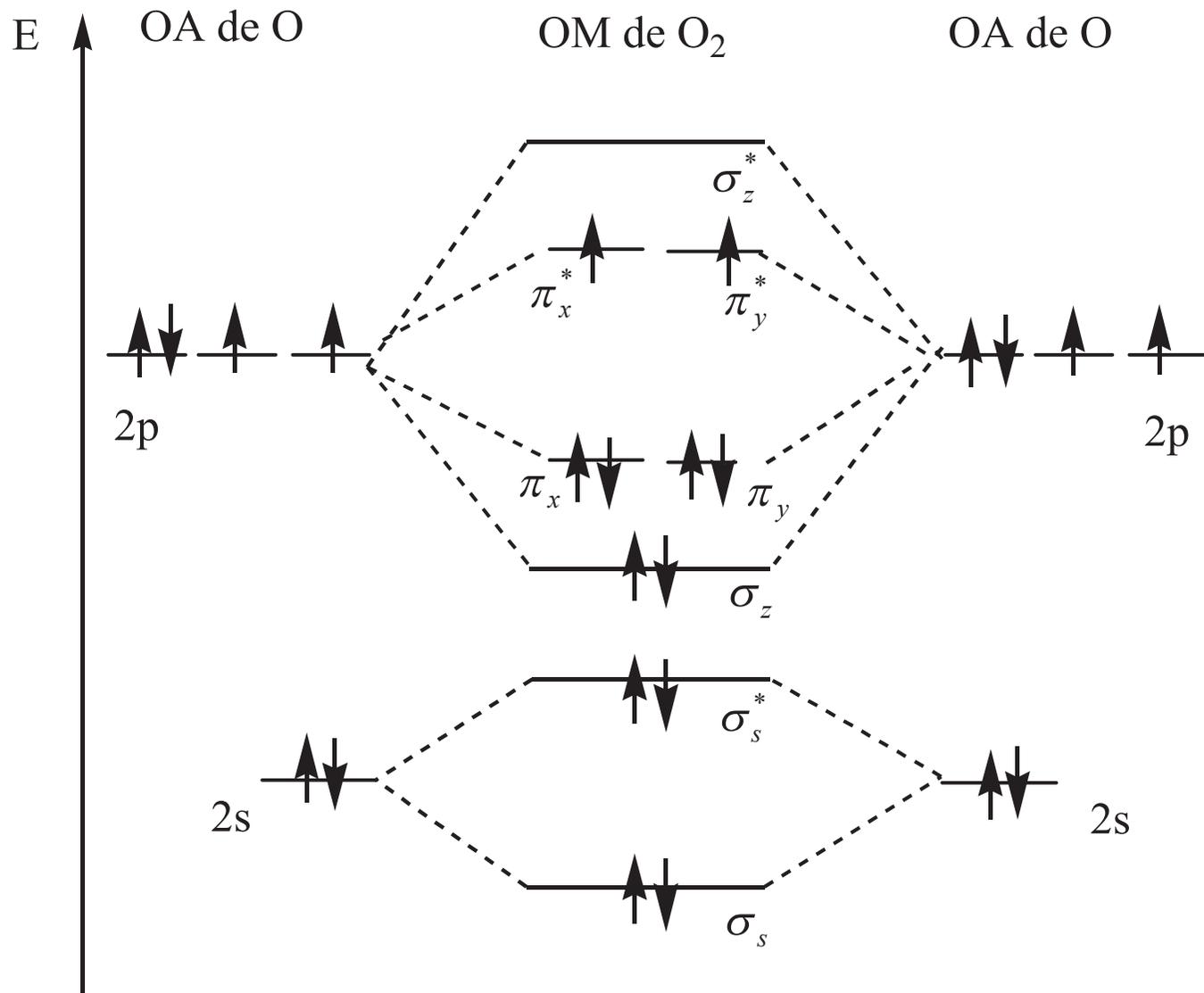
Molécules diatomiques homonucléaires A_2

a) Exemple du dioxygène O_2

L'atome d'oxygène O : $[He] 2s^2 2p^4$.

4 OA et 6 électrons de valence par atome dans O_2

Au total une base de $2 \times 4 = 8$ OA et 12 électrons de valence.



Structure électronique de O₂ : $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1$

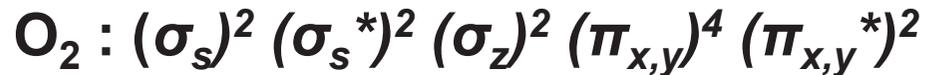
Ou $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y})^4 (\pi_{x,y}^*)^2$

Indice de liaison

$$i.l = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

n et n^* = respectivement
nombres d'électrons
placés dans les OM liantes
et antiliantes.

Exemple : L'indice de liaison de la molécule O_2



$$i.l(O_2) = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$$



$$i.l(O_2) = \frac{1}{2}(8 - 3) = 2,5$$

b) Exemple du diazote N₂

Configuration électronique de N : [He] 2s² 2p³.
N₂ dispose donc de 10 électrons de valence.

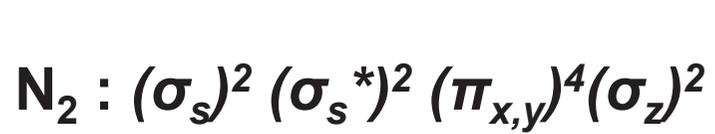
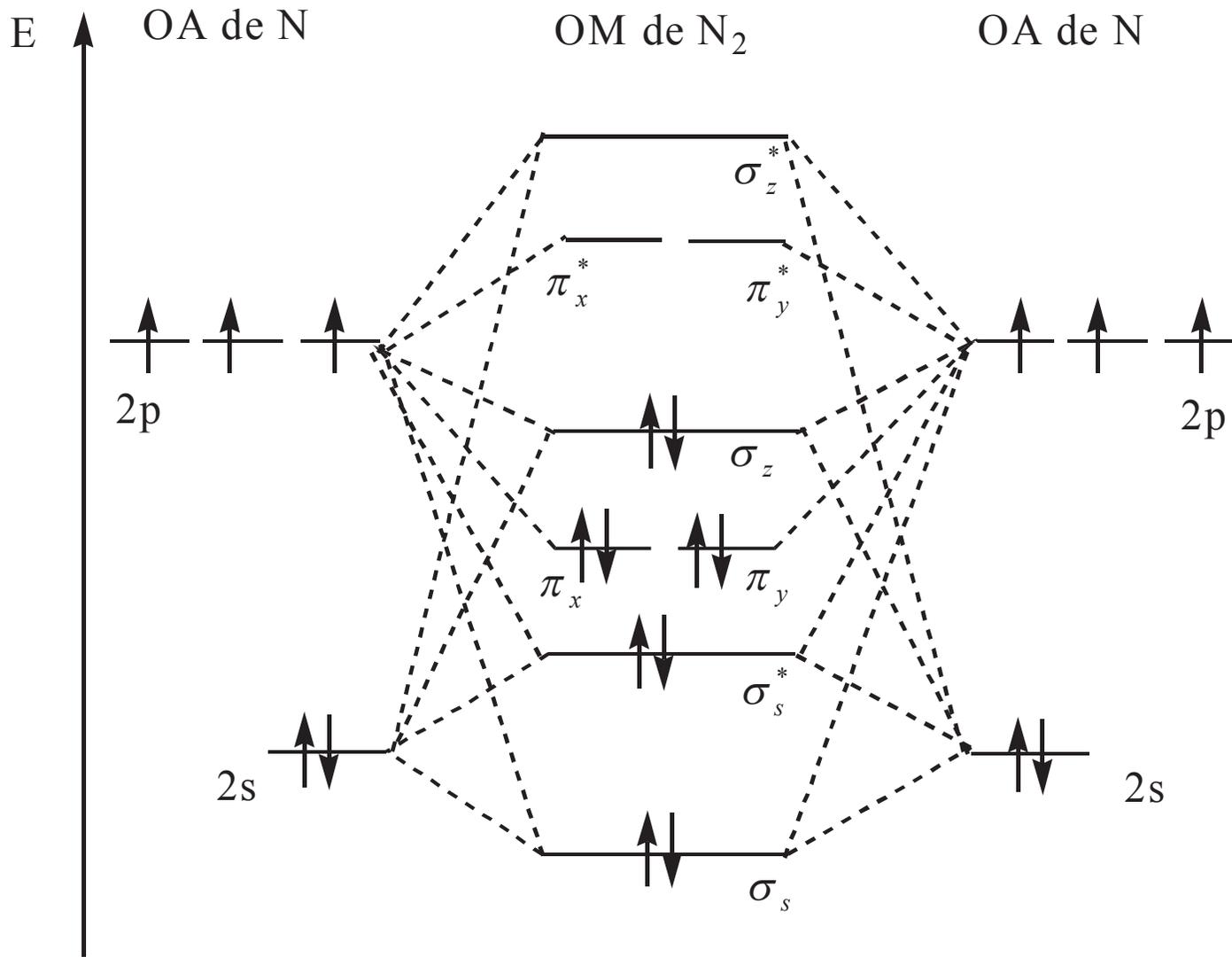
«Lorsque le nombre d'électrons de la sous-couche np est inférieur ou égal à 3, il faut tenir compte de l'interaction $ns \pm np_z$ »

Interaction s-p ou $\sigma_s - \sigma_p$

Conséquence :

L'ordre $(\sigma_s) (\sigma_s^*) (\sigma_z) (\pi_{x,y}) (\pi_{x,y}^*) (\sigma_z^*)$

devient $(\sigma_s) (\sigma_s^*) (\pi_{x,y}) (\sigma_z) (\pi_{x,y}^*) (\sigma_z^*)$



$$i.l(N_2) = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$$

Molécules diatomiques hétéronucléaires AB

« Dans le cas des molécules diatomiques hétéronucléaires AB, il faut toujours considérer l'existence de l'interaction $s-p$, chaque fois que l'un au moins des atomes remplit la condition de l'interaction $s-p$ ».

Supposons B plus électronégatif que A, les OA de B seront plus basses en énergie que celles de A et l'on en tient compte dans le diagramme.

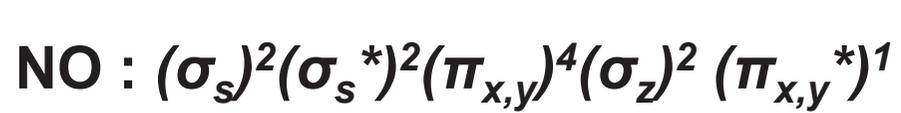
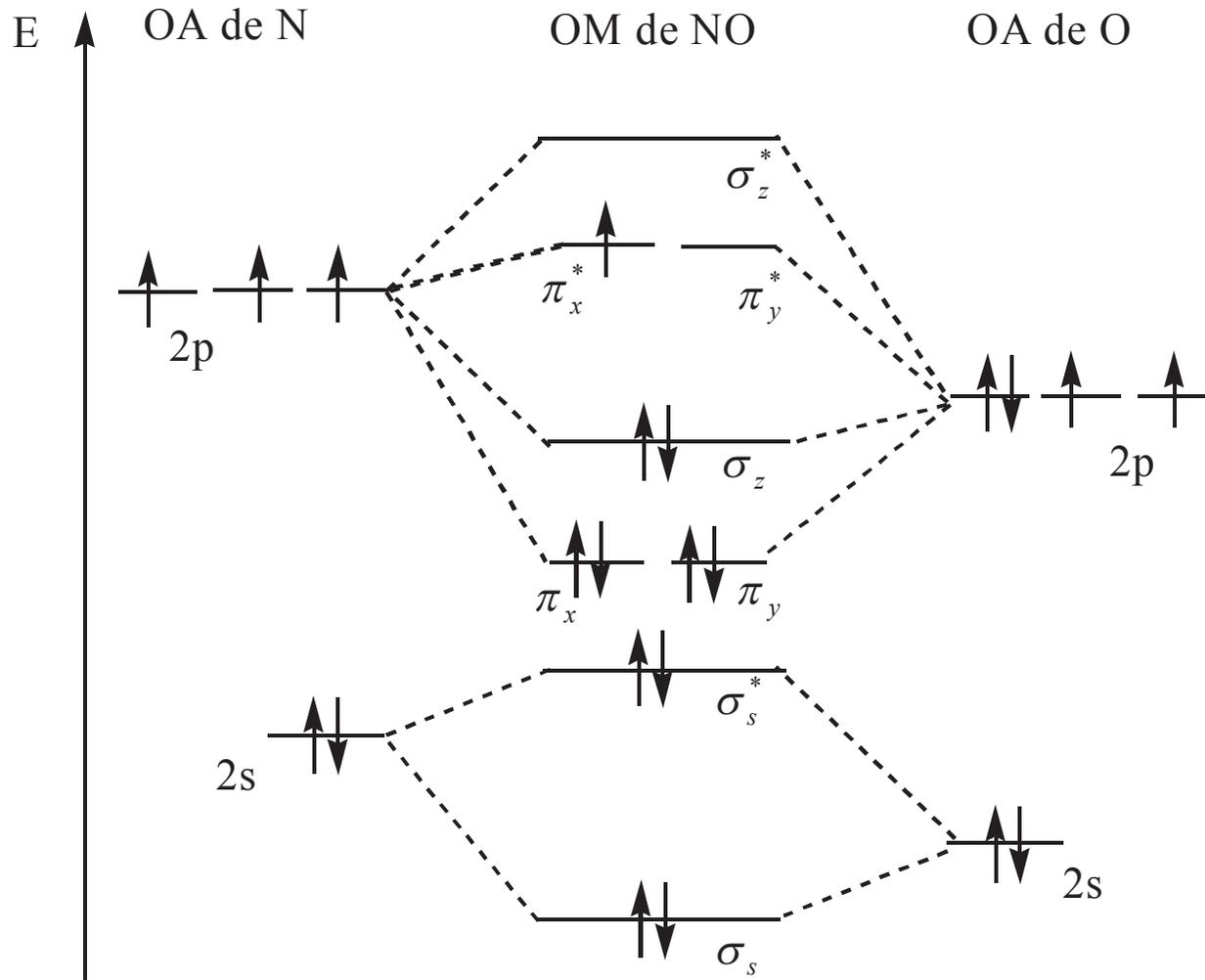
a) Exemple du monoxyde d'azote NO

N : [He] $2s^2 2p^3$

O : [He] $2s^2 2p^4$.

La molécule NO a donc 11 électrons de valence.

O est plus électronégatif que N et N remplit la condition de l'interaction $s-p$.



$$i.l(NO) = \frac{1}{2} (8 - 3) = 2,5$$

b) Exemple du fluorure d'hydrogène HF



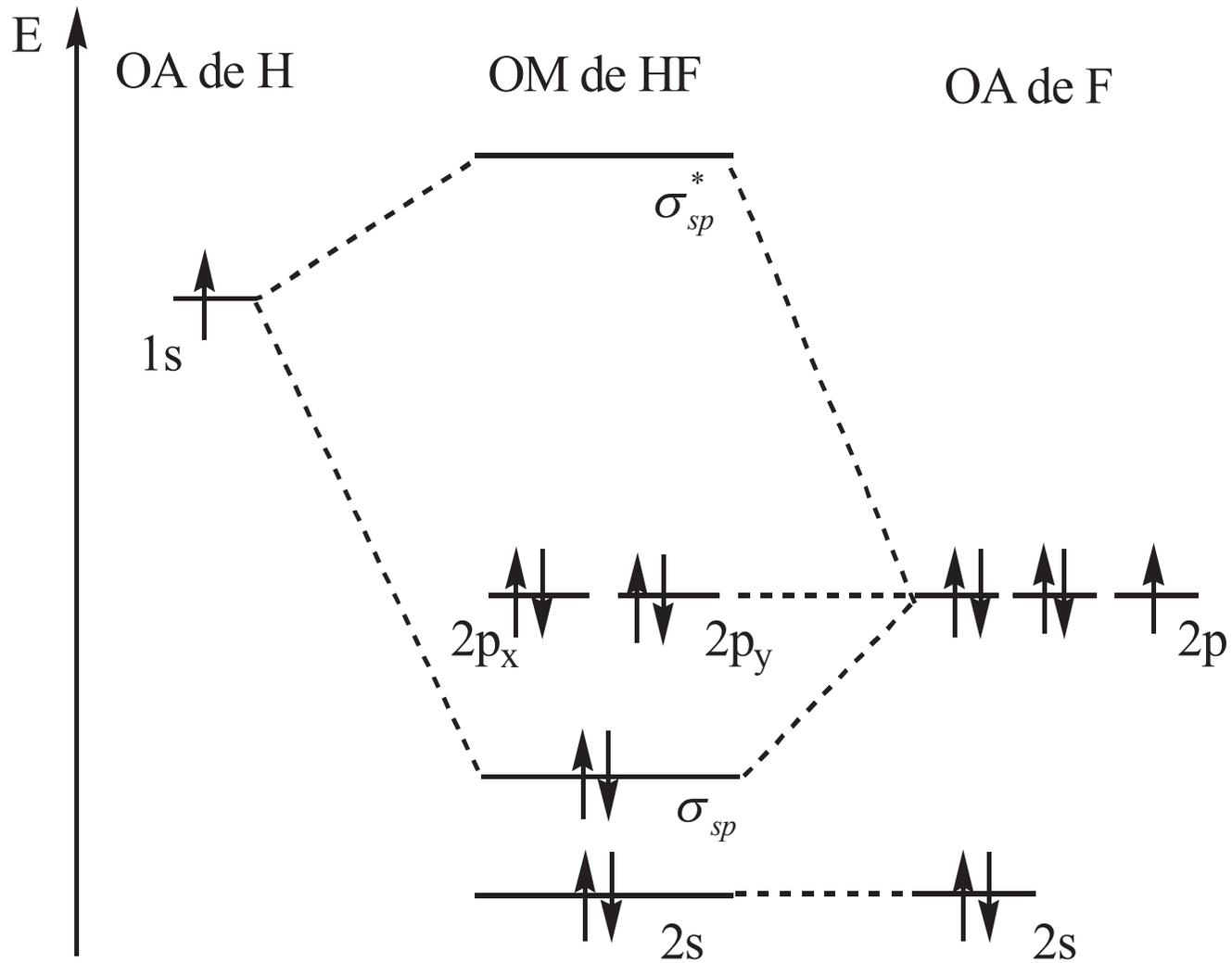
F est **très électronégatif** par rapport à H; de ce fait, les niveaux **2s** et **2p** de F sont plus profonds que le niveau 1s de H.

Les différences d'énergies entre OA sont telles **que l'interaction $1s(\text{H}) \pm 2s(\text{F})$ n'est pas possible.**

La molécule HF est dite « **diatomique dissymétrique** ».

Les OA **2s**, **2p_x** et **2p_y** du fluor ne peuvent participer à la liaison, n'ayant pas d'OA équivalentes dans H.
Ces OA sont dites **non liantes**.

Seules les OA **1s de H** et **2p_z de F** ont des énergies suffisamment proches pour interagir et former des OM.



$$\text{HF} : (2s)^2 (\sigma_{sp})^2 (2p_x)^2 (2p_y)^2 \quad il(HF) = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

5.5- Forme des molécules : théorie de Gillespie

Développée dans les années 1960 par le Canadien **Gillespie**.

Objectif : Donner la **forme spatiale** des molécules

« Pour un atome A donné, toutes les paires électroniques liantes ou non liantes (et éventuellement les électrons célibataires) s'arrangent à la surface d'une sphère centrée sur A, de telle sorte qu'elles occupent des positions qui minimisent les répulsions électrostatiques mutuelles ».

Théorie de Gillespie

Théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

Théorie RPECV (Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence)

La formule VSEPR d'un composé s'écrit :



m = nombre d'atomes X liés à l'atome central A

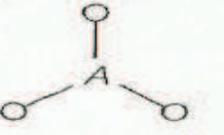
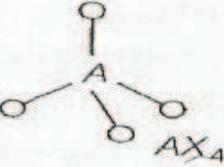
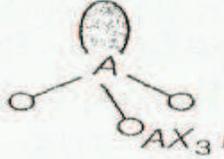
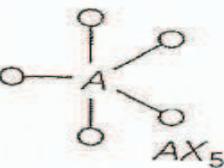
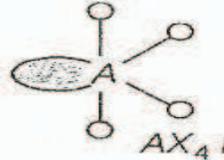
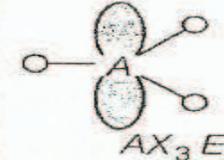
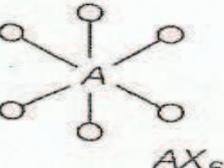
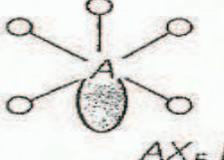
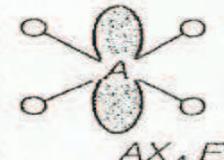
n = nombre d'entités non liantes E

(doublet libre ou électron célibataire) situés sur l'atome central.

A un couple de valeurs (m, n) , correspond une forme moléculaire bien précise.

La détermination des nombres m et n se fait à partir des **représentations de Lewis**.

La suivante figure présente les différentes combinaisons couramment rencontrées.

$n = 2$	digonale (linéaire)  AX_2			
$n = 3$	trigonal plan  AX_3	coudée  AX_2E		
$n = 4$	tétraédrique  AX_4	pyramidale  AX_3E	coudée  AX_2E_2	
$n = 5$	bipyramide triangulaire  AX_5	 AX_4E	trigonal plan  AX_3E_2	diagonale  AX_2E_3
$n = 6$	octaèdre  AX_6	 AX_5E	 AX_4E_2	linéaire  AX_3E_3

COMPLEMENT OU MODIFICATION DU TABLEAU DES FORMES MOLECULAIRES

AX_3E_1 : PYRAMIDE TRIANGULAIRE

AX_4E_1 : TETRAEDRE IRREGULIER

AX_2E_3 : DIGONALE OU LINEAIRE

AX_6E_0 : OCTAEDRE OU BIPYRAMIDE A BASE CARRE (BPC)

AX_4E_2 : PLAN CARRE

AX_3E_3 : en T

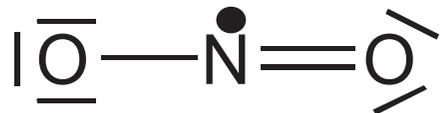
Exemple : Donner la forme des molécules et ion suivants :



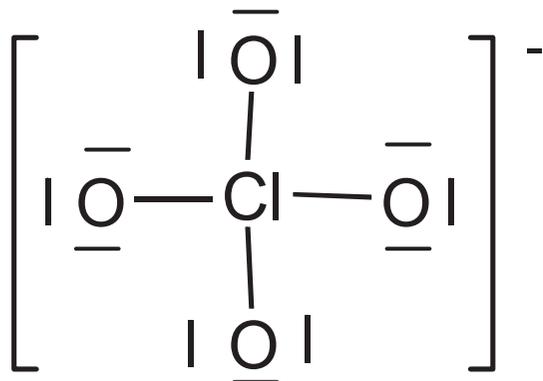
Réponses :



*La formule VSEPR de cette molécule est AX₂E₁ d'où l'on déduit que la molécule est de forme **coudée** ou **en V**.*

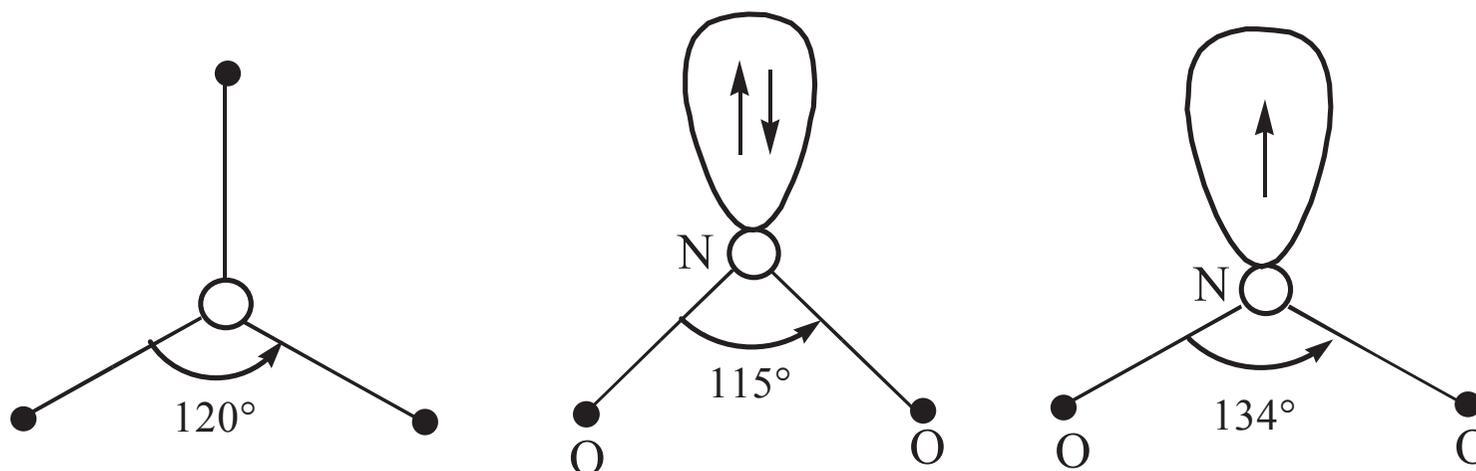


*La formule VSEPR de cette molécule est AX₂E₁ d'où l'on déduit que la molécule est de forme **coudée** ou **en V**.*



*La formule VSEPR de cet ion est AX_4E_0 d'où l'on déduit que l'ion est de forme **tétraédrique***

Remarque : le doublet non liant est plus répulsif que le doublet liant qui, lui-même est plus répulsif que l'électron célibataire.

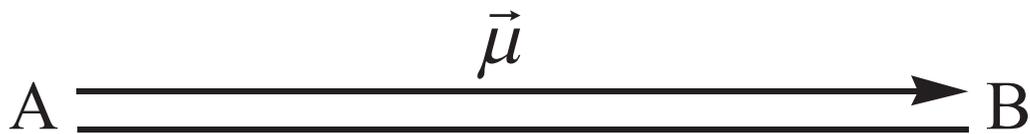


5.6- Covalence et ionicité : moment dipolaire

Lorsqu'une dissymétrie de charge existe dans une liaison AB, il y a un déplacement des électrons vers l'atome le plus électronégatif (celui qui a les niveaux d'énergie les plus bas). La liaison est alors dite **partiellement ionique**.

Le caractère ionique de la liaison va dépendre de l'importance du déplacement de la densité électronique, c'est-à-dire de la **différence d'électronégativité** des éléments.

La dissymétrie de charge crée un **dipôle électrique**



B plus
électronégatif que A

$$\mu = q \cdot \ell \quad \text{avec} \quad q = \delta \cdot e$$

Ionicité de la liaison

A et B ont respectivement pour charges partielles $+\delta.e$ et $-\delta.e$.

- Si $0 < \delta < 1$, alors la liaison est dite **polarisée** (ou partiellement ionique) et le moment dipolaire est expérimental : $\mu_{\text{exp}} = \delta e l$
- Si $\delta = 1$, la liaison est **purement ionique** et le moment dipolaire est *théorique* : $\mu_{\text{th}} = e l$
- Si $\delta = 0$, la liaison est **purement covalente** et $\mu = 0$.

La mesure du moment dipolaire expérimental permet de calculer l'ionicité de la liaison :

$$\delta = \frac{\mu_{\text{exp}}}{e.l} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{th}}}$$

L'ionicité exprimée en pourcentage est appelée **pourcentage ionique** ou **degré d'ionicité**.

Unité du moment dipolaire

Unité légale : le **C.m** (coulomb.mètre).

Unité usuelle : le **D** (Debye)

$$1\text{D} = 3,33.10^{-30} \text{ C.m}$$

Si l'on désire exprimer le moment dipolaire directement en D, alors la longueur de liaison doit être en angström Å et la conversion permet d'écrire :

$$\mu_{\text{exp}} = \delta.e.l = \delta \cdot \frac{1,602.10^{-19} . l . 10^{-10}}{3,33.10^{-30}}$$

$$\Rightarrow \mu_{\text{exp}} = 4,81.\delta.l$$

Dans une molécule, le moment dipolaire total est **la somme vectorielle** des moments dipolaires de liaison.

Si le moment dipolaire total est nul, la molécule est dite **apolaire**, dans le cas contraire, elle est dite **polaire**.

Exemple :

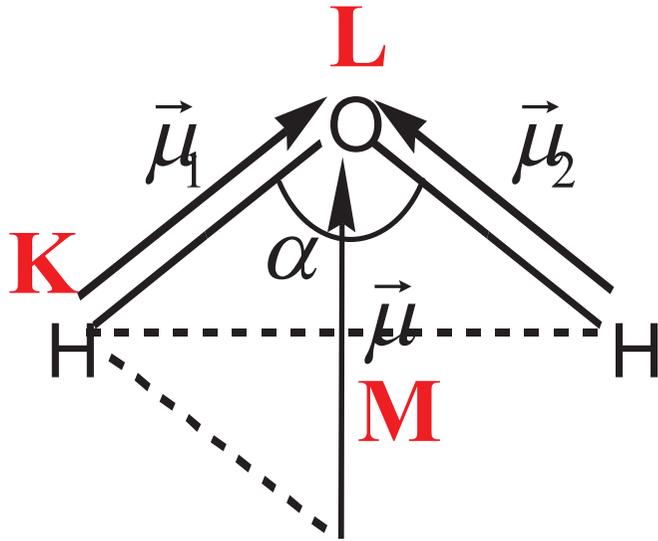
En phase vapeur, la molécule d'eau présente un moment dipolaire $\mu=1,85$ D. L'angle H-O-H est de 105° et la longueur de la liaison est de 96 pm ($1\text{pm}=10^{-12}$ m).

- a) Calculer le moment dipolaire de la liaison O-H.*
- b) En déduire la charge partielle portée par chacun des trois atomes de la molécule d'eau.*

Solution :

Formule de Gillespie : AX_2E_2 . Molécule coudée. De plus, O plus électronégatif que H

Triangle KLM



$$\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{LM}{KL} = \frac{\frac{1}{2}\mu}{\mu_{O-H}}$$

$$\Rightarrow \mu_{O-H} = \frac{\mu}{2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{1,85}{2 \cos\left(\frac{105}{2}\right)} = 1,52 \text{ D}$$

Autre méthode:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 \quad \Rightarrow \quad \vec{\mu}^2 = (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2$$

$$\mu^2 = 2\mu_1^2 + 2\mu_1^2 \cdot \cos(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2) \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_{O-H}$$

$$\text{mes}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2) = \text{mes}(HOH) = \alpha = 105^\circ$$

$$\Rightarrow \mu^2 = 2\mu_{O-H}^2 (1 + \cos \alpha)$$

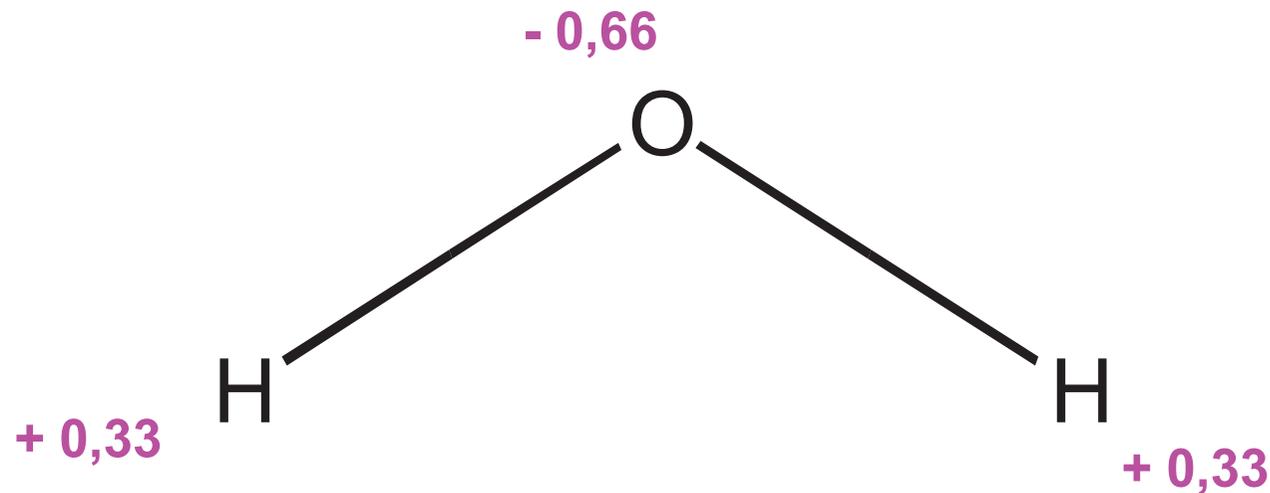
$$\mu = \mu_{O-H} \sqrt{2(1 + \cos \alpha)}$$

$$\Rightarrow \mu_{O-H} = \frac{\mu}{\sqrt{2(1 + \cos \alpha)}} = \frac{\mu}{2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$$

$$\text{b) } \delta = \frac{\mu_{O-H}}{\mu_{th}} = \frac{\mu_{O-H}}{e \cdot l} \frac{1,52}{4,81 \times 0,96} = 0,33$$

Charge partielle de H : $q_H = + 0,33 \cdot e$

Charge partielle de O : $q_O = - 0,66 \cdot e$

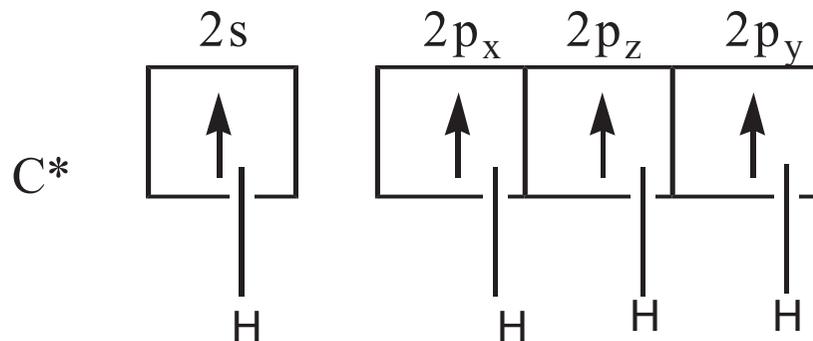


5.7- La théorie de l'hybridation

Notion introduite par **Linus Pauling** en 1930

7.1- Principe de l'hybridation

Exemple du méthane CH_4



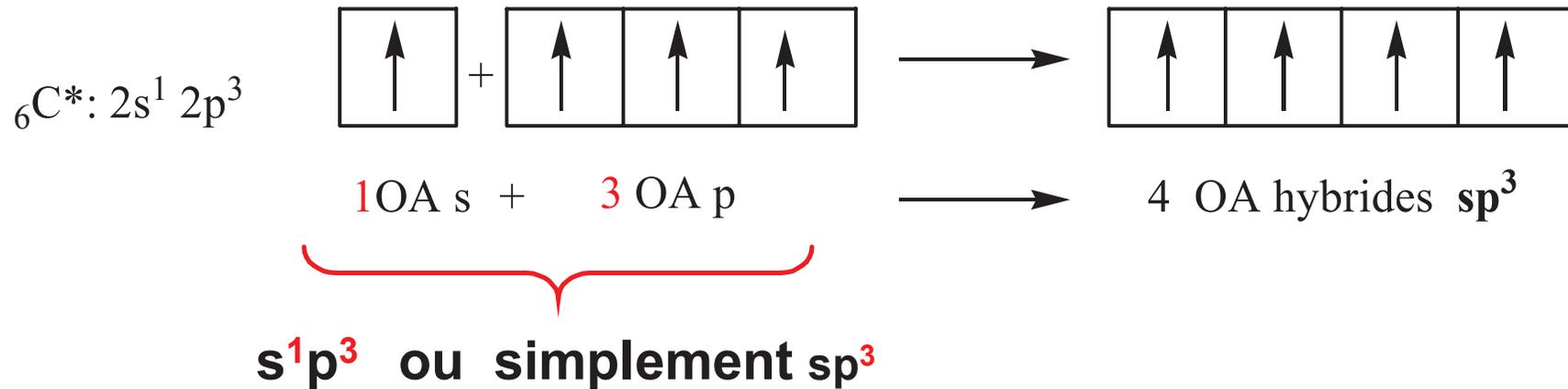
Théoriquement, les 4 liaisons devraient être **différentes**.

L'expérience montre que **les 4 liaisons sont identiques** (même longueur, même intensité...).

EXPLICATION

On imagine qu'il s'est produit une **précombinaison** entre l'OA 2s et les 3 OA 2p du carbone pour donner naissance à **4 nouvelles OAH de type sp^3** , toutes identiques.

Hybridation: « Opération mathématique qui consiste à faire une précombinaison des OA de valence des atomes en présence pour obtenir de nouvelles OA avec une symétrie plus appropriée à la description du système étudié ».



L'angle formé par les liaisons entre elles, autour de l'atome considéré, est appelé **angle de liaison ou angle de valence**.

Sa valeur standard dépend de l'état d'hybridation de l'atome.

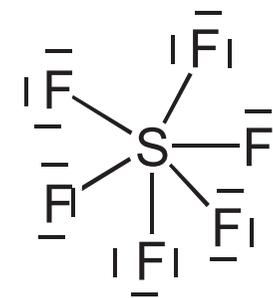
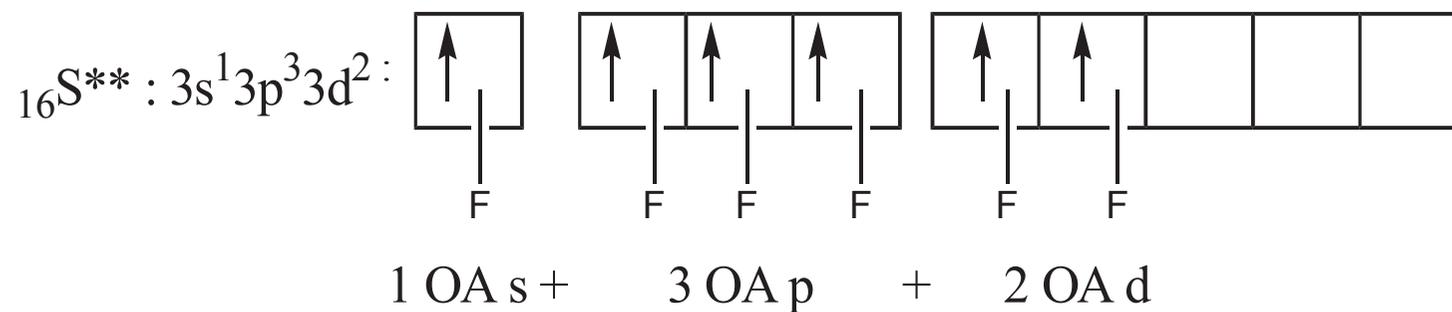
- pour une hybridation sp ou hybridation **digonale**: 180°
- pour une hybridation sp^2 ou hybridation **trigonale**: 120°
- pour une hybridation sp^3 ou hybridation **tétraogonale**: 109°

Hybridation et méthode VSEPR

La théorie de l'hybridation s'inspire donc de la théorie VSEPR pour donner l'état d'hybridation des atomes dans les molécules.

Nombre total de paires électroniques <i>m+n</i>	Figure de répulsion	Etat d'hybridation de l'atome central
2	<i>linéaire</i>	<i>sp</i>
3	<i>trigonal plan</i>	<i>sp²</i>
4	<i>tétraédrique</i>	<i>sp³</i>
5	<i>bipyramide trigonale</i>	<i>sp³d</i>
6	<i>octaèdre</i>	<i>sp³d²</i>

Exemple :



$\text{AX}_6\text{E}_0 \longrightarrow$ Figure de répulsion: octaèdre

\longrightarrow hybridation de S: sp^3d^2

Méthodologie pratique

Remarque:

le nombre total d'entités électroniques (doublets électroniques ou électron célibataire) $m + n$ obtenue d'après la formule VSEPR, **est égal au nombre d'OA hybrides.**

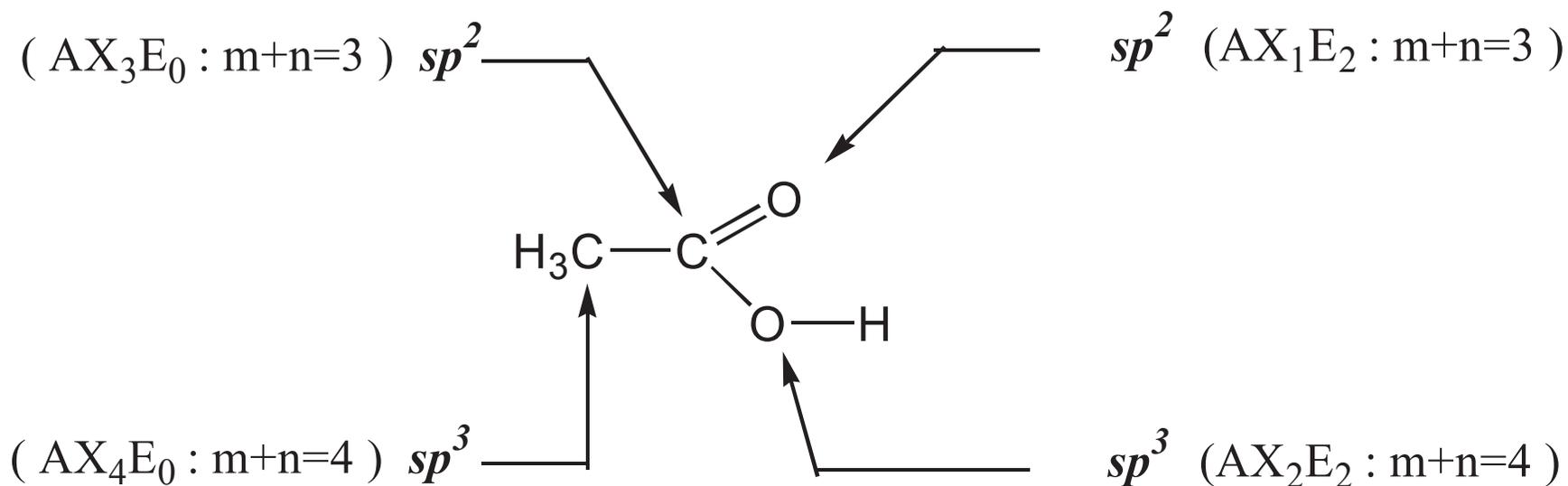
On *imagine* ensuite que ces OAH sont formées à partir des OA pures des sous-couches s , p et d à raison de contributions maximales respectives de **1**, **3** et **5** OA.

Dans une molécule:

Ecrire la formule VSEPR de chaque atome et en déduire son état d'hybridation.

Exemple : Déterminer l'état d'hybridation de chaque atome (autre que l'hydrogène), dans la molécule d'acide acétique, CH_3COOH .

Solution :



Exercice 5.9 : La molécule SO_2 a une géométrie en V ; l'angle des deux liaisons S-O est de 119° . Son moment dipolaire mesuré est de 1,65 D (1 D = $0,333 \cdot 10^{-29}$ C . m).

- a) Donner la structure de Lewis de cette molécule. Montrer qu'on peut la décrire par deux structures mésomères obtenues soit en "excitant" S, soit en "excitant" O.
- b) La longueur de liaison expérimentale est de 1,43 Å. Comparer à la valeur calculée. Conclusion ?
- c) Calculer le pourcentage d'ionicté de ces liaisons. Calculer les charges partielles portées par chaque atome.

VOIR CORRECTION AU TABLEAU

- e5.2:** La molécule de monoxyde d'azote NO est paramagnétique.
- Essayez de décrire cette molécule dans le modèle de Lewis. Ce modèle rend-il compte de son paramagnétisme ?
 - Décrire cette molécule dans le modèle C.L.O.A - O.M. Ce modèle rend-il compte du paramagnétisme de cette molécule ?
 - La distance N-O dans la molécule NO est 1,15 Å. Justifier cette valeur expérimentale.
 - L'ionisation de NO en NO⁺ est assez facile. Justifier ce fait expérimental.
 - Comparer les distances N-O dans NO et NO⁺.

VOIR CORRECTION AU TABLEAU

Chapitre 6

Liaisons chimiques non covalentes

A côté des liaisons covalentes, d'autres types de liaisons s'établissent entre atomes.

- Liaisons non covalentes fortes :**
 - Liaison ionique**
 - Liaison métallique**

- Liaisons non covalentes faibles : Forces de Van der Waals**
 - Forces de Keesom**
 - Liaison Hydrogène (ou Liaison H ou Pont Hydrogène)**
 - Forces de Debye**
 - Forces de dispersion de London**

6.1 - La liaison ionique

Définition et caractéristiques

Lorsque deux atomes A et B se mettent ensemble pour former une liaison chimique, il peut se présenter **trois cas** :

1^{er} cas : A et B identiques, même électronégativité χ , même probabilité de présence du doublet de la liaison autour de chaque atome (le nuage électronique est symétrique).

Liaison **parfaitement covalente**

2^{ème} cas : $A \neq B$ et $\chi(B) > \chi(A)$

Plus forte probabilité de présence du doublet de la liaison autour de B (nuage électronique dissymétrique).

liaison covalente polarisée ou **liaison covalente à caractère ionique.**

3^{ème} cas : $A \neq B$ et $\chi(B) \gg \chi(A)$ avec $\Delta\chi(AB) > 2$

Doublet électronique **localisé** autour de B. Tout se passe comme si A avait perdu le ou les électron(s) engagé(s) dans la liaison (formation d'un cation A^{n+}) et B en avait gagné(s) (formation d'un anion B^{n-}).

Entre A^{n+} et B^{n-} s'exerce une **attraction électrostatique**. L'anion a tendance à s'entourer de plusieurs cations et le cation a tendance à s'entourer de plusieurs anions.

Un tel système est appelé **crystal ionique**.

Le modèle de la liaison ionique n'est qu'**approché** : le pourcentage de covalence n'est jamais nul.

- Les composés ioniques, à l'état solide, ne sont quasiment **pas conducteurs électriques**,
- les électrons restent localisés autour de leurs ions respectifs.
- **Ils deviennent conducteurs à l'état fondu** où ils deviennent des électrolytes.

- Les ions formés ont souvent la configuration du gaz rare le plus proche

Na⁺ a la structure du néon : **1s² 2s² 2p⁶**

Cl⁻, adopte la structure de l'argon : **1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶** .

L'**interaction électrostatique** entre les ions Na⁺ et Cl⁻ assure la cohésion dans les cristaux de chlorure de sodium NaCl.

-Les solides ioniques ont des points de fusion élevés.

Par exemple : NaCl : 800°C

CaO : 2580°C.

- **La liaison ionique pure n'existe pas**. Tous les composés présentent un degré de liaison covalente.

L'énergie réticulaire E_R ou énergie cristalline d'un cristal ionique : estimation théorique

Composé cristallin CA, formé d'ions C^{z_C+} et A^{z_A-}

Formule de Born-Mayer :

$$E_R = - \frac{\mathcal{N} \cdot z_C z_A \cdot e^2 \cdot \mathcal{M}}{4\pi\epsilon_0 \cdot d_{C-A}} \left(1 - \frac{\rho}{d_{C-A}} \right)$$

Formule de Born-Landé :

$$E_R = - \frac{\mathcal{N} \cdot z_C z_A \cdot e^2 \cdot \mathcal{M}}{4\pi\epsilon_0 \cdot d_{C-A}} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

z_C et z_A : nombres de charges du cation et anion respectivement.

d_{C-A} : Distance minimale entre cation et anion

\mathcal{N} : nombre d'Avogadro

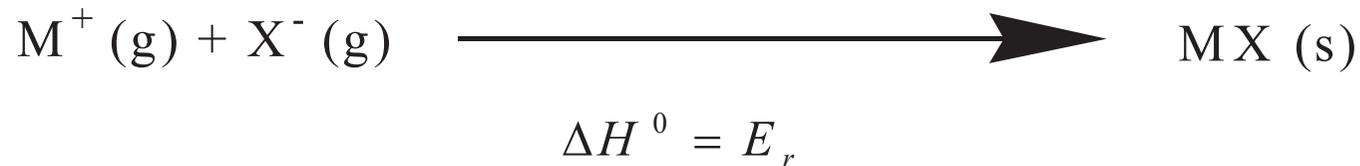
\mathcal{M} : Constante de Madelung, fonction de la structure uniquement.

n : indice de répulsion de Born

ρ : Coefficient dépendant de la nature du cristal.

L'énergie réticulaire d'un cristal ionique : détermination expérimentale

Cristal (ou sel) MX, enthalpie standard ΔH^0 de la réaction :

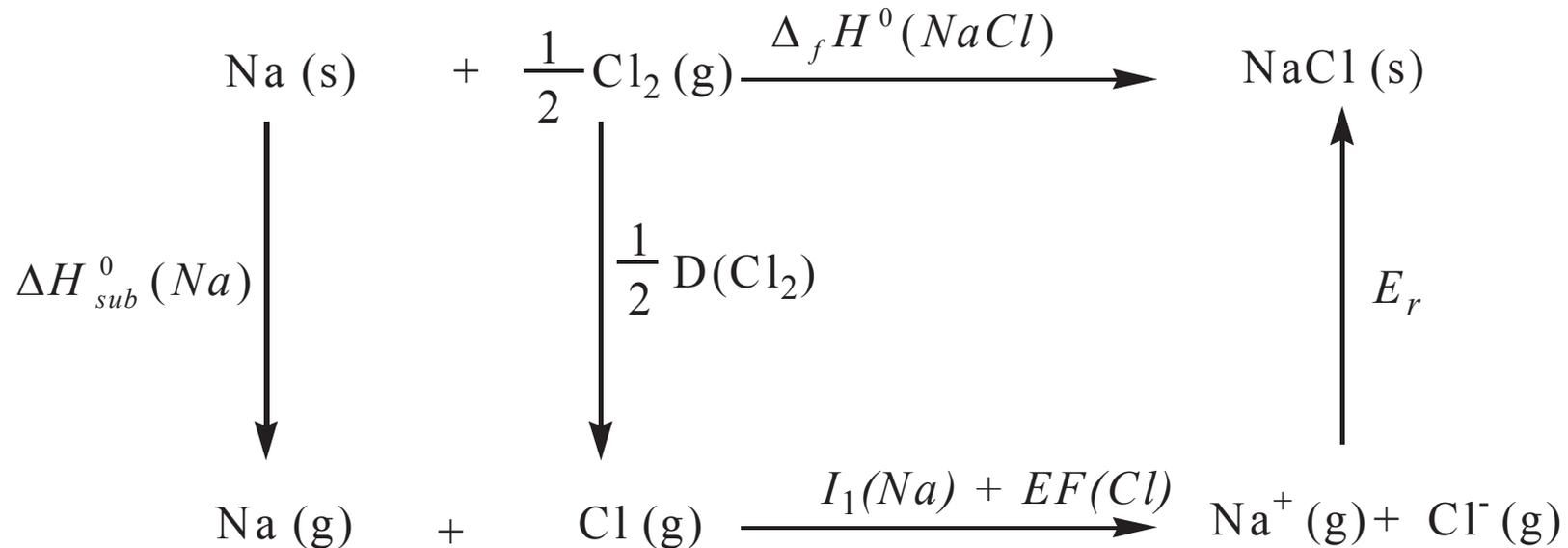


E_R peut être déterminée **indirectement** à partir d'autres formes d'énergie, pouvant être mesurées expérimentalement.

Cycle de Born-Haber par application de la loi de Hess (Voir le cours de thermodynamique).

E_r **très négative**, ce qui explique les températures de fusion très élevées des cristaux ioniques.

Exemple de NaCl



Cycle de Born-Haber de NaCl

$\Delta_f H^0(\text{NaCl})$: Enthalpie standard de formation de NaCl

$\Delta H_{sub}^0(\text{Na})$: Enthalpie de sublimation de Na ;

$D(\text{Cl}_2)$: Enthalpie de dissociation de Cl_2 ;

$I_1(\text{Na})$: Energie d'ionisation de Na ;

$EF(\text{Cl})$: Energie de fixation électronique (prise en valeur absolue) de Cl .

$$\Delta_f H^0(\text{NaCl}) = \Delta H_{sub}^0(\text{Na}) + \frac{1}{2} D(\text{Cl}_2) + I_1(\text{Na}) + EF(\text{Cl}) + E_r$$

$$E_r = \Delta_f H^0 (NaCl) - \Delta H_{sub}^0 (Na) - \frac{1}{2} D(Cl_2) - I_1 (Na) - EF (Cl)$$

Remarque : Le bilan du cycle s'établit en considérant que l'enthalpie est une *fonction d'état*.

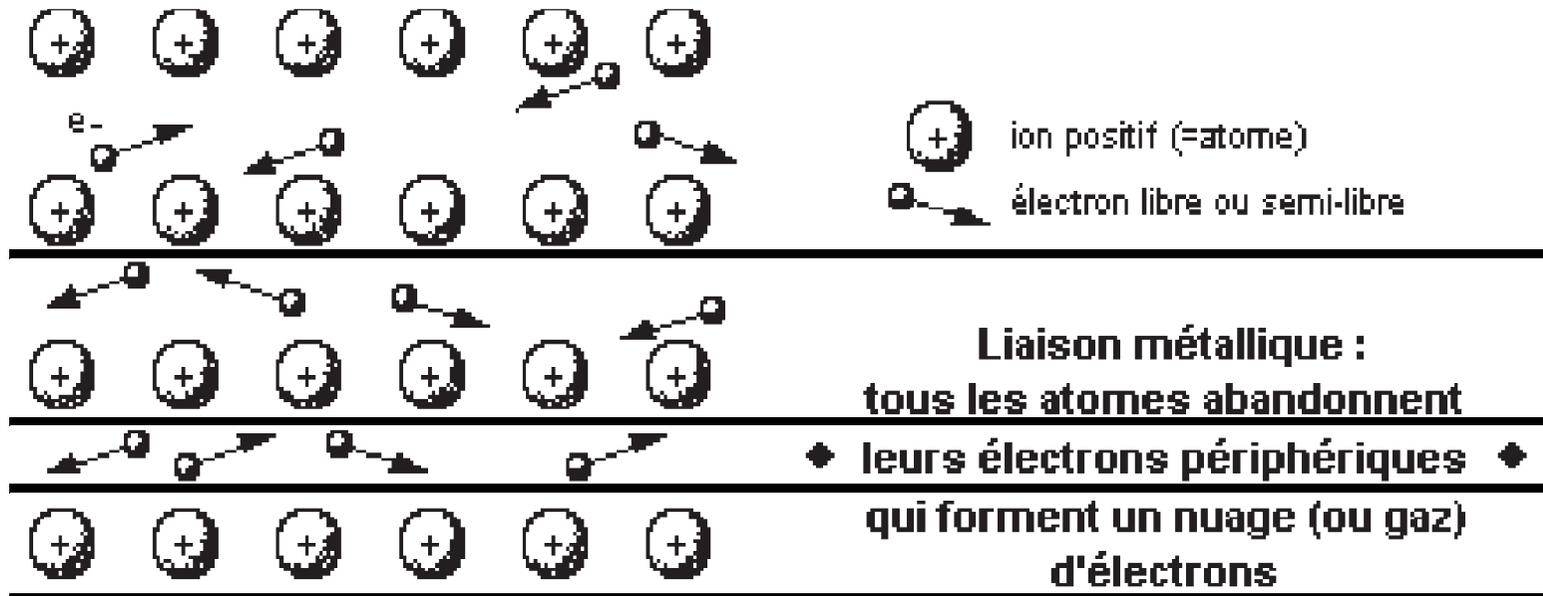
6.2 - La liaison métallique

Définition et caractéristiques

Dans les métaux, les orbitales de valence **sont insaturées** et les électrons de valence de l'ensemble du cristal peuvent passer très facilement d'une orbitale atomique à une OA voisine.

Ces électrons libres :

- **circulent donc dans l'ensemble du cristal**
- **assurent la liaison entre les atomes.**
- **sont responsables de la conductibilité électrique des métaux.**



Modèle de la liaison métallique

Propriétés des métaux

- Une **grande plasticité** (capacité de déformation avant rupture due à l'existence de dislocations)
- Une **capacité à acquérir une grande dureté** (résistance à la pénétration et à l'usure, notamment par des traitements thermomécaniques) ;

- Une **bonne tenue aux chocs** ;
- Une **bonne ductilité** (possibilité d'obtenir des fils) ;
- Une **bonne malléabilité** (obtention de feuilles par forgeage ou laminage) ;
- Des masses volumiques en général très **élevées** ;
- De très **grandes** conductivités électrique et thermique ;
- Une **faible** tenue à la corrosion en général (hormis pour les métaux dits inoxydables).

6.3 - Forces de Van der Waals

- Forces responsables de la cohésion des liquides et des solides,
- Forces d'attraction **intermoléculaires**.
- Sont de différentes natures.
- Nom générique de **forces de Van der Waals**.

Interactions entre dipôles permanents : Forces de Keesom

Entre molécules possédant un **moment dipolaire permanent** :

- Interactions électrostatiques importantes en raison de la présence de charges électriques localisées.
- Interactions entre dipôles permanents.
- Les molécules ont tendance à s'orienter les unes par rapport aux autres de façon à ce que leurs pôles respectifs s'attirent les uns les autres.

Pour vaincre ces attractions intermoléculaires :
il faut fournir une **énergie supplémentaire** et les corps de ce type auront des températures de changement d'état plus élevées pour des masses molaires du même ordre de grandeur.

Par exemple :

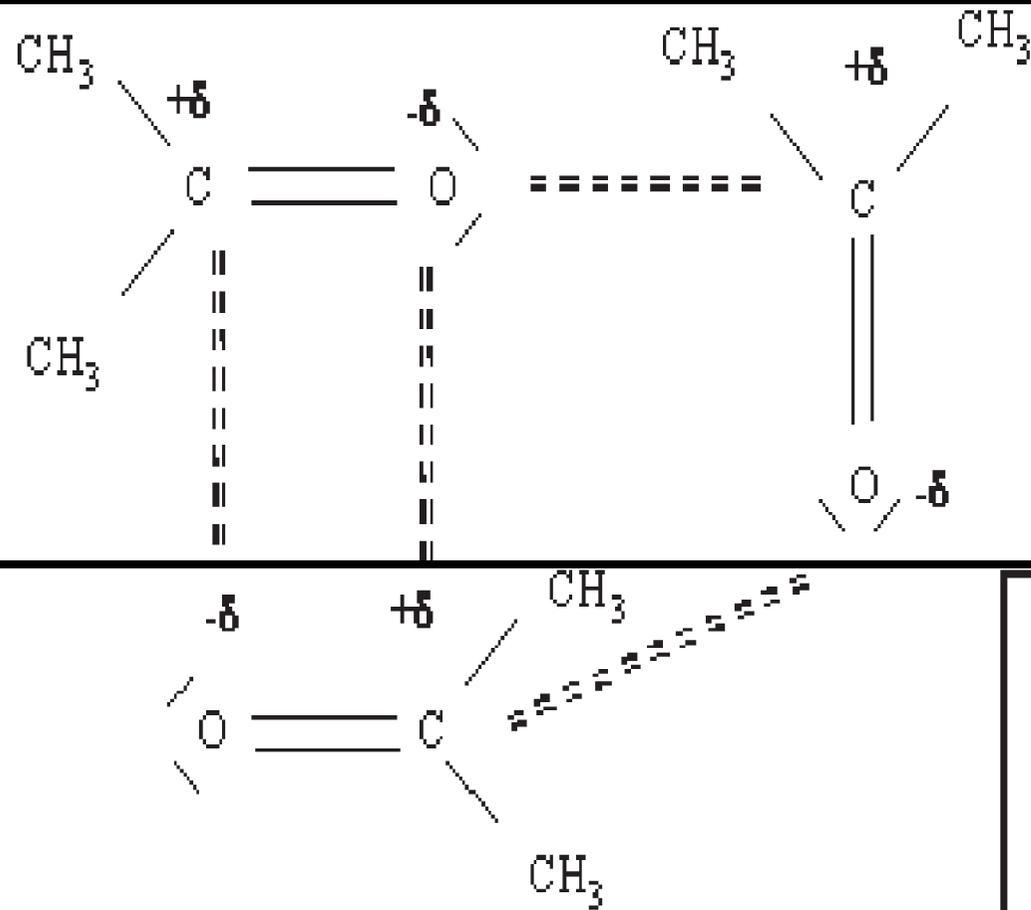
le butane (**CH₃ - CH₂ - CH₂ - CH₃**) et l'acétone (**CH₃-CO-CH₃**) ont des masses molaires identiques mais des points d'ébullition et de fusion très différents.

Butane : $T_f = - 138 \text{ °C}$ et $T_{eb} = - 0,5 \text{ °C}$;

Acétone : $T_f = - 95 \text{ °C}$ et $T_{eb} = + 56 \text{ °C}$

Explication :

L'acétone possède une liaison C=O fortement polarisée alors que le butane n'en possède pas, les électronégativités de C et H étant pratiquement identiques.



Schématisation des forces de Keesom dans l'acétone

Liaison Hydrogène Intermoléculaire (ou Liaison H ou Pont Hydrogène)

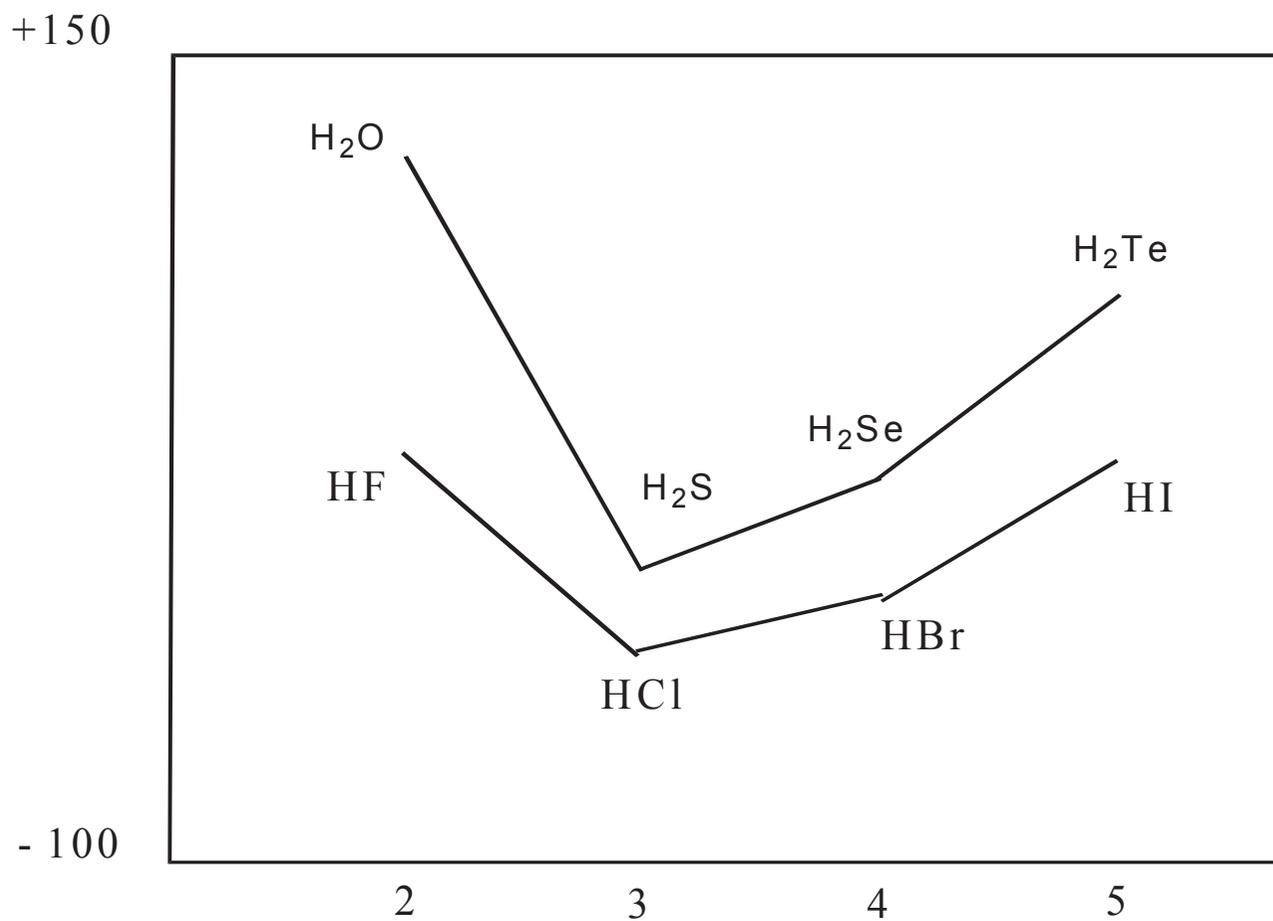
Dans les molécules comportant des **atomes d'hydrogène liés à des atomes très électronégatifs F, O et N essentiellement.**

Interactions se rapprochant des liaisons de covalence

Associations intermoléculaires qui subsistent à l'état gazeux.

L'existence de liaisons hydrogène entraîne des modifications importantes des propriétés moléculaires.

Un des aspects le plus spectaculaire étant la forte élévation des températures de changements



ERROR: undefined
OFFENDING COMMAND: image

STACK:

/ImageType
-dictionary-
-dictionary-