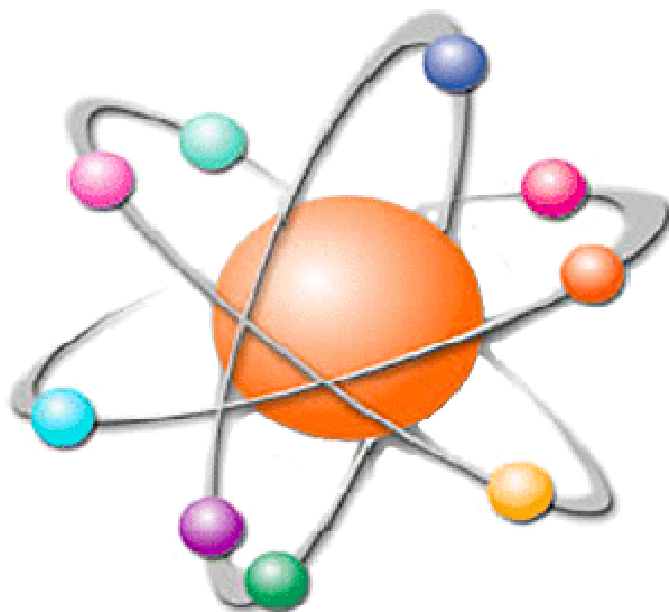


UNIVERSITE HASSAN II
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES MOHAMMEDIA
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Module :
STRUCTURE DE LA MATIERE

1ere Année MIP / BCG



Pr. EZZAHY Amine

Année Universitaire 2015-2016

AVANT PROPOS

Les disciplines scientifiques tels que la Physique, la Chimie, les Sciences de la Vie, de la Terre, de l'Univers, de l'Environnement reposent sur des modèles, des représentations de la matière.

Dans l'enseignement secondaire, les premières leçons de Chimie introduisent des notions d'atomistique, de liaisons et d'édifices entre les atomes.

Dans notre vie courante et dans nos premiers apprentissages scientifiques, nous disons de la matière qu'elle est solide, liquide, gazeuse, vapeur, fluide.

Nous savons "parfaitement" faire passer la matière d'un état à un autre : transformer un solide en liquide (exemple : faire fondre un glaçon), transformer un liquide en gaz (à moins que ce ne soit en vapeur ; exemple : faire bouillir de l'eau).

Jusqu'à présent dans ce cours, pour représenter la matière, nous avons utilisé notre sens commun et avons pu, sans trop de difficulté de compréhension, donner un contenu scientifique à des notions aussi tangibles que la pression ou bien la température.

Et pourtant,

- cette matière dont nous sommes constitués, qui nous environne, que nous transformons, que nous dégradons, que nous polluons et que nous régénérons en partie,
- cette matière dont les propriétés physiques sont diverses (énumérer les propriétés possibles ne pourrait que trop incomplet),
- cette matière dont une même entité chimique peut être, suivant les conditions de pression et de température, sous sa phase solide ou liquide ou gazeuse, voire coexister sous deux phases ou sous trois phases, dont deux entités chimiques peuvent entrer en réaction et former d'autres entités chimiques,
- cette matière que nous disons organique, minérale, vivante,

cette matière donc sommes-nous capables, dans l'état actuel de nos connaissances, d'en parler avec précision ?

En étudiant la structure de la matière, on peut mieux comprendre les interactions et les liaisons entre les différents atomes, molécules, substances pures et mélanges. Le modèle de l'atome a lui-même évolué au cours du temps pour aboutir aujourd'hui au modèle atomique simplifié. Outre ce mode de représentation de l'atome, on peut aussi utiliser d'autres notations, comme celle de Lewis, afin de voir les interactions entre les atomes.

Sommaire

Partie I : Thermodynamique chimique

CHAPITRE I : GENERALITES.....	5
CHAPITRE II : premier principe de la thermodynamique	9
I- NOTION d'ENERGIE INTERNE	9
II- ENONCE DU PREMIER PRINCIPE :.....	9
CHAPITRE III : application du premier principe de la thermodynamique	12
I- Application aux système gazeux	12
II- APPLICATION DU 1 ^{ER} PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.....	13
III- APPLICATION DU 1 ^{ER} PRINCIPE AUX REACTIONS CHIMIQUES.....	14
CHAPITRE IV : DEUXIEME ET TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	20
I- INTRODUCTION.....	20
II- ENONCE DU SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	21
III- APPLICATION DU DEUXIEME PRINCIPE	21
IV - TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ou principe de NERNST.....	23

Partie II : Structure de la Matière

CONSTITUANTS FONDAMENTAUX DE L' ATOME.....	27
I. Introduction.....	27
II. Constituant fondamentaux de l'atome	27
III. Identification des éléments.....	30
Atome DE BOHR	33
I- Dualité de la lumière et de la matière	33
MODELE QUANTIQUE DE L' ATOME	40
I. Bases de la théorie quantique - Dualité: Onde Vs Corpuscule	40
II. Equation de Schrödinger	43
I-3- Effet d'écran.....	52
I-4- Structure électronique des atomes.....	54
II-1. Classification de Mendeleïev (1869).....	57
LA LIAISON CHIMIQUE.....	63
II- Combinaison Lineaire des Orbitales Atomique (L.C.A.O).....	68
III- PREVISION DES CONFIGURATIONS SPATIALES DES MOLECULES.....	78

**PARTIE I : THERMODYNAMIQUE
CHIMIQUE**

CHAPITRE I : GENERALITES

I- INTRODUCTION :

La thermodynamique est une science basée sur trois principes déduits à partir d'un certain nombre de données expérimentales. Elle étudie les phénomènes d'échange d'énergie entre le système et l'extérieur.

En chimie la thermodynamique permet de déterminer l'énergie échangée lors d'une réaction chimique. Elle peut également prévoir si un ensemble de molécules de diverses substances, dans des conditions déterminées de pression, de température et de composition sera-t-il siège d'une réaction chimique ou restera-t-il dans l'état où il est ?

II- DEFINITION ET CONVENTION

1) SYSTEME

a) Définition

Lors de tout raisonnement thermodynamique on envisage le partage de l'espace en deux régions : le système et l'extérieur.

Le système noté S est défini comme étant une zone de l'espace qui fera l'objet d'une étude expérimentale. Le milieu extérieur est donc toute la région qui l'entoure.

b) Différents types de systèmes

En thermodynamique, on définit le système à partir de ses échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur. On distingue trois types de système :

- système ouvert : c'est un système qui échange de la matière et permet des transferts de travail et de chaleur.
- Système fermé : c'est un système qui échange de l'énergie avec le milieu extérieur mais n'échange pas de matière.
- Système isolé : son enveloppe empêche tout transfert de chaleur, de travail, de matière avec le milieu extérieur.

En ce qui nous concerne, nous nous intéressons au processus chimique et donc le système est composé d'un ensemble de molécules de diverses substances que l'on appelle mélange réactionnel.

2) CONVENTION DU SIGNE

Si on veut donner aux grandeurs (W , Q) une valeur numérique, il faut fixer une convention du signe. On opte pour une convention internationale dite « convention du banquier » elle consiste à noter positivement tout ce qui entre dans le système et négativement tout ce qui en sort.

3) VARIABLES D'ETAT – EQUATION D'ETAT

La description complète d'un système est appelé définition de l'état. Elle se fait par un certain nombre de grandeurs.

Définition : les variables d'état sont des grandeurs macroscopiques indépendantes qui servent à décrire l'état thermodynamique d'un système. Ces variables peuvent être intensives ou extensives.

- les variables intensives ne dépendent pas de la quantité de matière considérée. Elles s'appliquent à chaque point du système. (T,P....)

- les variables extensives dépendent de la quantité de matière considérée. Ce sont des variables additives.(masse, volume....)

Les grandeurs d'états ne sont pas indépendantes, elles sont reliées par une équation mathématique appelée équation d'état.

L'exemple le plus simple est celui de l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$

4) ETAT D'EQUILIBRE

Définition : un système est en équilibre thermodynamique lorsque les variables d'état qui le caractérisent ont des valeurs uniformes (les mêmes en tout point du système) et constantes (ne varient pas) dans le temps.

- Equilibre mécanique
- Equilibre thermique
- Equilibre chimique

5) TRANSFORMATION DU SYSTEME

Une transformation du système est le passage de ce système d'un état d'équilibre I vers un état d'équilibre II. Elle peut être réversible ou irréversible. En pratique, une transformation est généralement irréversible mais la notion de réversibilité est néanmoins fondamentale dans les raisonnements thermodynamique.

- On définit donc une transformation réversible, une transformation qui s'opère par une suite continue d'états d'équilibre entre un état I et un état II. Ceci signifie que le système est constamment en équilibre et qu'à tout instant on peut définir les variables d'états et équation d'état.

- On appelle transformation irréversible une transformation qui ne se fait pas par une succession d'état d'équilibre infiniment voisin. On ne sait alors décrire que l'état initial et l'état final mais pas les états intermédiaires.

On peut donner comme exemple de transformation :

- Isotherme : elle se fait à température constante.
- Isobare : elle se fait à pression constante.
- Isochore : elle se fait à volume constant.

- Transformation adiabatique : elle se fait sans échange de chaleur $Q = 0$
- Transformation cyclique : l'état initial = l'état final

6) FONCTION D'ETAT

Définition : on appelle fonction d'état F une grandeur physique qui dépend de l'état du système, la variation de cette fonction ΔF ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Elle ne dépend pas du chemin suivi. Si cette fonction dépend de plusieurs variables d'états sa différentielle est une différentielle totale exacte.

7) NOTION D'ENERGIE

Au cours d'une transformation, le système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur. Cette énergie se présente sous plusieurs formes

- Mécanique : sous l'action de la pression
- Thermique : sous l'action de la température
- Potentielle : sous l'action de l'attraction terrestre.
- Cinétique : qui est en lien avec la vitesse

La thermodynamique prend en compte toutes les formes d'énergie, mais elle étudie principalement deux formes d'énergie qui sont le travail W et la chaleur Q .

- La chaleur : est une énergie échangée lorsqu'il existe une différence de température entre le système et le milieu extérieur. La chaleur est une énergie elle est donc mesurée en joules
- Le travail : est une énergie échangée entre le système et l'extérieur par des moyens mécaniques. En mathématique, on définit le travail comme le produit d'une force par un déplacement :

$$W = F.r$$

Où F est une force constante appliquée dans la direction du déplacement r .

D'autre part, un déplacement infinitésimal dr dû à une force F externe induit une quantité infinitésimal de travail noté δW donc :

$$\delta W = F_{\text{ext}} dr$$

Comme exemple, on va étudier un système formé d'un cylindre indéformable contenant une quantité fixe de gaz. Ce cylindre est fermé par un piston de surface S qui peut se déplacer le long de l'axe x .

Le travail échangé lors du déplacement du piston d'une valeur de dx s'écrit :

$$\delta W = - F_{\text{ext}} dx$$

le signe $-$ est pour expliquer que le travail est fourni par le système au milieu extérieur.

Dans notre cas: $F_{\text{ext}} = P_{\text{ext}} \cdot S$; car $P = \frac{F}{S}$

Le travail s'écrit alors $\delta W = - F_{\text{ext}} dx = - P_{\text{ext}} \cdot S dx$

Or, $S dx = dV$; donc $\delta W = - P_{\text{ext}} \cdot S dx = - P_{\text{ext}} \cdot dV$

$$W = \int_1^2 -P_{\text{ext}} dV$$

8) DEFINITION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE

L'unité légale de la température est le Kelvin :

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$$

Soit un système thermodynamique isolé (adiabatique) contenant deux corps différents A de masse m_A et B de masse m_B ayant des températures différentes au départ T_A et T_B telle que $T_A > T_B$.

Au sein de ce système, il va se produire des échanges d'énergie thermique entre le corps A et le corps B jusqu'à ce que ces deux derniers soient à la même température qui est la température d'équilibre notée T_{eq} .

$$T_B < T_{\text{eq}} < T_A$$

Le corps chaud A va céder de la chaleur au corps froid B. le corps A donne $Q_A < 0$ et le corps B reçoit $Q_B > 0$.

A l'équilibre, $Q_A + Q_B = 0$

Par définition, à pression constante la chaleur s'écrit en fonction de la température :

$$Q = mC\Delta T$$

C : chaleur massique du corps ; m : masse du corps ; ΔT : variation de la température.

A l'équilibre :

❖ La quantité de chaleur cédée par A s'écrit : $Q_A = - m_A C_A (T_A - T_{\text{eq}}) < 0$

❖ La quantité de chaleur reçue par B s'écrit : $Q_B = m_B C_B (T_B - T_{\text{eq}}) > 0$

$Q_A + Q_B = 0$; donc $- m_A C_A (T_A - T_{\text{eq}}) + m_B C_B (T_B - T_{\text{eq}}) = 0$

$$T_{\text{eq}} = \frac{m_A C_A T_A + m_B C_B T_B}{m_A C_A + m_B C_B}$$

9) PRINCIPE ZERO DE LA THERMODYNAMIQUE

Deux corps en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre thermique entre eux.

CHAPITRE II : premier principe de la thermodynamique

I- NOTION D'ENERGIE INTERNE

1^{ER} POSTULAT :

L'énergie totale d'un système est une grandeur d'état extensive et conservatrice qui dépend de la position, du mouvement et de la nature propre du système.

- ❖ La position : elle est liée à l'énergie potentielle E_p .
- ❖ Le mouvement : il est lié à l'énergie cinétique de rotation, translation.
- ❖ La nature du système : elle est spécifique de la thermodynamique.

2^{EME} POSTULAT :

Il existe une grandeur d'état extensive, appelée énergie interne U caractéristique de l'état énergétique de la matière telle que :

Energie totale = Σ énergies potentielles + Σ énergies cinétiques + énergie interne

$$E_t = \Sigma E_p + \Sigma E_c + U$$

Remarque : le système fermé n'est soumis à aucun champ de force et il est immobile, donc l'énergie potentielle est constante et l'énergie cinétique est nulle. On en déduit que la variation de l'énergie totale est égale à celle de l'énergie interne.

$$\Delta E_t = \Delta U$$

II- ENONCE DU PREMIER PRINCIPE :

Signalons tout d'abord qu'un principe ne se démontre pas. C'est une affirmation confirmée par des faits expérimentaux. Donc, un principe est admis tant qu'il est vérifié par l'expérience.

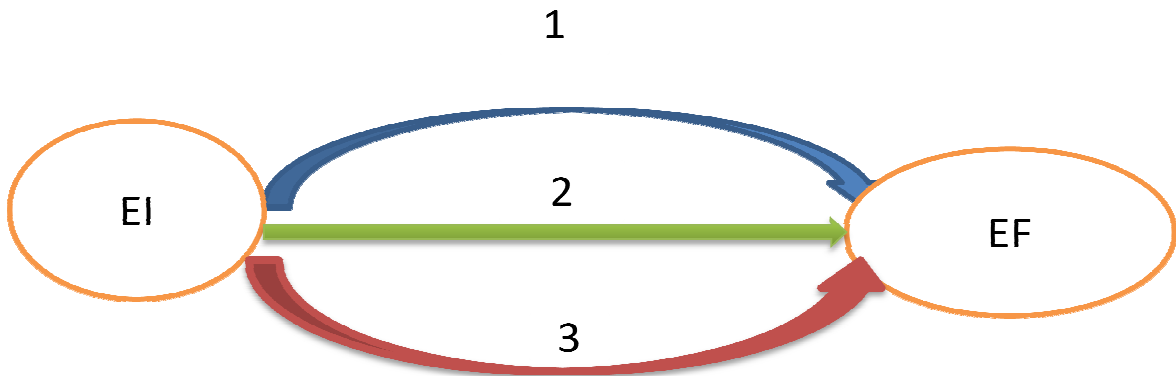
1) ENONCE : il existe une fonction d'état U appelée énergie interne dont la variation ΔU d'un système fermé passant d'un état I à un état II est égale à la somme algébrique de toutes les énergies échangées (chaleur Q et travail W) avec le milieu extérieur au cours de cette transformation.

Le principe s'écrit mathématiquement : $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$

2) EXPLOITATION DU 1ER PRINCIPE.

• Ce principe est appelée principe de conservation de l'énergie. en effet, pour un système isolé $W = 0$ et $Q = 0$, on a donc : $\Delta U = 0$

- L'énergie interne est une fonction d'état, sa variation : ΔU est indépendante du chemin parcouru entre l'état final et l'état initial.



Pour une transformation qui peut se faire suivant trois chemins indépendants, on peut écrire :

- Transformation 1 : $\Delta U = Q_1 + W_1$
- Transformation 2 : $\Delta U = Q_2 + W_2$
- Transformation 3 : $\Delta U = Q_3 + W_3$

U est une fonction d'état donc :

$$\Delta U = Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2 = Q_3 + W_3$$

Pour un système fermé, ΔU est constante quelque soit la transformation de l'état initial à l'état final.

- Pour une transformation cyclique, l'état initial est identique à l'état final.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

III- EXPRESSION DIFFERENTIELLE DE L ENERGIE INTERNE U

$$\Delta U = Q + W$$

La forme différentielle de l'énergie interne est :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

On écrit dU , car U est une fonction d'état et dU est une variation infinitésimale de U, dU est la différentielle de U énergie interne. Par contre, on utilise le symbole δ pour souligner le fait que δQ et δW sont des échanges infinitésimaux de chaleur et de travail, mais ne sont pas des variations de fonction d'état.

IV- UTILITE DU PREMIER PRINCIPE POUR LA CHIMIE

Les échanges de travail et de chaleur d'un système avec le milieu extérieur lors d'une transformation quelconque dépendent de la façon dont s'effectue cette dernière.

1) TRANSFORMATION REALISEE SANS VARIATION DE VOLUME : ISOCHORE.

$$V = \text{cte} ; dV = 0$$

$$dU = \delta Q + \delta W ; \text{or } \delta W = -P dV = 0$$

$$\text{Dans ce cas } dU = \delta Q \text{ et donc } \Delta U = Q_v$$

L'indice v rappelle que cette relation n'est valable que si le volume du système est maintenu constant.

Remarque : la chaleur dégagée ou absorbée par le système réactionnel, lors d'une transformation chimique réalisée à volume constant est égale à la variation d'énergie interne de ce système.

2) TRANSFORMATION REALISEE SANS MODIFICATION DE PRESSION : ISOBARE

$$P = \text{cte} ; \text{ donc on a } dP = 0$$

$$\text{On sait que } dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P dV$$

$$\Delta U = \int_I^{II} \delta Q - \int_I^{II} P dV \Rightarrow U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

On va introduire une nouvelle grandeur H liée à l'énergie interne U par la formule :

$$H = U + PV$$

H est appelée enthalpie.

L'enthalpie est également une fonction d'état, donc ΔH ne dépend pas du trajet suivi entre l'état initial I et l'état final II.

$$\text{On obtient alors : } \Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

L'indice p rappelle que ces relations ne sont valables que si la pression du système est maintenue constante.

Remarque : la chaleur dégagée ou absorbée par le système réactionnel, lors d'une transformation chimique réalisée à pression constante est égale à la variation d'enthalpie de ce système.

3) EQUATION DIFFERENTIELLE DE L'ENTHALPIE

$$dH = dU + d(PV) ; \text{ or } dU = \delta Q + \delta W ; \text{ d'où } dH = \delta Q + \delta W + PdV + VdP$$

Sachant que : $\delta W = -PdV$; on obtient alors :

$$dH = \delta Q + VdP$$

CHAPITRE III : application du premier principe de la thermodynamique

I- Application aux système gazeux

Un corps pur peut se trouver à l'état solide, liquide ou gaz. Les expressions de son énergie interne dépendent de son état physique.

1) CAS DE GAZ PARFAIT

Le gaz parfait, en toute rigueur n'existe pas. Il est constitué de particules qui n'ont aucune interaction les unes avec les autres. Cependant, lorsque la pression d'un gaz diminue, la distance moyenne entre les particules s'accroît et donc les interactions diminuent. Par conséquent, le gaz réel peut être considéré comme un gaz parfait.

2) 1ERE LOI DE JOULES

D'après plusieurs expériences, Joules a démontré que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température. Si la température est constante alors la variation de l'énergie interne est nulle. Donc, $U = U(T)$.

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0 ; \quad \frac{\partial U}{\partial P} = 0$$

d'où, pour une mole de Gaz Parfait :

$$\frac{dU}{dT} = C_v$$

On écrit donc : $dU = C_v dT$ avec :

C_v = capacité calorifique du corps à volume constant.

3) 2^{EME} LOI DE JOULES

Soit H enthalpie qui est fonction d'état. Elle dépend généralement de deux variables d'états (T et P).

On dit qu'un gaz parfait suit la 2^{ème} loi de Joules car son enthalpie ne dépend que de la température. $H = H(T)$

$$\frac{\partial H}{\partial V} = 0 \qquad \frac{\partial H}{\partial P} = 0$$

d'où, pour une mole de Gaz Parfait :

$$\frac{dH}{dT} = C_p$$

On écrit donc : $dH = C_p dT$ avec :

C_p = capacité calorifique du corps à pression constant.

4) RELATION ENTRE C_p ET C_v

On a la relation entre l'énergie interne et l'enthalpie :

$$H = U + PV \qquad \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

Pour un gaz parfait $PV = nRT$ donc $\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(nRT)}{dT}$

$C_p = C_v + nR$ relation de MAYER

5) REMARQUE :

Lorsque le corps considéré est un solide ou un liquide, la pression n'a que très peu d'influence sur l'énergie interne U et l'enthalpie H .

$$\frac{\partial U}{\partial V} \approx 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial H}{\partial P} \approx 0$$

$$\Delta H = \int_1^{\text{II}} C_p dT \quad \text{et} \quad \Delta U = \int_1^{\text{II}} C_v dT$$

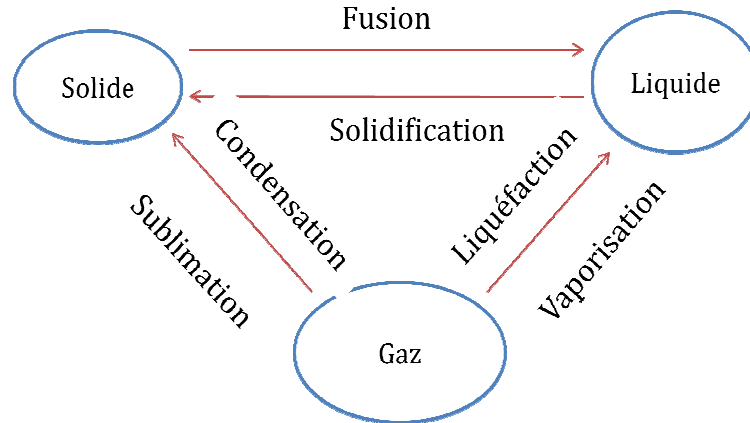
II- APPLICATION DU 1^{ER} PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

A des conditions de pression et de température données un corps peut exister dans un état physique bien déterminé.

Exemple : H_2O à 1atm se trouve :

- Solide à $T < 0^\circ\text{C}$
- Liquide à $0 < T < 100^\circ\text{C}$
- Gaz à $T > 100^\circ\text{C}$

On peut donc définir les transformations possibles de faire passer le système d'état à un autre. Ces changements de phase peuvent être résumés par le schéma suivant :



Au cours, d'un changement de phase ou changement d'état d'un corps pur, la température et la pression restent constantes mais par contre, il y a un échange sous forme de travail W et de chaleur.

La chaleur échangée au cours de cette transformation se produit à pression constante, on peut dire que cette chaleur est une enthalpie car $Q_p = \Delta H$.

$(Q_{p,T})$ est appelée chaleur latente.

ΔH_T : enthalpie de changement d'état .

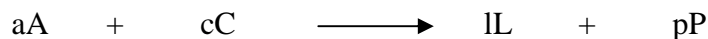
D'autre part : $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P(V_f - V_i)$

III- APPLICATION DU 1^{er} PRINCIPE AUX REACTIONS CHIMIQUES

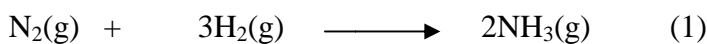
1) DEFINITION

Une réaction chimique est un processus au cours duquel des liaisons chimiques se rompent entre les atomes des molécules de réactifs et de nouvelles liaisons chimiques se constituent pour former des molécules de produits.

L'équation chimique traduit le fait que les réactifs réagissent les uns sur les autres dans des proportions bien précises : a moles de A réagissent sur c moles de C pour donner l moles de L et p moles de P .



Tous les coefficients a , c , l , et p peuvent être multipliés ou divisés par un même nombre, exemple :



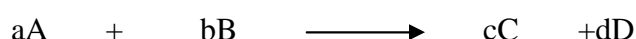
L'équation de la réaction reste valable mais l'aspect énergétique change, il faut reconsidérer la quantité de chaleur échangée : $\Delta H_1 = 2\Delta H_2$

Remarques :

- ❖ Lors de l'écriture de l'équation de bilan on doit s'assurer de la conservation de la charge et des atomes.
- ❖ Il est souhaitable de préciser l'état d'agrégation des espèces mises en jeu ;solide (s) ;liquide (l) et gaz (g).

2) AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE

La grandeur ξ appelée avancement de la réaction est définie pour une réaction :



$$\text{Par : } \xi = \frac{n(A) - n_0(A)}{-a} = \frac{n(B) - n_0(B)}{-b} = \frac{n(D) - n_0(D)}{d} = \frac{n(C) - n_0(C)}{c}$$

$$\text{En général : } \xi = \frac{n(i) - n_0(i)}{v_i} > 0$$

$n(i)$: nombre de mole du composé i à l'instant t .

$n_0(i)$: nombre de mole du composé i à l'instant initial.

v_i : coefficient stœchiométrique correspondant au composé i ;avec $v_i > 0$ si i est un produit et $v_i < 0$ si i est un réactif.

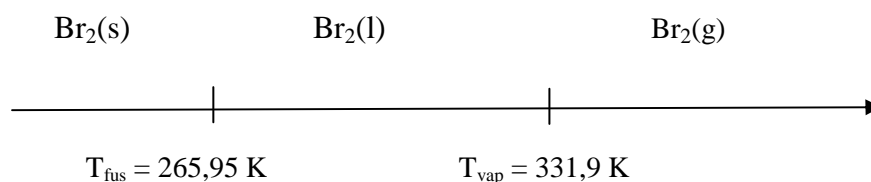
3) ETAT STANDARD D'UN CONSTITUANT PUR

a) Etat standard d'un gaz parfait

Il s'agit de l'état de cette substance pure sous la pression standard $P_0 = 1\text{atm} \approx 10^5 \text{ Pa}$ et dans un état hypothétique où elle aurait un comportement de gaz parfait

b) Phase condensée (liquide ou solide)

L'état standard correspond à l'état d'agrégation le plus stable du corps pur sous la pression standard P_0 et il faut préciser la température.



A 298 K, l'état standard de Br_2 est l'état liquide sous 1atm.

4) ENERGIE INTERNE, ENTHALPIE MOLAIRES STANDARD

A chaque corps simple (un seul type d'atome) ou composé, on associe une énergie interne molaire standard notée : $U_m^\circ(i)$ et une enthalpie standard molaire notée $H_m^\circ(i)$ exprimées en $J.mol^{-1}$.

Par convention : on attribue la valeur $0 J.mol^{-1}$ à l'enthalpie molaire standard d'un corps pur simple dans son état standard.

Exemple 1:

$$H_m^\circ(Br_2(l)) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$H_m^\circ(Br_2(g)) = 30,71 \text{ kJ.mol}^{-1} ; 1\text{atm.}$$

$$H_m^\circ(Br_2(aq)) = -0,92 \text{ kJ.mol}^{-1} ; 1\text{mol/Kg d'eau}$$

Exemple 2:

L'éthanol est liquide à 298 K mais il n'est pas un corps simple.

$$H_m^\circ(\text{eth}(l)) = -277,63 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5) ENERGIE INTERNE DE REACTION ET ENTHALPIE DE REACTION

Un système en réaction chimique possède une énergie interne U qui dépend de V , T et de ξ que l'on note : $U(V,T,\xi)$ et une enthalpie H qui dépend de P,T,ξ que l'on note : $H(P,T,\xi)$ telle que :

$$\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{VT} \text{ et } \Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{PT}$$

On définit une grandeur molaire de réaction (énergie interne ou enthalpie) qui est spécifique de la réaction. Elle correspond à une mole d'avancement.

6) LOI DE HESS

Puisque l'énergie interne et l'enthalpie sont des fonctions d'état il est possible de prévoir $\Delta_r U_m$ et $\Delta_r H_m$.

Exemple :



$\Delta_r U_m$ est la différence entre l'énergie interne du système dans l'état final ($2NH_3(g)$) et l'énergie interne du système dans l'état initial ($N_2(g) + 3H_2(g)$).

$$\Delta_r U_m = 2U_m(NH_3) - U_m(N_2) - 3U_m(H_2)$$

De même:

$$\Delta_r H_m = 2H_m(NH_3) - H_m(N_2) - 3H_m(H_2)$$

En general:

$$\Delta_r U_m = \sum v(i)U_m(i) \text{ et } \Delta_r H_m = \sum v(i)H_m(i)$$

Avec: $v(i) > 0$ pour les produits et $v(i) < 0$ pour les réactifs.

7) RELATION ENTRE $\Delta_r U_m$ et $\Delta_r H_m$

Par définition on a $H = U + PV$ donc $\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta_r(PV_m)$

Le volume molaire d'un liquide ou d'un solide étant très négligeable devant le volume molaire d'un gaz alors on a :

$\Delta_r(PV_m) \approx \Delta_r(PV_m)_g = \sum(v(i)P(i)V_m(i))_g$ avec $PV_m = RT$ on obtient alors :

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + RT \sum v(i)g \quad ;$$

Avec $v(i) > 0$ pour les produits et $v(i) < 0$ pour les réactifs.

8) EXEMPLES D'ENTHALPIE STANDARD

a) Enthalpie standard de formation

L'enthalpie standard de formation notée : $\Delta_f H^\circ$ est associée à l'équation de la réaction de formation d'une mole d'un corps pur composé à l'état standard à partir de ses éléments dans leur état standard. Son unité est kJ/mol

Exemple :

formation du benzène $C_6H_6(l)$.



On applique la loi de Hess :

$$\Delta_f H^\circ (C_6H_6)_l = H^\circ_m(C_6H_6)_l - 6H^\circ_m(C)_s - 3H^\circ_m(H_2)_g$$

En tenant compte de la convention précédente on a: $\Delta_f H^\circ (C_6H_6)_l = H^\circ_m(C_6H_6)_l$

On remarque donc que l'enthalpie de référence des corps composés est en fait égale à l'enthalpie de formation standard de ce corps à 298 K.

On applique cette donnée à la loi de Hess et on a :

$$\Delta_r H_m = \sum v(i)H_m(i) = \sum v(i)\Delta_f H(i) \quad ; \text{ avec } v(i) > 0 \text{ pour les produits et } v(i) < 0 \text{ pour les réactifs.}$$

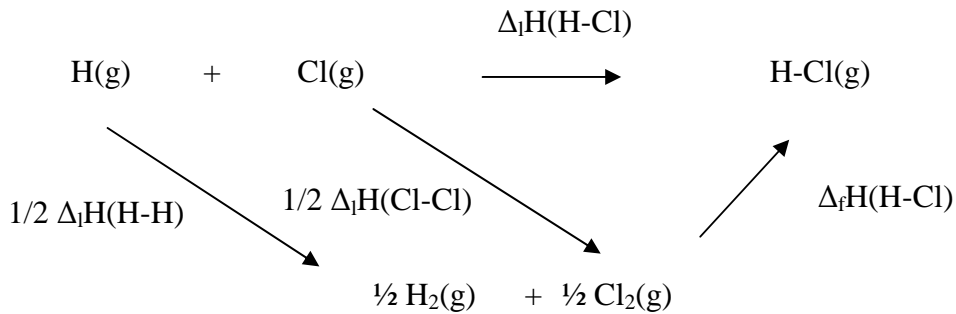
Les données de $\Delta_f H(i)$ des différents corps sont regroupées dans des tables thermodynamiques. On peut donc calculer $\Delta_r H_m$ à 298 K pour n'importe quelle réaction même si elle est difficile à réaliser.

b) Energie ou enthalpie de liaison

L'enthalpie de liaison est l'énergie libérée (<0) lors de la formation d'un produit gazeux à partir d'atomes pris également à l'état gazeux. Elle est notée : $\Delta_f H(A-B)$.



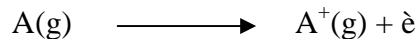
Exemple : calculer $\Delta_f H(H-Cl)$



$$\Delta_f H(H-Cl) = \frac{1}{2} \Delta_f H(H-H) + \frac{1}{2} \Delta_f H(Cl-Cl) + \Delta_f H(H-Cl)$$

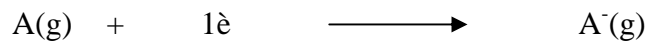
c) Enthalpie standard d'ionisation

C'est l'enthalpie standard de la réaction associée à l'ionisation d'atomes gazeux en ion positif gazeux. elle est notée : $\Delta_{ion} H^\circ(A)g$.



d) Enthalpie standard d'attachement électronique

C'est l'enthalpie standard correspondant à la réaction associée à l'addition d'un électron sur un atome gazeux pour former un ion négatif gazeux.



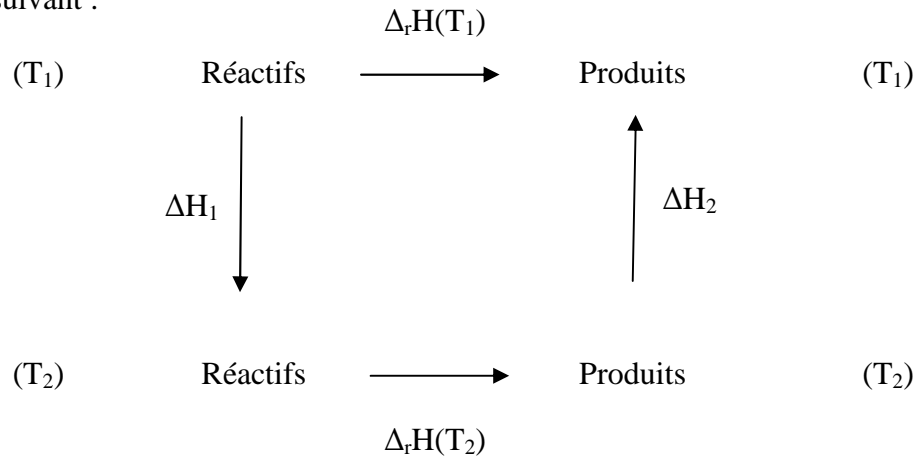
e) Enthalpie standard réticulaire

L'énergie réticulaire (ou énergie cristalline ou énergie de cohésion du cristal) d'un solide ionique est l'énergie interne standard de formation à 0K d'une mole de cristal solide à partir de ses ions pris à l'état gazeux. Elle est notée $\Delta_{ret} H^\circ$.



9) ENTHALPIE DE REACTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Soit le cycle suivant :



Pour un réactif qui passe de T_1 à T_2 à pression constante, on a :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Pour tous les réactifs, on a :

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{réactifs}) dT = \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu(i) C_p(i) dT$$

De même, pour tous les produits qui passent de T_2 à T_1 à pression constante, on a :

$$\Delta H_2 = \int_{T_2}^{T_1} C_p(\text{produits}) dT = \int_{T_2}^{T_1} \sum_j \nu(j) C_p(j) dT$$

D'autre part, ΔH ne dépend pas du chemin suivi, alors :

$$\Delta_r H(T_1) = \Delta H_1 + \Delta_r H(T_2) + \Delta H_2$$

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) - \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu(i) C_p(i) dT - \int_{T_2}^{T_1} \sum_j \nu(j) C_p(j) dT$$

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu(i) C_p(i) dT + \int_{T_1}^{T_2} \sum_j \nu(j) C_p(j) dT$$

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_j \nu(j) C_p(j) - \sum_i \nu(i) C_p(i) \right) dT$$

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p \, dT$$

Avec : $\Delta_r C_p = (\sum_j \nu(j) C_p(j) - \sum_i \nu(i) C_p(i))$

Le même raisonnement est valable pour la détermination de l'énergie interne en fonction de la température.

$$\Delta_r U(T_2) = \Delta_r U(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_v \, dT$$

Remarque : au cours de ce genre de cycle il faut s'assurer que l'état physique des réactifs et des produits ne change pas entre T_1 et T_2 . Si au contraire, à la température T entre T_1 et T_2 , il y a un changement de phase, il faut introduire dans le cycle la température de changement de phase des composés concernés et par conséquent, les enthalpies de changement de phase.

CHAPITRE IV : DEUXIEME ET TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I- INTRODUCTION

1) Présentation du problème

Le premier principe a parfaitement étudié les échanges d'énergie au cours des transformations physiques et chimiques. Cependant, le premier principe reste insuffisant pour prévoir l'évolution d'une transformation. En effet, il existe plusieurs expériences simples dont le résultat nous est évident mais le premier principe ne peut expliquer.

2) Nécessité de prévoir le sens de l'évolution d'un système

Si nous enfermons dans un récipient du carbone et du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone trois réponses peuvent être envisagées mais laquelle correspond à la réalité ?

- Rien ne se passe.
- $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$
- $2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$

Mais nous ne pouvons pas sans expérience répondre et c'est pourtant ce type de prévision que le chimiste souhaite pouvoir faire. Donc, il est nécessaire d'introduire une nouvelle grandeur qui nous permettra de prévoir le sens de l'évolution d'une transformation. Cette grandeur est appelée entropie et elle est notée : S .

II- ENONCE DU SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Il existe une fonction d'état appelée entropie noté S possédant les propriétés suivantes :

- 1) Un caractère extensif, si système Σ est divisé en deux sous systèmes Σ_1 et Σ_2 d'entropie respectives S , S_1 et S_2 alors $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ donc :

$$S = S_1 + S_2$$

- 2) Au cours de toute transformation infinitésimale la variation élémentaire d'entropie S est la somme de deux termes :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

$\delta_e S$: quantité élémentaire d'entropie dû au transfert de chaleur avec l'extérieur.

$\delta_i S$: quantité élémentaire d'entropie créée à l'intérieur du système.

Pour toute transformation élémentaire $\delta_i S \geq 0$.

Pour toute transformation élémentaire réversible, le système restant en équilibre alors $\delta_i S = 0$.

Pour toute transformation élémentaire irréversible $\delta_i S > 0$

- 3) Définition de l'entropie à partir du transfert de chaleur

Lors d'une transformation à la température T_e du milieu extérieur, la quantité élémentaire d'entropie s'écrit :

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T_e}; \quad \text{et en général on a : } dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_e}$$

- 4) Signification statistique

L'entropie d'un système mesure l'état de désordre de ce système. plus l'entropie du système augmente plus le désordre augmente. Ceci est vérifié par les corps purs, on trouve dans les tables par exemple :

$$S^\circ(\text{C}_5\text{H}_{12})_l = 348,4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ le pentane}$$

$$S^\circ(\text{C}_5\text{H}_{10})_l = 292,0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cyclopentane}$$

Cette différence est liée à la géométrie de la molécule. Le cyclopentane possède moins de degrés de liberté que le pentane.

III- APPLICATION DU DEUXIEME PRINCIPE

- 1) Transformation réversible isotherme de gaz parfait.

Par définition : $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ d'autre part pour un gaz parfait si la température est constante au cours de la transformation, on a : $dU = 0$ d'où $\delta Q + \delta W = 0$ alors $\delta Q_{rev} = -\delta W_{rev}$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = -\frac{\delta W_{rev}}{T} = \frac{PdV}{T} = \frac{nRdV}{V}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

2) Transformation d'un corps pur à Pression constante

Soit une mole d'un corps pur qui passe de T_1 à T_2 sans changement de phase et à pression constante.

Par définition : $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ d'autre part, à pression constante on a $\delta Q_{rev} = \Delta H = C_p dT$ d'où

$$dS = C_p \frac{dT}{T}$$

Pour n moles d'un gaz pur, on a :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,p} \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} n c_{p,p} \frac{dT}{T}$$

C_p : capacité calorifique molaire à pression constante.

3) Transformation d'un corps pur à volume constant

Soit une mole d'un corps pur qui passe de T_1 à T_2 sans changement de phase et à volume constant.

Par définition : $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ d'autre part, à pression constante on a $\delta Q_{rev} = \Delta U = C_v dT$ d'où

$$dS = C_v \frac{dT}{T}$$

Pour n moles d'un gaz pur, on a :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_{v,p} \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} n c_{v,p} \frac{dT}{T}$$

C_v : capacité calorifique molaire à volume constant

4) Changement d'état d'un corps pur

Un changement d'état physique d'un corps pur se produit à T et P fixe donc on a $Q_p = \Delta H$

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta_{\phi}H}{T}$$

$\Delta_{\phi}H$ enthalpie de changement de phase.

IV - TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ou principe de NERNST

Si nous envisageons une transformation réversible d'une mole à $P = \text{cte}$, on obtient alors la relation suivante : $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$

Pour les corps purs, il est nécessaire de fixer une origine d'entropie.

Enoncé : au voisinage du zéro absolu, pratiquement tous les composés sont cristallisés selon des structures régulières et uniformes dans lesquelles l'absence de désordre et d'agitation thermique suggère une entropie nulle.

« Au zéro absolu, 0K, tous les corps purs cristallisés ont une entropie nulle :

$$S_0(0K) = 0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{ »}$$

Les valeurs de l'entropie absolue des composés connus sont regroupées dans des tables thermodynamiques. L'intérêt de ces tables est le calcul a priori des variations d'entropie lors d'une réaction chimique.

Si une réaction chimique s'écrit :



La variation d'entropie est notée : $\Delta_r S$ et s'écrit :

$\Delta_r S = S(\text{produits}) - S(\text{réactifs}) = \sum v(i)S(i)$; avec $v(i) > 0$ pour les produits et $v(i) < 0$ pour les réactifs.

On peut également déterminer la variation d'entropie au cours d'une réaction en fonction de la température.

$$\Delta_r S(T_2) = \Delta_r S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r C_p = C_p(\text{produits}) - C_p(\text{réactifs}) = \sum v(i)C_p(i).$$

D) ENERGIE LIBRE F – ENTHALPIE LIBRE G

1) Critère d'évolution

D'après la définition différentielle de l'entropie, on a : $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} + \delta S_i$

Dans le premier cas : $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$

Dans le deuxième cas : $dS > \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}$

Donc, dans le cas général, on a donc : $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ se qui peut s'écrire : $\delta Q - TdS \leq 0$

Lorsque cette inégalité est respectée, le système évolue de façon spontanée naturelle sans aide extérieur. Si cette inégalité n'est pas respectée cela veut dire que le système n'évolue pas de façon spontanée, il faut une assistance extérieure. L'égalité traduit le critère d'équilibre.

2) Enthalpie libre G

On introduit la fonction d'état G par la relation : $G = H - TS$

$$dG = dH - TdS - SdT = d(U + PV) - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \delta Q + VdP - TdS - SdT$$

à T et P constantes, on écrit : $dG = \delta Q - TdS$

Si $dG < 0$, la transformation spontanée est possible

Si $dG > 0$, la transformation spontanée est impossible

Si $dG = 0$, la transformation spontanée est réversible

3) Expression différentielle de l'enthalpie libre G

D'après le paragraphe précédent on a montré que : $dG = \delta Q + VdP - TdS - SdT$

Dans le cas d'une transformation réversible $dS = \frac{\delta Q}{T}$; on a donc : $dG = VdP - SdT$

D'autre part G est une fonction d'état donc elle s'écrit :

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP \text{ alors : } \frac{\partial G}{\partial P} = V \text{ et } \frac{\partial G}{\partial T} = -S$$

4) Variation de l'enthalpie libre avec la température

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T} + G \frac{\partial^2 1}{\partial T^2} = \frac{1}{T} (-S) + \left(\frac{G}{T^2} \right) = \frac{-ST - G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

Relation de GIBBS HELMOTZ :

$$\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} = -\frac{H}{T^2}$$

5) Variation de l'enthalpie libre lors d'une réaction chimique

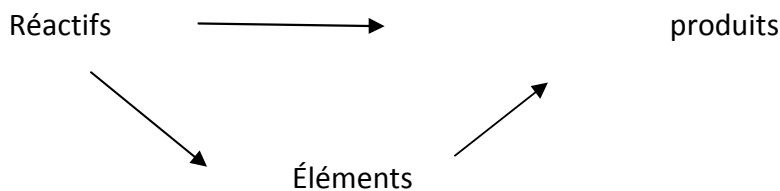
a) Enthalpie libre standard de formation

L'enthalpie libre standard de formation d'un corps pur à la température T notée : $\Delta_f G^\circ(i)$ est égale à la variation d'enthalpie libre lors de la réaction de formation de ce corps pur à l'état standard à partir de ses éléments pris à l'état standard.

Comme pour l'enthalpie, on a aussi : $\Delta_f G^\circ(\text{élément}) = 0$

b) Enthalpie libre standard de réaction

Soit la réaction chimique symbolisée par :



$\Delta_r G = \Delta_f G(\text{produits}) - \Delta_f G(\text{éléments})$; on peut donc généraliser :

$$\Delta_r G = \sum v(i) \Delta_f G(i)$$

Appliquons la relation de Gibbs Helmotz à une réaction chimique, on obtient:

$$\frac{\partial \frac{\Delta_r G}{T}}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$$

On effectue alors l'intégration entre deux températures T_1 et T_2 en considérant $\Delta_r H^\circ = \text{cte}$ dans cet intervalle de température ; le résultat donne :

$$\frac{\Delta_r G_{T_2}}{T_2} - \frac{\Delta_r G_{T_1}}{T_1} = \Delta_r H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

**PARTIE II : STRUCTURE
DE LA MATIERE**

CONSTITUANTS FONDAMENTAUX DE L'ATOME

I. Introduction

Le monde qui nous entoure est constitué de matière. Cette matière se trouve sous trois différents **états solide, liquide et gaz**. Chaque composé (corps) est caractérisé par ses propriétés physico-chimiques. L'interprétation de ces propriétés exige la connaissance de la structure de ces composés à l'échelle microscopique (atomique).

La molécule constitue la plus petite quantité de corps pur possédant les propriétés de ce corps; elle est formée d'un assemblage d'atomes. (112 atomes ou éléments ont été découverts)

A priori l'atome peut être définie comme étant la plus petite particule indivisible de la matière.

Dans la nature les molécules se trouvent sous forme :

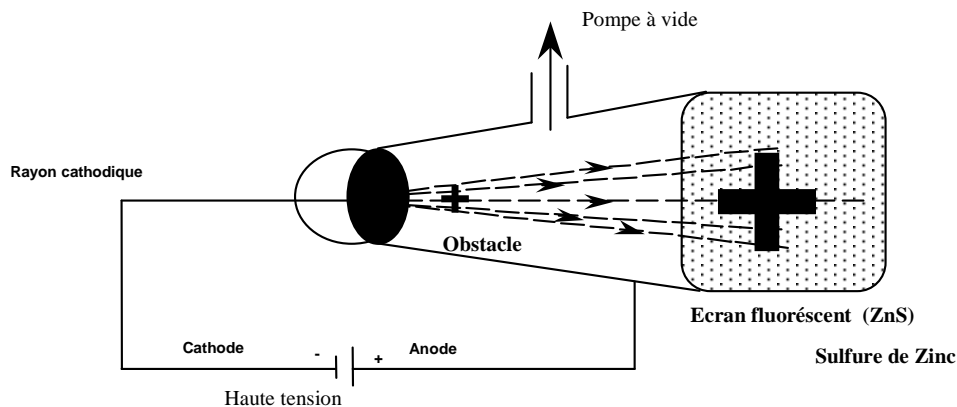
- monoatomique (hélium (He), Néon (Ne), Krypton (Kr), Xénon (Xe)...).
- diatomique homonucléaire (H_2 , O_2 , Cl_2 ...) ou hétéronucléaire (CO, NO, HCl...)
- Polyatomique (H_2SO_4 , NaOH, H_2O ...).

II. Constituant fondamentaux de l'atome

La plus petite particule de la matière qui est l'atome est formé de plusieurs particules subatomiques (électron, proton et neutron). Ces derniers ont été mis en évidence expérimentalement comme suit :

i/ *Expression de Williams Crooke*

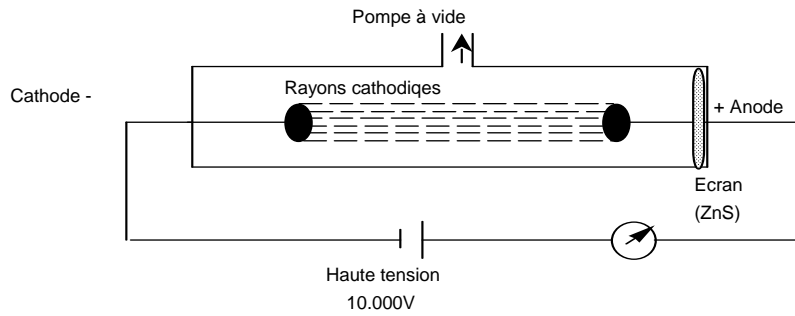
On place un objet sous forme de croix sur le chemin des rayons cathodiques et l'ombre de la croix apparaît sur l'écran.



Le rayon cathodique se propage en ligne droite comme le montre l'expérience du tube de W.C.

L'apparition des rayons cathodiques est associée au passage du courant électrique.

ii/ Tube à décharge électrique



Quand on réduit la pression à quelques mmHg, le gaz devient conducteur : il y a un passage de courant et le gaz devient lumineux dans le tube.

Les résultats précédents sont identiques indépendamment du gaz résiduel qui se trouve dans le tube à décharge. Ces particules sont donc les mêmes pour tous les éléments; on les appelle des électrons. Chaque électron a une charge négative désignée par (e) appelée charge élémentaire. (e) est la plus petite quantité de charge électrique que l'on puisse mesurer.

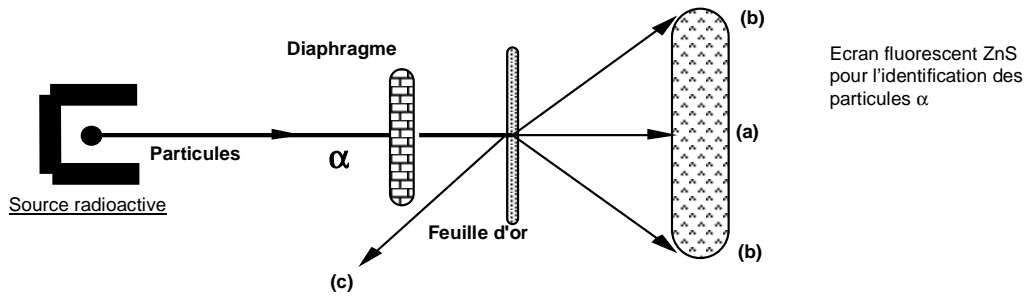
$$e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} \quad : \quad \text{Charge de l'électron}$$

$$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{kg} \quad : \quad \text{masse de l'électron}$$

a) Constituants du noyau (proton - neutron) Expérience de Rutherford (1909-1910)

Cette expérience consiste à bombarder une mince feuille d'or ($e = 0,4 \mu\text{m}$) par des particules α émises par une source radioactive.

Les particules α sont des noyaux d'Hélium ionisés 2 fois : He^{2+} .



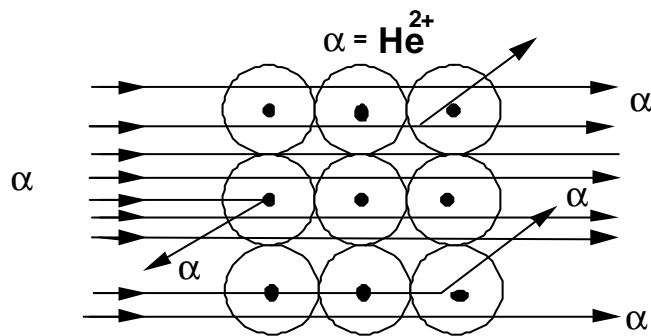
- a) Particules α non déviées par les atomes d'or.
- b) Particules α légèrement déviées.
- c) Particules α rétrodiffusées.

* On constate que 99,9% du faisceau est transmis sans déviation, la feuille d'or est donc transparente au faisceau des particules α (la matière est constituée essentiellement de vide).

* La fraction minimale restante est déviée d'un angle ϕ . Seulement une particule sur 20000 est rétrodiffusée (déviation de 180°).

Rutherford suppose que l'atome est un espace presque vide (la plupart des particules α traversent la feuille d'or sans être déviées (**Fig. suivante**)).

En fait, cet espace atomique est occupé par des électrons, de masse très faible, qu'ils ne peuvent provoquer la déviation des particules α .



b) Conclusion

La matière est formée d'unité élémentaire appelée **atome** ; chaque atome est constitué d'un noyau chargé positivement et dans lequel est concentrée toute la masse, et d'électrons chargé négativement et de masse très faible. L'atome étant neutre.

Le noyau est formé de nucléons qui sont Z protons et N neutrons (neutre), la charge du noyau est celle de ses protons.

Particules	charge (coulomb)	masse en Kg
Electron	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	$9,1 \cdot 10^{-31}$
Proton	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$1,67 \cdot 10^{-27}$ $\approx 1836 \cdot m_e$
Neutron	0	$1,67 \cdot 10^{-27}$

III. Identification des éléments

a) Numéro atomique Z

Ce nombre Z représente le nombre de charges positives du noyau (protons). Z, qui représente aussi le nombre d'électrons contenu dans l'atome, est un paramètre plus important que la masse atomique. En effet les propriétés chimiques d'un élément ne dépendent que du nombre d'électrons et surtout des électrons externes. Z constitue donc une caractéristique fondamentale de l'atome appelé **numéro atomique** ou **nombre de charge** de l'atome.

b) Nombre de masse A

L'atome se compose d'un noyau et de Z électrons. Le noyau, lui même, est constitué de Z protons et de N neutrons. On appelle **nombre de masse A** tel que :

$$A = Z + N$$

A et Z permettent de décrire un élément X, représenté par : ${}^A_Z X$

A chaque élément chimique, on a associé un **symbole**. Il s'écrit toujours avec une majuscule, éventuellement suivie d'une minuscule. Exemple : C, S, Cl, Ca.

Exemple : ${}^{35}_{17} Cl$ (chlore) ; ${}^{16}_8 O$ (oxygène) ; ${}^1_1 H$ (hydrogène)

L'atome de chlore contient A = 35 éléments soit : (Z = 17 protons et N = 18 neutrons).

${}^{12}_6 C$: A = Z + N = 6 + 6 = 12 soit (Z = 6 protons et N = 6 neutrons)

c) Isotopes

Pour un même nombre de protons Z, on peut avoir plusieurs noyaux qui diffèrent par le nombre des neutrons. Ces atomes, de même numéro atomique Z, donc **de même nombre d'électrons**, mais de nombre de masse différent, sont appelés **Isotopes**.

Exemple :

1) L'hydrogène présente 3 isotopes : le protinium ${}^1_1\text{H}$, le deutérium ${}^2_1\text{H}$ et le tritium ${}^3_1\text{H}$. Ces types d'atome d'hydrogène possèdent un **électron** et un **proton**. Ils ont les **mêmes** propriétés chimiques. Leur nombre de neutron est respectivement 0, 1 et 2.

- 2) ${}^{16}_8\text{O}$ (**8 protons** et 8 neutrons) et **8 électrons**
 ${}^{17}_8\text{O}$ (**8 protons** et 9 neutrons) et **8 électrons**
 ${}^{18}_8\text{O}$ (**8 protons** et 10 neutrons) et **8 électrons**

La masse d'un élément est la moyenne de la masse de ses isotopes.

Exemple (1):

Dans la nature le Chlore (Cl) se trouve sous forme de ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ et ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ avec une abondance relative respectivement de 25% et 75%.

Sa masse moyenne est:

$$m_{\text{Cl}} = \frac{75 \cdot m_{17}^{35}\text{Cl} + 25 \cdot m_{17}^{37}\text{Cl}}{100}$$

ou d'une manière générale : $m_{\text{X}} = \frac{\sum P_i m_i}{100}$

avec (Pi) et (mi) sont respectivement l'abondance relative et la masse de l'isotope (i).

Exemple (2) : ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$ et ${}^{14}_6\text{C}$ (radioactif) de masses atomiques relatives 12,00 et 13,0034 g et dont l'abondance relative respective est de 98,89% et 1,11 % (${}^{14}_6\text{C}$ existe sous forme de trace).

$$M_{\text{C}} = \frac{98,89 \times 12,00 + 1,11 \times 13,0034}{100} = 12,0111 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d) Masse atomique ; masse moléculaire ; Notion de mole ; nombre d'Avogadro

*** masse atomique**

Soit un atome ${}^A_Z\text{X}$, la masse atomique d'un élément X est la somme des masses de ses constituants (Z Protons, N Neutrons et Z Electrons) soit :

$$m_X = Z.m_p + N.m_N + Z.m_e \cong Z.m_p + N.m_N = (Z \times 1,67 + N \times 1,67) \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

La masse des électrons étant considérée comme négligeable.

$$m_X \cong (Z \times 1,67 + N \times 1,67) \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

*** La constante d'Avogadro : $N = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$.**

La masse des atomes étant très faible ($\cong 10^{-23} \text{ g}$), on préfère raisonner, non pas sur un seul atome, mais sur une quantité de matière macroscopique : **la mole**.

*** La mole :**

La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12g de carbone 12.

N (cste d'Avogadro) représente donc le nombre d'atome de carbone qu'il y a dans une mole de carbone 12 soit :

$$N = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$$

*** L'unité de masse atomique (u.m.a)**

Par convention, la masse d'un atome du ${}^{12}_6\text{C}$, pris comme référence, est fixée à $(12/N)\text{g}$; avec une masse molaire de ${}^{12}_6\text{C} = 12,000 \text{ g/mole}$

En effet on définit **l'u.m.a.** comme étant la **douzième** partie de la masse de l'atome de ${}^{12}_6\text{C}$,

$$\text{Soit : } 1 \text{ u.m.a.} = 1/12 \text{ masse d'un atome } {}^{12}_6\text{C} = \frac{1}{12} \cdot \frac{12}{N} = \frac{1}{N} \text{ g}$$

$$1 \text{ u.m.a.} = \frac{1}{N} \text{ g} = 1,66043 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Exemple : masse des nucléons en u.m.a.

Les masses du proton (m_p) et du neutron (m_N) sont comme suit : $m_p = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g}$,
 $m_N = 1,675 \cdot 10^{-24} \cong 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ **$m_p \cong 1 \text{ u.m.a.}$; $m_N \cong 1 \text{ u.m.a.}$**

Atome DE BOHR

I- Dualité de la lumière et de la matière : Aspect du rayonnement

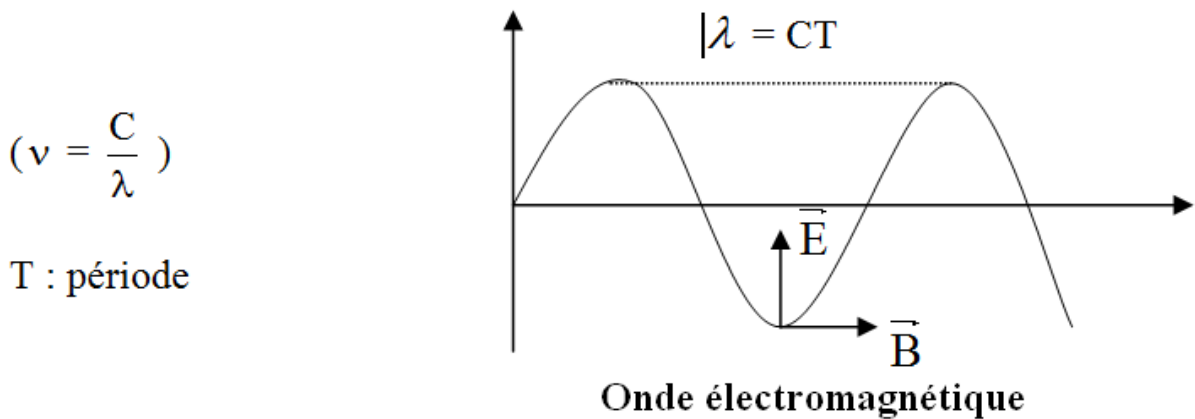
Deux modèles représentatifs d'une radiation électromagnétique :

- Le modèle ondulatoire
- Le modèle corpusculaire.
-

a) Nature ondulatoire de la lumière

De nombreux phénomènes d'optiques, à l'échelle microscopique, s'expliquent en considérant la lumière comme un mouvement vibratoire se propageant dans le vide ou dans un milieu quelconque

Une onde électromagnétique qui est constituée de deux champs ; électrique \vec{E} et magnétique \vec{B} tel que $\vec{E} \perp \vec{B}$ se propage dans le vide avec une vitesse de la lumière (Célérité ou $C = 3.10^8$ m/s). Cette onde est caractérisée par sa longueur d'onde λ ou sa fréquence ν .



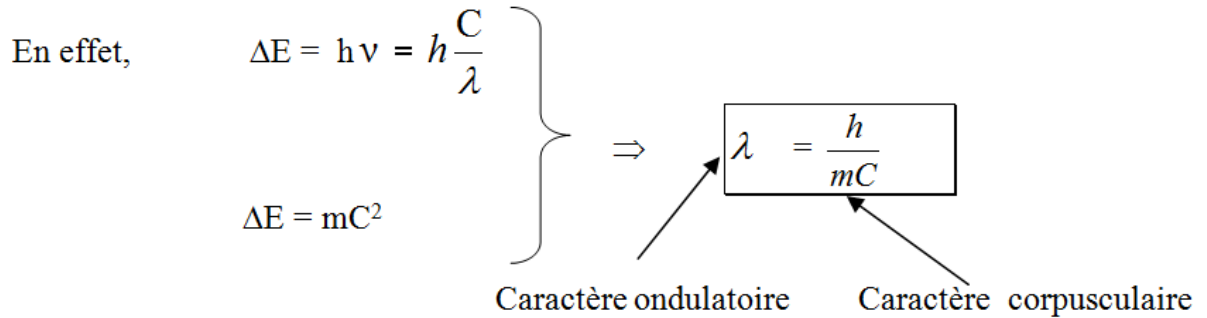
Exemple : La lumière jaune par exemple ($\lambda = 5,8.10^{-7}$ m) peut être représentée aussi par un **faisceau** de **photons**, tel que chaque photon a une énergie ΔE avec:

$$\Delta E = h \nu = h \frac{C}{\lambda}$$

b) Nature corpusculaire de la lumière

Le caractère ondulatoire de la lumière n'exclut pas le caractère corpusculaire, qui considère la lumière comme étant formée d'un écoulement de particules ou de corpuscules.

Ainsi la théorie de la mécanique quantique confirme le double aspect ondulatoire et corpusculaire de la matière et du rayonnement.



II- Modèle planétaire de Rutherford

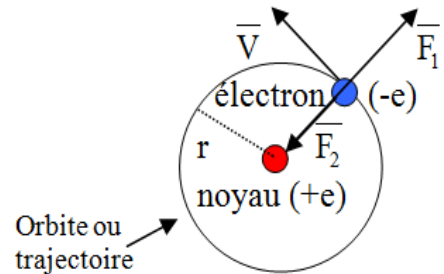
Par ses expériences de rétrodiffusion des particules α , Rutherford a montré que l'atome est constitué d'un noyau chargé positivement, autour duquel gravite des électrons à l'image du mouvement de la terre autour du soleil. Un modèle inspiré donc des lois de la gravitation universelle est appliqué à l'atome d'hydrogène (1 proton et 1 électron) où l'électron est animé d'un mouvement circulaire autour du noyau, supposé fixe.

- Force centrifuge due à la force de rotation

de l'électron : $\vec{F}_1 = \frac{m_e v^2}{r}$

- Force d'attraction électrostatique due à la différence de charge noyau-électron :

$$\vec{F}_2 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$



H : atome d'hydrogène

v : vitesse de l'électron.

r : rayon de la sphère.

$$\sum \vec{F}_i = 0 : \text{le système est stable} \Rightarrow \vec{F}_1 = \frac{m_e v^2}{r} = \vec{F}_2 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

d'où

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

L'électron en mouvement autour de son noyau a l'énergie totale égale à la somme de son énergie cinétique E_c , et son énergie potentielle E_p .

$$E_T = E_c + E_p = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{or} \quad mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\Rightarrow E_T = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_T = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Conclusion :

- * L'énergie totale est négative et fonction continue de rayon r.
- * Dans un champ électromagnétique l'électron doit rayonner, donc perdre de l'énergie et le rayon de la trajectoire r diminue dans le temps ; l'électron heurterait le noyau. Ceci est en contradiction avec la réalité : l'atome d'hydrogène est stable.

III- Modèle de l'atome de Bohr (prix Nobel en 1922)

En 1913, Bohr a proposé un nouveau modèle qui repose sur des lois autres que celles de la mécanique classique. Il considère que l'électron gravite autour du noyau sur des orbites circulaires, mais il a introduit deux postulats :

a- Le premier postulat de Bohr

Le premier postulat fixe le rayon des orbites permises c'est à dire quantification du moment cinétique orbitale : seuls sont permises ou occupées les orbites ou trajectoires dont le moment cinétique est quantifié c.à.d. égale a

un multiple entier d'une quantité $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$$mvr = n\hbar = n \frac{h}{2\pi} \quad ; \quad h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s (constante de Planck)}$$

Or $mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ et $m^2 v^2 r^2 = n^2 \hbar^2 \Rightarrow mv^2 = n^2 \frac{h^2}{mr^2}$; m : masse de l'électron

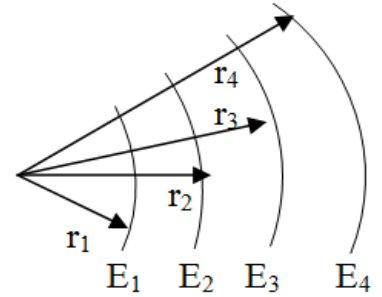
Donc $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = n^2 \frac{\hbar^2}{mr^2} = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 mr^2} \Rightarrow$ $r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2$; $n \in$

\mathbb{N}^*

Le rayon r est un multiple entier de $\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$

* Le rayon r est donc quantifié $r_n = kn^2$ avec $(n = 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; \dots)$

$r_1 = 5.29 \cdot 10^{-11} \text{m} = 0,53 \text{\AA} = a_0$: rayon de la première orbite appelée rayon de Bohr.
 $r_1 = K$; $r_2 = 4K = 4.r_1 = 2.116 \text{\AA}$; $r_3 = 9.r_1 = 4.761 \text{\AA}$;
 $r_4 = 16.r_1 \dots$



* L'énergie est également quantifiée.
 En effet,

$$E_T = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad \text{or} \quad r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2 \Rightarrow E_T = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = k' \frac{1}{n^2}$$

L'énergie totale varie d'une façon discontinue; elle est quantifiée :

Avec $E_1 = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = K' = -21,78 \cdot 10^{-19} \text{J} = -13,6 \text{eV}$; (1eV = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}$)

$$E_2 = \frac{k'}{4} = -3,4 \text{eV} ; \quad E_3 = \frac{k'}{9} = -1,51 \text{eV} ; \quad E_4 = \frac{k'}{16}$$

$E_1 = -13,6 \text{eV}$; est l'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental (n = 1)

Le nombre n est appelé nombre quantique principal.

b- Le deuxième postulat de Bohr : Orbites stationnaires

L'électron ne gravite autour du noyau que sur des orbites privilégiées appelées orbites stationnaires. Lorsque l'électron se trouve sur cette orbite stationnaire, son énergie reste constante ; il ne doit ni émettre ni absorber de rayonnement.

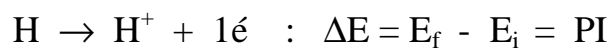
A chaque orbite correspond une énergie ; l'état le plus stable de l'atome d'hydrogène correspond à celui pour lequel l'énergie de l'électron est la plus basse.

- Pour $n = 1$: état fondamental $\Rightarrow E_1 = -13,6 \text{eV}$

- Pour $n \rightarrow \infty$ on dit que l'électron est arraché de l'atome et envoyé à l'infini

$$E_\infty \rightarrow 0 \text{eV}.$$

Ionisation de l'atome d'hydrogène :



$$\Delta E = 0 - (-13,6) = +13,6 \text{eV} = \text{PI}.$$

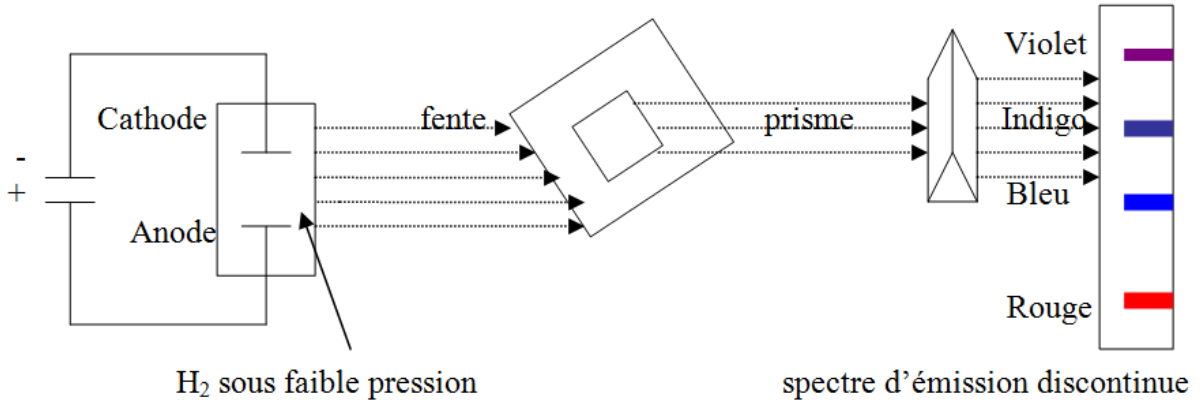
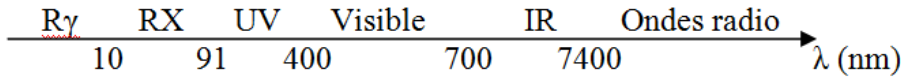
PI est le potentiel d'ionisation ; c'est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron à un atome donné, pris dans son état fondamental.

IV- Spectre d'émission atomique de l'atome d'hydrogène

Les rayons lumineux sont caractérisés par la propagation d'une onde électromagnétique à la vitesse de la lumière ($C=3 \cdot 10^8$ m/s). Cette onde est caractérisée par sa longueur d'onde λ ou par son nombre d'onde σ .

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

Le spectre de l'ensemble des radiations est :



La haute tension permet de bombarder les molécules de H_2 avec des électrons émis par la cathode (rayonnement cathodique) et des atomes d'hydrogène sont produits. Certains de ces atomes émettent de la lumière analysée avec un prisme. Sur un écran on observe un spectre discontinu de raies. Les raies sont représentées par le nombre d'onde σ tel que :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

La série située dans le visible est appelée série de Balmer.

Balmer a établi une formule empirique simple qui permet de calculer le nombre d'onde de chacune de ces raies

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^*$$

R_H : Constante expérimentale, dite **constante de Rydberg** relative à l'atome d'hydrogène.

$$R_H = 1,0967758 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

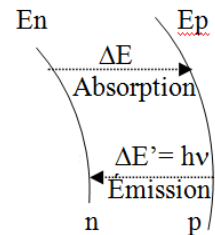
Ritz a généralisé la relation de Balmer à toutes les séries de l'atome d'hydrogène soit :

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

Les différentes séries de raies sont rassemblées dans tableau suivant :

Série	n	p	Domaine spectral
Lyman	1	2 ; 3 ; 4....	Ultra violet (UV)
Balmer	2	3 ; 4 ; 5....	Visible
Paschen	3	4 ; 5 ; 6....	Infra rouge (IR)
Brackett	4	5 ; 6 ; 7....	Infra rouge (IR)
Pfund	5	6 ; 6 ; 8....	Infra rouge (IR)
Humphreys	6	7 ; 8 ; 9....	Infra rouge (IR)

Pour interpréter ce spectre, Bohr suppose qu'à chaque raie correspond une transition d'électron ou passage de l'électron d'un niveau à un autre selon le schéma suivant :



- * Transition n vers p l'atome absorbe l'énergie: $\Delta E = E_p - E_n$
- * Transition p vers n l'atome émet une radiation électromagnétique

Tel que : $\Delta E' = - \Delta E = E_n - E_p = h\nu$

Avec $E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$ et $E_p = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{p^2}$

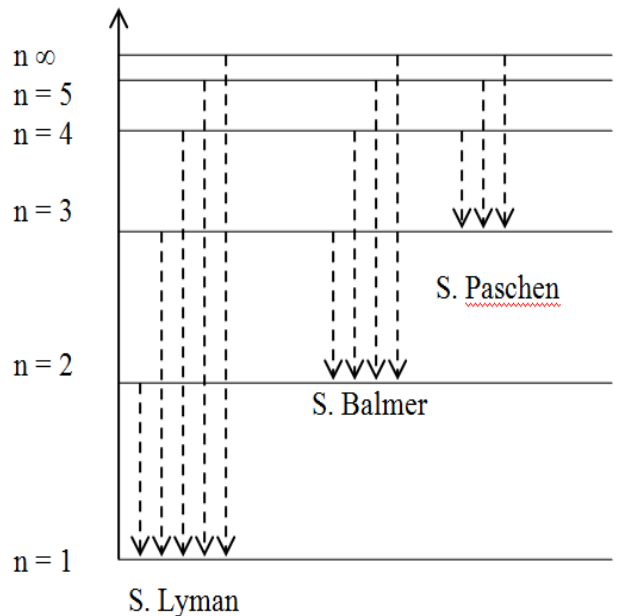
$$\Delta E = E_p - E_n = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 C} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

Avec $R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 C}$: Constante de Rydberg.

Exemple : Raies limites de la série de Lyman

- Première raie : n = 1 et p = 2
- Dernière raie : n = 1 et p tend vers l'∞



V- Cas des ions hydrogénoïdes

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

Exemple : He ($Z=2$) \rightarrow He⁺ (1è et 2 protons)

Li ($Z=3$) \rightarrow Li²⁺ (1è et 3 protons)

He⁺ et Li²⁺ sont des hydrogénoïdes. Leurs énergies totales et les rayons d'orbites s'écrivent :

$$E_T = \frac{Z^2}{n^2} \cdot E_1$$

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \cdot r_1$$

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

Conclusion :

Si le modèle de Bohr explique parfaitement l'atome d'hydrogène et donne satisfaction dans le cas de l'hydrogénoïde ; il reste cependant insuffisant dans le cas des atomes pluriélectroniques. Ainsi, une autre théorie s'impose.

MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME

I. Bases de la théorie quantique - Dualité: Onde Vs Corpuscule

1°) Aspect ondulatoire des particules

i/ Relation de De Broglie (prix Nobel 1929)

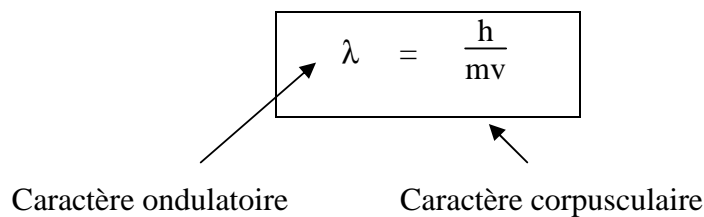
En 1924, De Broglie a proposé qu'à tout corpuscule de masse m se déplaçant avec une vitesse v , peut être associée une onde de longueur d'onde λ définie par :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{avec } m \text{ en kg ; } v \text{ en m s}^{-1} ; h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.}$$

En réalité cette relation est inspirée de celle obtenue en théorie quantique du rayonnement :

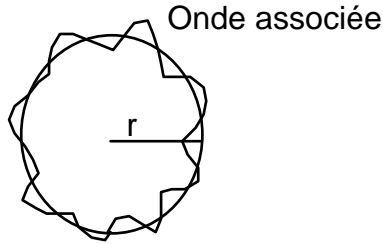
$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

- Relation valable pour une onde électromagnétique seulement.
- Dans la relation de De Broglie, **l'onde associée**, ayant une longueur d'onde λ , correspond au mouvement du corpuscule de masse m :



ii/ Exemple : mouvement de l'électron d'hydrogène autour de son noyau

On peut associer une onde stationnaire non électromagnétique (**Onde associée**) au mouvement de l'électron autour du noyau :



L'énergie de l'électron étant constante; l'onde associée doit être stationnaire ce qui veut dire :

$$2 \pi r = n \lambda ; \text{ avec } \lambda = \frac{h}{mv}$$

$$\Rightarrow mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad ; \quad \text{avec } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

On retrouve la quantification du moment cinétique orbitale (Bohr).

b) Principe d'incertitude de Heisenberg

Ce principe affirme qu'il est impossible de mesurer à la fois la position et la quantité de mouvement d'une particule avec une précision parfaite; ces deux grandeurs sont **incompatibles**.

Si x et P_x sont respectivement la position et la quantité de mouvement selon l'axe des X , Δx et ΔP_x leur incertitude :

On a : $\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \hbar$ Avec $\Delta P_x = m \cdot \Delta v$

Exemple :

Une voiture qui pèse une tonne et qui roule à une vitesse de 100km/h à 0,001km/h d'incertitude. Calculer Δx .

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{et} \quad \Delta x \cdot m \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi}$$

D'où : $\Delta x \geq \frac{h}{2\pi \cdot m \cdot \Delta v} \geq \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2\pi \cdot 1000 \cdot 0,001 \cdot 1000/3600}$ donc $\Delta x \geq 3,8 \cdot 10^{-34} \text{ m}$

Valeur d'aucune conséquence à notre échelle.

c) Opération - Fonction d'onde

1) Opérateur

Le passage de la mécanique classique à la mécanique quantique, se fait par des transformations à l'aide d'opérateur. Un opérateur est le symbole d'une opération mathématique qui permet de passer d'une fonction à une autre.

• **Exemple :** $\frac{\partial}{\partial x}; \frac{\partial^2}{\partial x^2} \dots$

Soit $\Psi = e^{kx}$

En appliquant l'opérateur $\frac{\partial}{\partial x}$ à la fonction Ψ on a :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} [e^{kx}] = k \cdot e^{kx} = k \Psi$$

$\frac{\partial}{\partial x}$: Un opérateur appliqué à Ψ ;

Ψ : Fonction d'onde (fonction propre);

k : Valeur propre de la fonction propre

2) Fonction d'onde

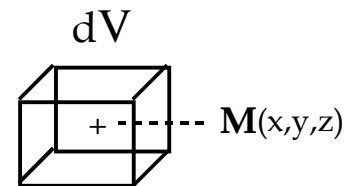
En 1926 Schrödinger a formulé l'équation d'onde d'une particule qui relie l'énergie d'un système à ses propriétés ondulatoires.

En mécanique quantique, on décrit le comportement d'un électron (en mouvement) se trouvant au point $M(x,y,z)$ à l'instant t par une fonction d'onde (onde associée) $\Psi(x,y,z,t)$: C'est une fonction mathématique positive, négative ou complexe. Elle n'a pas de signification physique, son carré ou module (Ψ^2 ou $|\Psi|^2$), représente la probabilité de présence de l'électron dans un volume élémentaire dV .

Soit $|\Psi(x,y,z)|^2 dx \cdot dy \cdot dz$: Probabilité de trouver l'électron dans l'élément de volume dV au voisinage de $M(x,y,z)$.

La probabilité de présence étendue à tout l'espace est certaine c'est à dire égale à 1.

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dV = 1 : \quad \text{condition de normalisation}$$



La fonction Ψ est alors normée ; elle doit être continue, uniforme et stationnaire (ne dépend pas du temps).

$dP = |\Psi|^2 \cdot dV$

Probabilité de présence de l'électron à l'instant t dans l'élément de volume dV .

Remarque :

On abandonne alors, la notion de trajectoire au profit de la probabilité de présence. On ne dit plus que l'électron est à tel ou tel endroit, mais l'électron à une certaine probabilité de se trouver à tel ou tel endroit.

Le calcul de la probabilité de présence de l'électron à l'instant t dans un volume dV autour d'un point M(x,y,z) et de son énergie E est un problème mathématique relativement complexe. Il nécessite la résolution d'une équation différentielle : équation de Schrödinger.

II. Equation de Schrödinger (prix Nobel 1933)

L'équation correspondant à la propagation d'une onde selon l'axe des x en fonction du temps (corde vibrante) est :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + E_p \cdot \Psi(x) = E_T \cdot \Psi(x)$$

Cette équation reliant le mouvement d'une particule à son énergie est appelée équation de Schrödinger.

D'une manière générale on a :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] (\Psi(x, y, z)) + E_p \cdot \Psi(x, y, z) = E_T \cdot \Psi(x, y, z)$$

ou encore
$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \Delta \Psi(x, y, z) + E_p \cdot \Psi(x, y, z) = E_T \cdot \Psi(x, y, z)$$

avec
$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} : \text{Le Laplacien}$$

Ceci peut être écrit autrement :

$$H\Psi = E\Psi$$

Forme abrégée de l'équation de Schrödinger

C'est l'équation fondamentale de la mécanique quantique donnée par Schrödinger.

H = "E + Ep", étant l'opérateur Hamiltonien

$$= -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + E_p = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \Delta + E_p$$

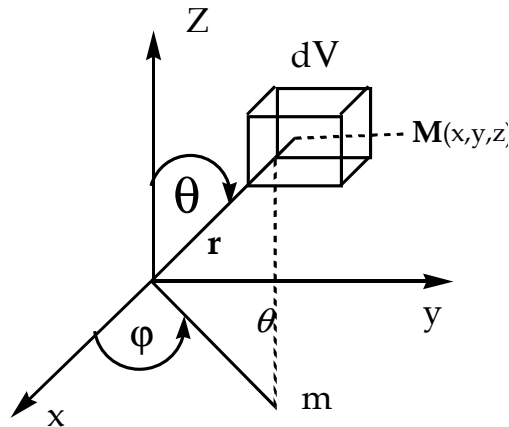
Ψ est la fonction d'onde : **fonction propre**

E_T est l'énergie totale : **valeur propre.**

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

La résolution de l'équation de Schrödinger est complexe; on ne sait la résoudre rigoureusement que dans le cas de l'atome d'hydrogène.

Cette résolution est réalisée en procédant à des changements de variable, en passant des coordonnées, cartésiennes (x,y,z) aux coordonnées sphériques (r, θ , φ) adaptées à la symétrie du système.



La résolution de l'équation de Schrödinger donne une série de fonctions propres ($\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots$) associées à une série de valeurs propres (des énergies) (E_1, E_2, E_3, \dots).

Les valeurs propres sont de la forme
$$E_n = -\frac{m \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^*$$

C'est la même formule trouvée par Bohr.

Les fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger peuvent se décomposer en 3 fonctions dépendant séparément de r, θ et φ :

$$\Psi_{(r,\theta,\varphi)} = R_{(r)} \cdot \theta_{(\theta)} \cdot \Phi_{(\varphi)} = R_{(r)} \cdot Y_{(\theta,\varphi)}$$

L'énergie (E_n) ne dépend que du nombre entier positif ($n \in \mathbb{N}^*$) que l'on nomme nombre quantique principal. L'expression mathématique de la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_n est également paramétrée par deux autres nombres quantiques l et m.

Ainsi
$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Psi_{l,m}(\theta, \varphi)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger fait apparaître 3 nombres quantiques n, l et m.

$R_{n,l}(r)$: Fonction radiale

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$: Fonctions angulaires

- * **n** étant le nombre quantique principal $n = 1, 2, 3, \dots$; $n \in \mathbb{N}^*$
n définit la couche quantique ; (**l'orbite**)
n détermine l'extension dans l'espace de la fonction d'onde (le volume)

Valeur de n	1	2	3	4	...
Couche ou orbite	K	L	M	N	...

- * **l** : nombre quantique secondaire ou orbital.
l peut prendre des valeurs tel que : $0 \leq l \leq n - 1$ (exemple : si $n=1 \rightarrow l=0$. si $n=2 \rightarrow l=0, 1$)
l définit une sous couche, il détermine la forme géométrique de l'orbitale.

Valeur de l	0	1	2	3	...
Sous couche ou orbitale	s	p	d	f	...

- * **m** : nombre quantique magnétique, $-l \leq m \leq +l$ (exemple : si $n=1 \rightarrow l=0 \rightarrow m=0$)
m définit la case quantique, il détermine l'orientation de l'espace où se trouve l'électron.
 (le nombre de valeurs de **m** est le nombre des cases quantiques).

En plus, de ces trois nombres quantiques n, l, m, un quatrième est introduit pour expliquer certain caractéristique spectrale : c'est le nombre quantique de spin. : m_s ou $s = \pm \frac{1}{2}$

En définitive, l'état d'un électron sera caractérisé par quatre nombres quantiques n, l, m et m_s ; donc par la fonction d'onde Ψ_{n,l,m,m_s} .

Exemple :

$$\begin{aligned}
 * n = 1 &\Rightarrow l = 0 ; \quad m = 0 \quad \text{et} \quad \Psi_{1,0,0,\frac{1}{2}} \\
 * n = 2 &\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} l = 0 ; \quad m = 0 \quad \text{et} \quad \Psi_{2,0,0,\pm\frac{1}{2}} \\ l = 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} m = -1 \quad \text{et} \quad \Psi_{2,1,-1,\pm\frac{1}{2}} \\ m = 0 \quad \text{et} \quad \Psi_{2,1,0,\pm\frac{1}{2}} \end{array} \right. \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

$m = +1$

et

$\Psi_{2,1,1, \pm \frac{1}{2}}$

2. Forme des orbitales atomiques (O.A)

a) Notations spectroscopiques

La notion de trajectoire ou orbite étant abandonnée au profit d'une notion de probabilité de présence, si on imagine de prendre des photos instantanées d'un électron gravitant autour du noyau et si toutes ces photos imaginaires et séquentielles sont superposées; on obtient un nuage de point. Ce nuage représente l'orbitale atomique (OA).

On a pris l'habitude de désigner les O.A. par des lettres suivant les valeurs de l:

$l = 0 \Rightarrow$	O.A. s	:	s sharp
$l = 1 \Rightarrow$	OA P	:	P : principal
$l = 2 \Rightarrow$	OA d	:	d : diffuse
$l = 3 \Rightarrow$	OA f	:	f : fondamental

couche au niveau d'énergie	valeurs des différents nombres quantiques			Appellation des O.A.	nombre de case quantique ou O.A.	Total des OA
	$0 \leq l \leq n-1$	$-1 \leq m \leq +1$	s			
(n=1) K	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	1s	une O.A.	1
(n=2) L	1	0	“	2s	une O.A	4
		-1	“			
		0	“			
		1	“			
				2p	(2Px 2Py 2Pz) 3.OA	

(n=3) M	0	0	“	3s	une O.A.	9	
			“				
			-1	“			
			“				
	1	0	“	3p	(3Px 3Py 3Pz) 3 O.A.		
			“				
			+1	“			
			“				
			-2	“			
			-1	“			
		0	“	3d	(3dz ² 3dx ² -y ² 3dxy 3dxz 3dyz) 5.OA		
2	+1	“					
		+2	“				

$n = 4 \Rightarrow$ O.A. **4f** ($n = 4$ et pour $l = 3 \rightarrow m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$) Soit 7 cases quantiques.

Remarques:

A chaque valeur de l on a $(2l+1)$ OA.

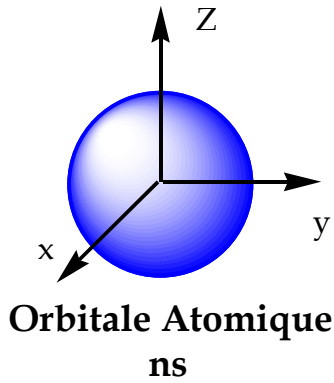
A chaque valeur de n on a (n^2) OA.

b) Représentation graphique des O.A.

Les O.A. sont des volumes où la probabilité de trouver l'électron est importante.

i/ Cas des O.A. type ns

Ces orbitales atomiques ont une distribution électronique sphérique et une symétrie sphérique.



La seule orbitale atomique (OA) est représentée par une seule case quantique



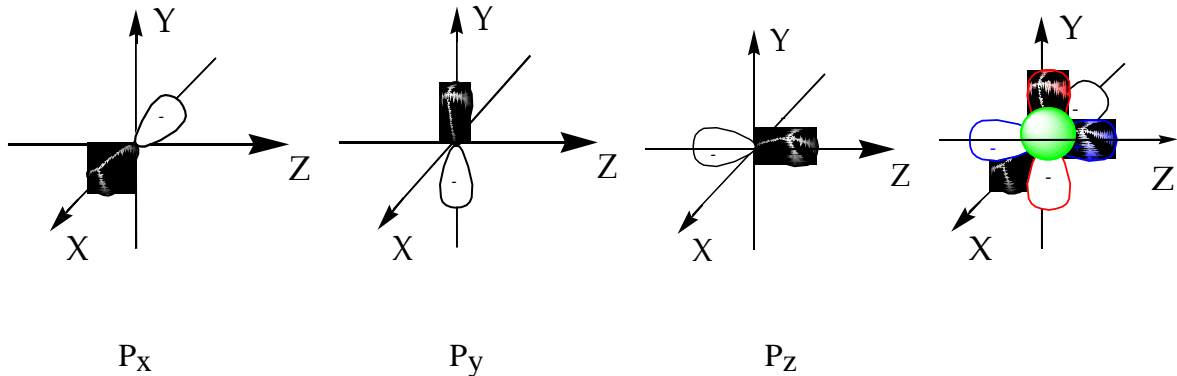
ii- Cas des O.A. np

Ces orbitales caractérisent l'électron dans un état correspondant à :

$$l = 1; \quad m = -1, 0, 1.$$

$$m = -1, 0, 1$$

$$P_{-1}, P_0, P_{+1} \text{ ou } P_x, P_y \text{ et } P_z$$



Les signes des lobes correspondent aux signes de la fonction d'onde; cette fonction change de signe lorsqu'elle traverse le plan nodal. Pour l'orbital Pz, la probabilité de trouver l'électron à son plan nodal (xoy) est nulle.

Les 3 OA de type p sont représentées par 3 cases quantiques :

--	--	--

iii/ cas des O.A. type d

Pour $n = 3$, $l = 2$, $m = -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2$

on a des O.A. type d; il y en a 5.

Les 5 OA de type d sont représentées par 5 cases quantiques :

--	--	--	--	--

Atomes Pluriélectroniques et Classification Périodique

I. Atomes pluriélectroniques

I-1- Equation de Schrödinger

En dehors de l'atome d'hydrogène, tous les autres atomes contiennent plusieurs électrons; donc (Ze) charges positives pour les protons et (Ze) charges négatives pour les électrons. Chaque électron est soumis à la fois à l'attraction du noyau (Ze) et à la répulsion des autres électrons.

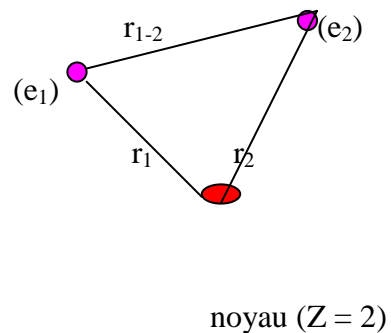
Exemple: Prenons le cas le plus simple celui de l'hélium : He (2 protons et 2 électrons).

L'énergie potentielle du système est composée de trois termes:

* L'attraction exercée par le noyau sur l'électron (e_1) .

* L'attraction exercée par le noyau sur l'électron (e_2) .

* La répulsion entre les deux électrons.



La répulsion entre les 2 électrons est difficile à étudier car le mouvement de l'un influence celui de l'autre. L'énergie potentielle (E_p) est fonction de $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$, six variables d'espace rien que pour 2 électrons. La résolution de l'équation de Schrödinger devient impossible pour un atome à plusieurs électrons.

Lorsqu'on considère un atome à plusieurs électrons, les phénomènes sont compliqués par l'interaction des électrons entre eux; c'est pourquoi on procède à une approximation.

I-2- Approximation de Slater

Cette approximation consiste à regrouper les électrons d'un atome en un nuage autour du noyau tout en isolant un seul électron plus loin. Dans ce cas on peut calculer l'énergie de cet électron isolé car il est considéré comme seul. Le potentiel du noyau auquel il est soumis est corrigé par la présence des autres électrons. En effet, le nuage électronique fait écran entre le noyau et l'électron isolé ce qui ramène au modèle de l'atome d'hydrogène.

Le potentiel dans lequel se trouve le $Z^{\text{ème}}$ électron est : $E = \frac{Z^* \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Z^* : charge nucléaire effective relative à l'électron.

I-3- Effet d'écran

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

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

avec σ : la constante d'écran tel que $\sigma_j = \sum_i \sigma_{ij}$

σ_{ij} : Coefficient d'écran d'un électron i sur l'électron j .

Cette formule s'appelle l'attraction monoélectronique de Slater.

Les règles de Slater repose sur :

* répartition des électrons par groupe :

(1s) ; (2s, 2p) ; (3s, 3p) ; (3d) ; (4s, 4p); (4d); (4f); (5s, 5p);(5d); (5f)...

* σ_{ij} est calculé selon le tableau ci-dessous:

		GROUPE D'ELECTRON i									
		1s	2s; 2p	3s; 3p	3d	4s; 4p	4d	4f	5s; 5p	5d	5f
E	1s	0,31									
	2s ; 2p	0,85	0,35								
L	3s ; 3p	1	0,85	0,35							
EC	3d	1	1	1	0,35						
T	4s ; 4p	1	1	0,85	0,85	0,35					
R	4d	1	1	1	1	1	0,35				
O	4f	1	1	1	1	1	1	0,35			
N	5s ; 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35		
	5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35	
j											

	5f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35
--	----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	------

Exemples :

* l'azote (${}_{7}\text{N}$) : $1s^2 2s^2 2p^3$ l'électron ($2s\ 2p$) a comme électrons écran :

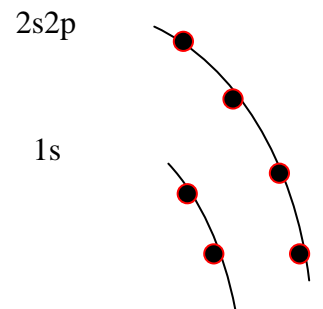
4 électrons ($2s\ 2p$) : $4 * 0,35 = 1,4$

2 électrons ($1s$) : $2 * 0,31 = 0,62$

$$\text{Donc } \sigma_{2s2p} = 1,4 + 0,62 = 2,02$$

$$Z^*_{2s2p} = Z - \sigma_{2s2p} = 7 - 2,02 = 4,98$$

* l'élément carbone $\text{C}(Z = 6)$: $1s^2 2s^2 2p^2$



L'énergie totale de cet élément est :

$$E_T = 2E_{1s} + 4E_{2s,2p} \quad \text{avec} \quad \boxed{E = \frac{Z^*{}^2 \cdot E_0}{n^2}}$$

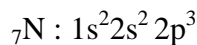
$$\text{avec} \quad E_{1s} = \frac{Z^*{}^2 \cdot E(H)}{1^2} \quad \text{et} \quad E_{(2s,2p)} = \frac{Z^*{}^2 \cdot E(H)}{2^2}$$

$$Z^*_{1s} = Z - \sigma_{1s/1s} = 6 - 0,31 = 5,69$$

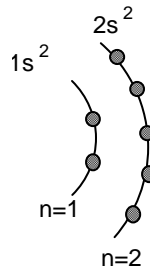
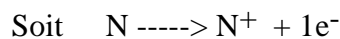
$$Z^*_{2s2p} = Z - \Sigma\sigma_{ij} = 6 - (2 \times 0,85 + 3 \times 0,35) = 3,25$$

$$E_T = 2 \cdot \frac{(5,69)^2}{1^2} (-13,6) + 4 \cdot \frac{(3,25)^2}{2^2} (-13,6) = -1024,28 \text{ eV.}$$

* Calcul de l'énergie de 1^{ère} ionisation de l'azote N :



PI



L'énergie de 1^{ère} ionisation est : $PI_1 = E_{\text{finale}} - E_{\text{initiale}} = E_{N^+} - E_N$

Selon Slater :
$$E_n = \frac{Z^*2 E(H)}{n^2}$$

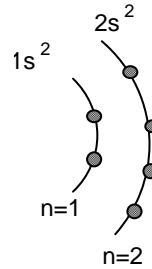
avec
$$E_N = 2 \cdot \frac{Z^{*2_{1s}} \cdot E_{(H)}}{1^2} + 5 \cdot \frac{Z^{*2_{2s,2p}} \cdot E_{(H)}}{2^2}$$

$$E_N = 2 \cdot \frac{(7-0,31)^2 \cdot (-13,6)}{1^2} + 5 \cdot \frac{[7-(2 \times 0,85 + 4 \times 0,35)]^2 \cdot (-13,6)}{2^2}$$

$E_N = -1475,87 \text{ eV}$

Après ionisation l'énergie de l'ion est :

$$E_{N^+} = 2E_{1s} + 4 E_{2s,2p}$$



$$E_{N^+} = 2 \cdot \frac{(7-0,31)^2 \cdot (-13,6)}{1^2} + 4 \cdot \frac{(7-2 \times 0,85 - 3 \times 0,35)^2 \cdot (-13,6)}{2^2}$$

$E_{N^+} = -1462,95 \text{ eV}$

$$PI_1 = E_{N^+} - E_N$$

$PI_1 = -1462,95 - (-1475,87) = +12,92 \text{ eV}$

Ou plus simplement : $PI_1 = (E_{N^+}) - (E_N)$

$$PI_1 = 2E_{1s} + 4E_{2s,2p} - (2E_{1s} + 5E_{2s,2p}) = 4E_{2s,2p} - 5E_{2s,2p}$$

$$PI_1 = 4 \cdot \frac{(7-2 \times 0,85 - 3 \times 0,35)^2}{4} E_H - 5 \cdot \frac{(7-2 \times 0,85 - 4 \times 0,35)^2}{4} E_H$$

$PI_1 = 18,06 E(H) - 19,01 E(H) = + 12,92 \text{ eV.}$

I-4- Structure électronique des atomes

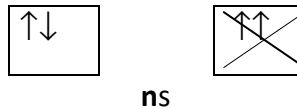
La configuration électronique d'un atome (ou ion) est la répartition des Z électrons de l'atome (ou ion) dans les différentes O.A. ns, np, nd, nf etc. Le remplissage électronique des OA se fait en respectant les 4 règles suivantes :

a) Principe de stabilité maximale

Les O.A. sont remplis par ordre croissant d'énergie. A l'état fondamental, l'électron occupe les **niveaux d'énergie les plus bas**.

b) Principe d'exclusion de Pauli

Le principe indique que dans un même atome, deux électrons ne peuvent avoir la même combinaison des quatre nombres quantiques n , l , m et m_s . Les électrons ayant les mêmes nombres quantiques doivent avoir deux spins différents $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$: l' O.A. doit avoir 2 spins différents :

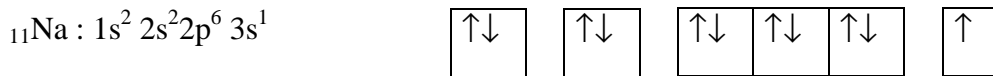
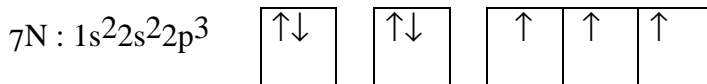
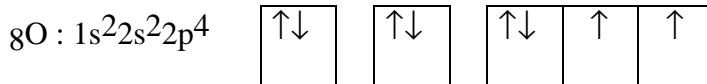


Remarque : chaque case quantique peut contenir au maximum 2 électrons de spin opposés.

c) Règle de Hund

Les électrons ont tendance à occuper le plus grand nombre d'O.A. de même énergie. L'état le plus stable correspond à celui qui comporte le plus grand nombre d'électrons non appariés (un électron célibataire dans une case quantique).

Exemple:



d) Règle de Klechkowsky

Le remplissage des O.A. par les électrons se fait de façon à ce que l'énergie soit la plus basse possible. La règle de Klechkowsky permet de classer qualitativement les niveaux d'énergie dans un ordre croissant d'énergie. A quelques exception près le remplissage se fait à $(n + l)$ croissant ou encore :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s > 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$$

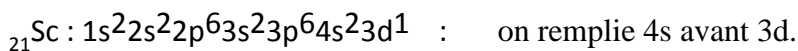
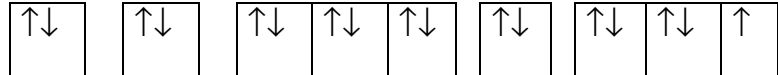
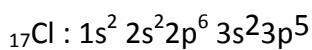
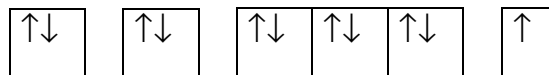
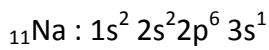
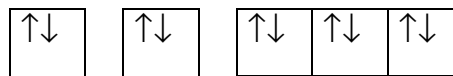
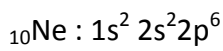
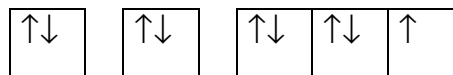
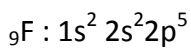
Ou tout simplement le remplissage des OA selon le sens des flèches du Schéma suivant :

Couche/ Sous Couche		l=0	l=1	l=2	l=3
		1s			
K	n = 1	2s	2p		
L	n = 2	3s	3p	3d	
M	n = 3	4s	4p	4d	4f
N	n = 4	5s	5p	5d	5f
O	n = 5	6s	6p	6d	6f
P	n = 6	7s	7p	7d	7f
	n = 7				

Remarque :

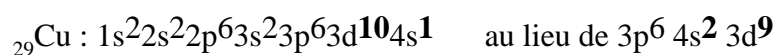
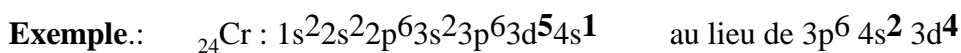
Une case quantique peut contenir soit 1 électron : (électron célibataire ou non apparié), soit 2 électrons (électrons appariés) au maximum, à spin antiparallèles.

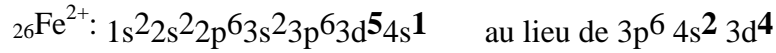
Exemple :



Règle : D'une manière générale, on remplit 4s avant 3d, sauf si 3d est à moitié remplie (5 électrons) ou totalement remplie (10 électrons).

Les OA sont stables quand l'orbital d est à moitié (5e) ou complètement remplie (10e).

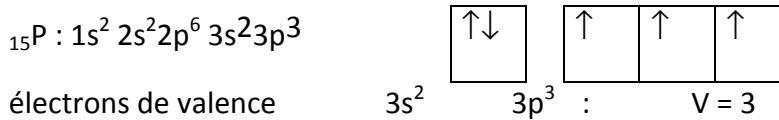
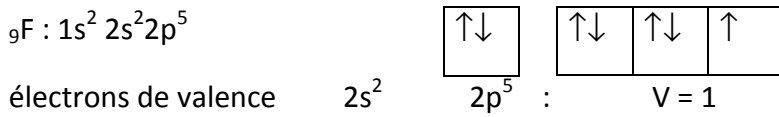




II. Classification périodique des éléments

Soit un atome possédant Z électrons; ces électrons se répartissent en deux catégories :

- des électrons internes ou électrons de cœur
- des électrons externes ou périphériques ou encore appelés électrons de valence. Les propriétés chimiques sont directement liées aux électrons de valence. On définit également la valence (v) comme étant le nombre d'électron célibataire parmi les électrons de valence.



II-1. Classification de Mendeleïev (1869)

Ne connaissant que 63 éléments à l'époque, Mendeleïev a proposé un classement de ces éléments par ordre de masse atomique croissante :

- de gauche à droite le long d'une ligne et d'une ligne à une autre.
- les éléments ayant des propriétés chimiques semblables dans une même colonne.

Cependant, l'argon de masse atomique 39,948 g doit être placé avant le potassium de masse atomique 39,102 g, bien que le premier ait une masse atomique supérieure à celle du second.

II-2. Principe des classifications périodiques actuelles.

Le principe de classification de Mendeleïev étant faux, le tableau périodiques est dressé sur la base des numéros atomiques Z croissants.

Le tableau périodique actuel (112 éléments) comporte 7 périodes (lignes horizontales) et 18 colonnes (lignes verticales).

Une période est définie par le nombre quantique principal n

$n = 1$ première période , $n = 2$ deuxième période etc.

* **Dans une même période**, on passe de gauche à droite d'un élément à Z électrons à un autre voisin à $(Z + 1)$ électrons.

Exemple :

$n = 2$: deuxième période : le bore à 5 électrons ($Z = 5$); le carbone placé juste à droite dans la même période en a 6 électrons ($Z = 6$).

* **Dans une même colonne** on classe les éléments ayant le même type d'électron (même nombre d'électrons externe occupant des O.A. de même type c'est à dire ayant les mêmes propriétés chimiques.

Exemple: * 1^{ère} colonne : ${}^1_1\text{H} : 1s^1$; ${}^3_3\text{Li} : 1s^2 2s^1$; ${}_{11}\text{Na} : (\text{Ne}) 3s^1$; ${}_{19}\text{K} : (\text{Ar}) s^1$

\Rightarrow tous ayant des électrons $n s^1$.

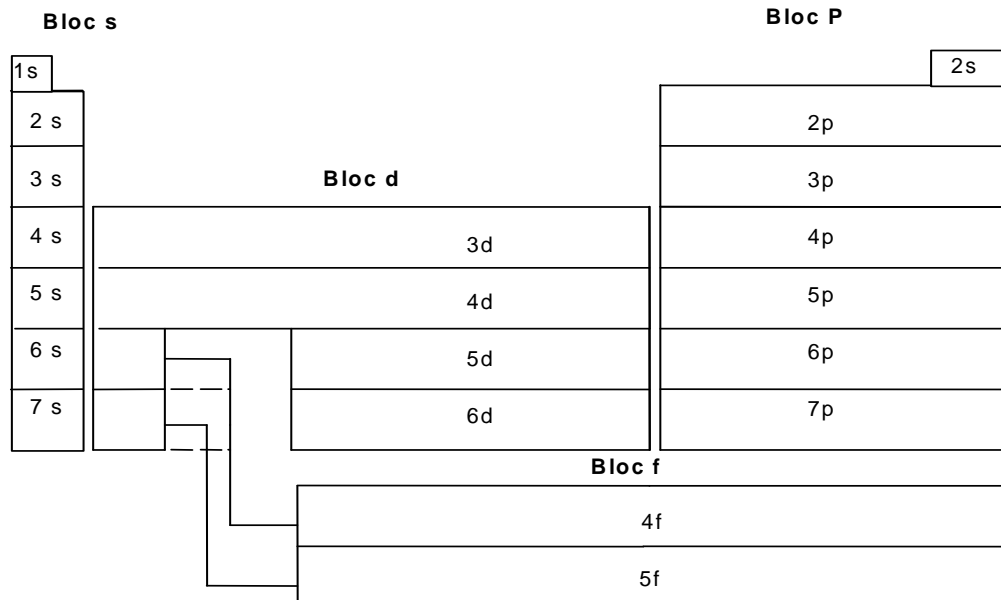
* 2^{ème} colonne : des éléments ayant des électrons $n s^2$ etc...

On appelle Groupe (G) les éléments placés dans une même colonne. Il constitue généralement une famille. Le tableau périodique peut être divisé en 4 blocs s : p : d et f .

Les 18 colonnes peuvent être divisés en deux sous groupes A et B :

i/ sous groupe A.

Il correspond à tous les éléments ayant des électrons de valence s ou s et p.



Exemple :

* ${}^7_7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$:

\Rightarrow électrons s et p

\Rightarrow donc sous groupe A avec 5 électrons de valence.

\Rightarrow N appartient au groupe GV_A

* ${}_{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \Rightarrow$ Na appartient au groupe GI_A

ii/ Sous groupe B

Il englobe tous les éléments ayant des électrons de valence d.

Exemple : ${}_{23}\text{V} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3 \Rightarrow$ V appartient au groupe GV_B
5 électrons de valence

${}_{21}\text{Sc} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1 \Rightarrow$ Sc appartient au groupe $GIII_B$
3 électrons de valence

${}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1 \Rightarrow$ Cu appartient au groupe GI_B
1 électron de valence

Le sous-groupe B constitue tous les éléments **du bloc d.**

II.3- les principales familles du tableau périodique

- Famille des alcalins (groupe I_A) : cette famille est constituée de tout les éléments dont la configuration électronique est de type ns^1 . Ces éléments donnent des cations monovalents Li^+ , Na^+ , K^+ , ...
- Famille des alcalino-terreux (groupe II_A) : cette famille est constituée de tout les éléments dont la configuration électronique externe est de type ns^2 . Ils donnent des cations bivalents Mg^{2+} , Ca^{2+} ,
- Eléments de transition (groupes III_B à II_B) : ce sont les éléments qui possèdent des orbitales (d) complètement ou partiellement remplies.
- Eléments des triades : ces éléments constituent le groupe $VIII_B$. On distingue 3 types de triades :
 - Triade du Fer (Fe, Co, Ni)
 - Triade du Palladium (Ru, Rh, Pd)
 - Triade du platine (Os, Ir, Pt)
- Famille des halogènes (groupe VII_A) : cette famille est constituée de tout les éléments dont les configurations électroniques externes sont de type $ns^2 np^5$.

- Famille des gaz rares (groupe VIII_A ou zéro 0) : cette famille est constituée de tout les éléments dont la configuration électronique externe de la forme ns^2np^6 .
- Eléments des terres rares : ces éléments possèdent les orbitales f en cours de remplissage. On distingue :
 - les éléments qui correspondent au remplissage de l'orbitale 4f qu'on appelle les Lanthanides (éléments suivant le Lanthane 57).
 - les éléments qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f sont appelés les actinides (éléments suivant l'Actinium 89).

Remarque : pour les éléments dont la configuration électronique est assez longue on peut passer à la configuration **abrégée**. Cette configuration est représentée par le symbole du gaz rare précédent entre crochets suivi du reste de la configuration.

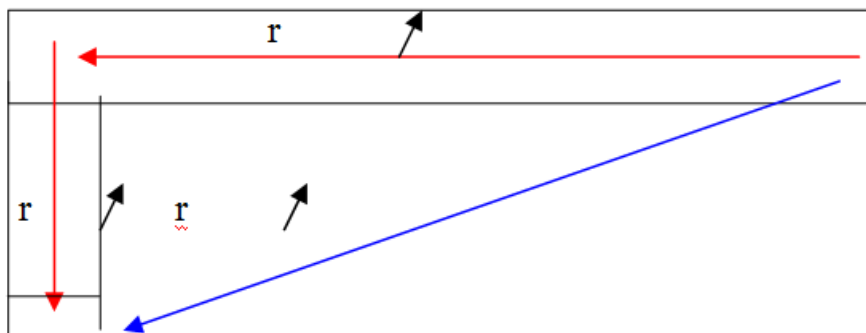
Exemple: ${}_{26}\text{Fe}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^6 4s^2} \rightarrow {}_{26}\text{Fe} : [\text{Ar}] \underline{3d^6 4s^2}$

III- Propriétés périodiques des éléments

III.1. Rayon atomique r

Sachant que $r = k' \frac{n^2}{Z^*}$, r étant le rayon atomique. (en Å)

- Dans une même période, (n est une constante, l'effet d'écran des électrons des éléments de la même période est très faible 0,31 ou 0,35) le rayon atomique diminue de gauche à droite. Ceci est dû à l'augmentation de l'attraction du noyau (**Effet de charge**).
- Le rayon atomique augmente lorsqu'on parcourt une **colonne du haut vers le bas**. Ceci est dû à deux effets :
 - L'effet d'écran des électrons des couches de rang inférieur est important; ce qui tend à augmenter le rayon (**Effet de distance**).
 - n augmente, ce dernier effet est largement important sur le premier.



Remarque : le rayon ionique

Les rayons des ions sont classés selon cet ordre : $r_{\text{cation}}^+ < r_{\text{atome}} < r_{\text{anion}}^-$

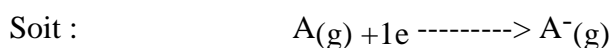
III.2. Energie d'ionisation ou potentiel d'ionisation (PI)

- D'une manière générale, le potentiel d'ionisation, augmente de gauche à droite dans une même période, car le rayon diminue sous l'effet de charge.
- De même, dans une même colonne il augmente de bas en haut, car le rayon diminue sous l'effet de la distance.

Li 5,395	Be 9,327		B 8,302	C 11,266	N 14,541	F 17,432	Ne 21,57
Na 5,141								
K 4,343								
Rb 4,179								

III.3. Affinité électronique : A_e .

L'affinité électronique (A_e) est l'énergie libérée par la réaction de capture d'un électron par l'atome à l'état gazeux.

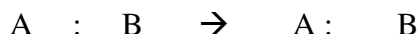


- Les halogènes présentent les valeurs d'affinité électronique les plus élevées. Ces éléments ont une structure électronique externe en $ns^2 np^5$; ils captent spontanément un électron pour atteindre la structure du gaz rare en $ns^2 np^6$.
- Les éléments situés au début de période (alcalins) ont de faible affinité électronique.
- L'affinité électronique d'un atome, traduit son aptitude à pouvoir capter un électron supplémentaire.
- Dans le tableau périodique, l'affinité électronique varie globalement dans le même sens que celui du potentiel d'ionisation.

III-4- Electronégativité : EN ou χ .

L'électronégativité (E.N.) d'un atome ne se manifeste qu'en présence d'un autre atome. Elle traduit la capacité d'un atome d'attirer un électron d'un autre atome, dans son

cortège électronique. Elle tient compte à la fois du potentiel d'ionisation PI et de l'affinité électronique AE.



Pour expliquer le pouvoir attracteur des électrons vers un atome deux échelles ont été introduites :

a- **Echelle de Mulliken** (1966).

Cette échelle est liée étroitement aux concepts d'affinité électronique (Ae) et du potentiel d'ionisation.

Mulliken a défini l'E.N. d'un élément X comme une moyenne arithmétique des valeurs de ces deux grandeurs :

$$EN = \chi_X^M = \frac{PI + Ae}{2} \text{ (eV)}.$$

b- Echelle de Pauling.

Pauling a établi une formule empirique pour déterminer la différence des coefficients d'E.N. entre deux éléments A et B.

$$\chi_A - \chi_B = 0,208 \sqrt{D_{A-B} - \sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}}}$$

D est l'énergie de dissociation des molécules A-B, A₂ et B₂ exprimée en KJ /mole.

$$\chi_A - \chi_B = 0,102 \sqrt{D_{A-B} - \sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}}}$$

D est l'énergie de dissociation des molécules A-B, A₂ et B₂ exprimée en Kcal /mole

III-5- Propriétés magnétiques

- Diamagnétisme : Une molécule qui ne comporte que des électrons appariés (en doublets) est dite **diamagnétique** (elle s'oriente dans le sens inverse du champ magnétique externe qu'on lui applique); exemple **F₂**
- Paramagnétisme : Si il y a des électrons non appariés (électrons célibataires), la molécule est **paramagnétique** (elle s'oriente dans le sens du champ magnétique externe qu'on lui applique). exemple **O₂**

LA LIAISON CHIMIQUE

I- Principes de la liaison chimique

Les atomes existent rarement à l'état isolé ; le plus souvent ils s'unissent pour former des édifices moléculaires ou macromoléculaires ou des édifices d'atomes ou ions en nombre variable, dans des cristaux.

1- Aspect Electronique

D'une manière générale, les forces qui assurent les liaisons entre les atomes sont d'origine électrique. L'affinité électrique qui est responsable de l'union des atomes conduit à la formation de ces molécules : c'est un ensemble de noyau et d'électrons en interaction mutuelle. On admet que seuls les électrons externe ou de valence qui participent à la formation de liaisons.

2- Principe de Stabilité d'un Edifice Atomique

Le principe de stabilité est toujours basé sur des considérations énergétiques: l'édifice atomique (molécule...) n'est stable que si son énergie est plus faible que la somme des énergies des atomes pris individuellement.

3- Représentation de la Liaison Chimique

a- Représentation de Couper (1858)

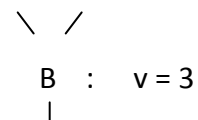
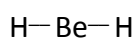
Couper s'est basé sur la valence d'un atome pour déterminer le nombre de liaison susceptible d'être formé. Il représente une liaison par un trait (—) :



Exemple : H — : v = 1



— Be — : v = 2

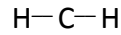
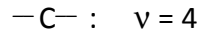


H

|

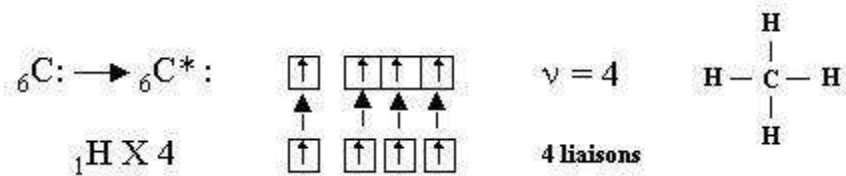
|

|

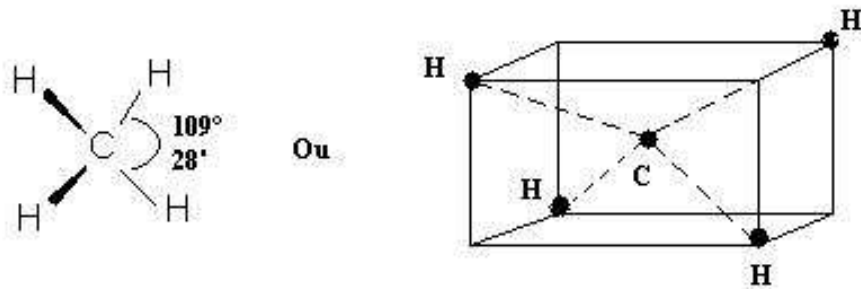


Remarque : L'hydrogène ($1s^1$) (1 électron de valence) s'engageant dans une liaison avec le carbone ($2s^2 2p^2$) (4 électrons de valence), où chacun apporte un électron.

L'hydrogène aura la structure du gaz rare (stable) : l'He. Le carbone avec les 4 hydrogènes a la structure du Néon ($1s^2 2s^2 2p^6$).



b- Représentation de Kekulé



Kekulé a montré que la molécule CH_4 n'est pas plane, mais plutôt tétraédrique.

4- Principaux types de Liaisons Chimiques

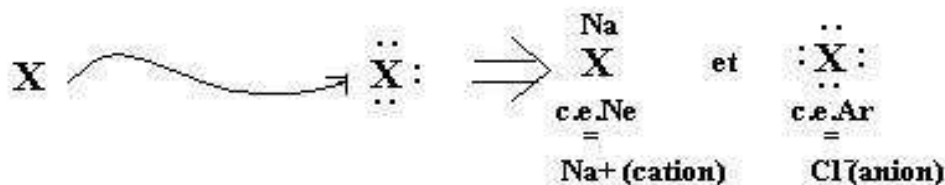
Il existe plusieurs types de liaisons chimiques :

- Les liaisons interatomiques, telles que la liaison ionique, la liaison covalente et la liaison métallique.

- Les liaisons intermoléculaires : liaison hydrogène et force de Van Der Waals.

a- Liaison Ionique

Si les E.N. des atomes A et B sont très différentes ($\chi_B - \chi_A \geq 2$), il y a pratiquement un transfert total de l'électron de A vers l'atome B; il y a formation de A^+ (cation) et B^- (anion). Exemple : $NaCl$ (Na^+ , Cl^-).



Bilan énergétique de ce processus :

$\text{Na}^+ \cdots \text{Cl}^-$: composé ionique avec $d_{\text{Na}^+ \cdots \text{Cl}^-} = 2,76 \text{ \AA}$

L'énergie de la liaison ionique $\Delta E < 0$ (énergie dégagée), ceci montre que l'édifice ionique est plus stable que les atomes qui lui ont donné naissance.

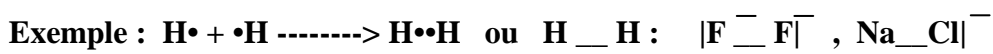
L'énergie dégagée ΔE correspond à l'énergie de formation de la liaison ionique.

b- Liaison Covalente

La liaison covalente est obtenue quand l'E.N. de l'atome A est égale ou voisine de celle de B. Les atomes mettent en commun deux électrons en formant un doublet électronique.

a) Schéma de Lewis - Règle de l'octet

C'est un moyen simple pour représenter les liaisons covalentes dans une molécule. Dans ce schéma ne figurent que les électrons de valence; ces électrons sont responsables des propriétés de la réactivité des éléments: chaque doublet de liaison ou doublet libre est représenté par un tiret (—)

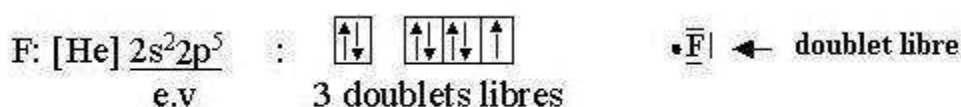


i- Liaison Simple

Lorsque deux atomes A et B mettent en commun un doublet d'électron, ils forment une liaison simple :



où l'atome du Fluor (${}_{9}\text{F}$) : $[\text{He}] \underline{2s^2 2p^5}$ complète sa couche externe à 8 électrons.

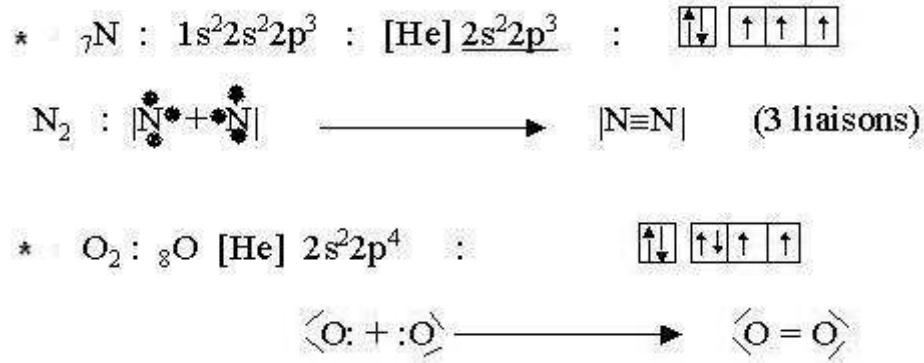


Le fluor est entouré de 4 doublets dans la molécule HF, 3 doublets non employés, n'assurent pas de liaison, sont appelés doublets non liants ou doublets libres.

ii- Liaisons Multiples

Deux atomes peuvent mettre en commun deux ou trois doublets d'électrons. Ils forment ainsi une double ou une triple liaison.

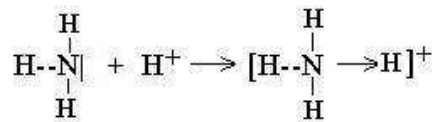
Exemple : molécule N₂



iii- Liaison de coordination ou dative.

Une liaison dative est obtenue quand le doublet électronique de la liaison est donné par un atome donneur à un atome accepteur qui doit obligatoirement posséder une orbitale vacante. Cette liaison est représentée par une flèche (D → A).

Exemple : Ion ammonium NH₄⁺, cet ion est obtenu à partir de NH₃ (ammoniac) en milieu acide (proton H⁺).

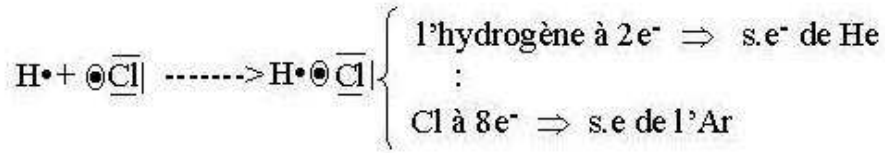


Remarque : Dans le modèle de Lewis, les électrons s et p participent de la même manière à la formation de liaisons chimiques.

iv- Règle de l'Octet

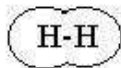
Cette règle est basée sur le fait qu'un atome cherche en général à compléter ses cases quantiques pour s'entourer de huit électrons (octet), en adoptant ainsi la configuration électronique du gaz rare le plus proche. Cette règle n'est pas générale; dans H₂ par exemple, l'hydrogène n'est entouré que de 2 électrons, mais correspond à la structure du gaz rare voisin. A partir de la 3ème période, les éléments peuvent être entourés de plus de 8 électrons.

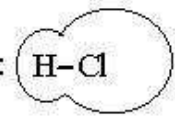
Exemple: molécule HCl : H : $1s^1$ $\boxed{\uparrow}$; ${}_{17}\text{Cl}$: [Ne] $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}$



β) Liaison covalente polarisée ou polaire

Une liaison covalente est dite polaire ou polarisée entre deux atomes A et B si leur E.N. sont différentes ($\chi_A \neq \chi_B$) : le doublet d'électron de la liaison est attiré vers l'atome le plus E.N. La liaison est asymétrique.

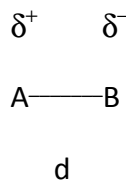
Exemple • H₂ :  : le nuage électronique est réparti équitablement entre les deux atomes identiques (liaisons symétrique).

• H-Cl :  : $\chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{H}}$: une fraction de charges est déplacée vers le Cl, le plus électronégatif.

ou
 $\delta^+ \quad \delta^-$

i- Moment dipolaire

La molécule A-B où il y a un excès de charge négatif (δ^-) du côté de l'atome B (plus électronégatif) et donc un excès de charge positif δ^+ du côté de A (le moins E.N), est analogue à un dipôle électrique.



Le moment dipolaire de la molécule AB est donné par :

$$\boxed{\mu = \delta \cdot d}$$

d : étant la longueur de la liaison A—B en (m)

δ: est la fraction de charge.

avec :

$$\boxed{\delta = \delta' e \quad \text{et} \quad 0 \leq \delta' \leq 1}$$

* si $\delta' = 0 \Rightarrow \delta = 0$: il n'y a pas de transfert de charge ; la liaison est purement covalente

* Si $\delta' = 1 \Rightarrow \delta = e$: il y a transfert total de charge de A (moins électronégatif) vers B (plus électronégatif) : la liaison est purement ionique. Dans ce cas le moment dipolaire est:

$$\mu_0 = e \cdot d$$

On définit le pourcentage ionique comme suit :

$$\% \text{ionique} = \frac{\mu_{\text{experimental}}}{\mu_{\text{ionique}}} \times 100$$

On en déduit que $\% \text{ionique} = \frac{\mu_{\text{experimental}}}{\mu_{\text{ionique}}} \cdot 100 = \frac{\delta' \cdot e \cdot d}{e \cdot d} \cdot 100$

$$\delta' = \frac{\mu_{\text{experimental}}}{\mu_{\text{ionique}}} = \frac{\% \text{ionique}}{100}$$

la fraction de charge $\delta = \delta'$ électron

Exemple $\delta_{\text{HCl}} = 0,17$ électron

Remarque $1 \text{ Debye (D)} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C.m} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Soient les valeurs des moments dipolaires pour les halogénures d'hydrogène HX suivantes :

HX	μ (D)	d (Å)	μ_0 (D)	% ionique
HF	1.98	0.92	4.42	43
HCl	1.03	1.27	6.10	17
HBr	0.79	1.41	6.77	12
HI	0.38	1.61	7.73	5

II- Combinaison Lineaire des Orbitales Atomique (L.C.A.O)

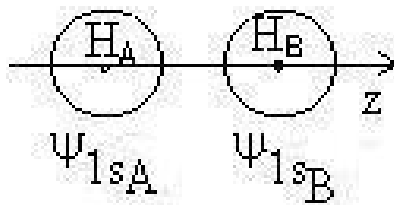
Les structures de Lewis sont insuffisantes pour interpréter l'existence de l'ion H_2^+ , le paramagnétisme de l'oxygène, l'énergie des électrons dans la molécule ou l'ion. Une description s'impose.

Les molécules ne sont étudiées que par les méthodes approchées conduisant à des solutions approchées. La résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes et molécules pluriélectroniques étant impossible, on doit faire des approximations qui vont permettre une étude plus générale des molécules : c'est l'approximation dite LCAO.

La méthode LCAO consiste à chercher les combinaisons (organisations, coordinations) linéaires entre les fonctions d'ondes atomiques qui sont solutions de l'équation de Schrödinger, et ensuite à déterminer l'énergie correspondante à chacune des orbitales.

Les orbitales atomiques de valence qui contribuent à la formation des orbitales moléculaires (OM) sont celles qui ont des énergies voisines et les mêmes éléments de symétrie. Ce sont celles qui présentent un bon recouvrement de leurs domaines de probabilité de présence.

1) Exemple de la molécule H₂



E_A et E_B sont les énergies correspondantes aux fonctions d'ondes atomique ψ_A et ψ_B associés aux atomes H_A et H_B .

Supposons que ces 2 atomes forment une molécule, les électrons de cette molécule sont sur une orbitale moléculaire qui est associée à une fonction ψ . Cette fonction d'onde est le résultat d'une combinaison linéaire des OA ψ_A et ψ_B .

$$\Psi_{OM} = C_A \cdot \Psi_A + C_B \cdot \Psi_B$$

C_A et C_B : coefficients de la combinaison linéaire.

ψ_A et ψ_B : fonctions d'ondes décrivant l'OA des atomes A et B.

ψ_{OM} : fonction d'onde décrivant l'Orbitale Moléculaire.

Cette fonction (ψ_{OM}) est normée et vérifie l'équation de Schrödinger : $H \psi = E \psi$.

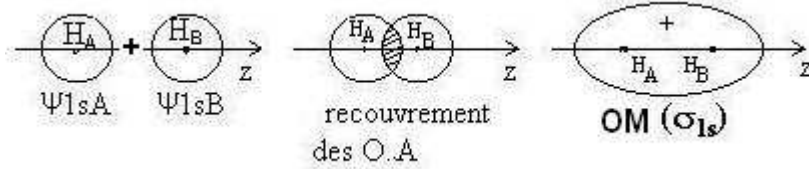
L'équation admet comme solution les fonctions ψ_S et ψ_A .

$$\Psi_{OM} \begin{cases} \Psi_S = N(1S_A + 1S_B) \\ \Psi_A = N(1S_A - 1S_B) \end{cases}$$

N : coefficient de normalisation ($0 \leq N \leq 1$). La probabilité de présence dans tout l'espace $N=1$.

a) Orbitales Moléculaires (σ)

La forme de l'orbitale est donnée par la fonction d'onde moléculaire $\Psi_S = N(1S_A + 1S_B)$.

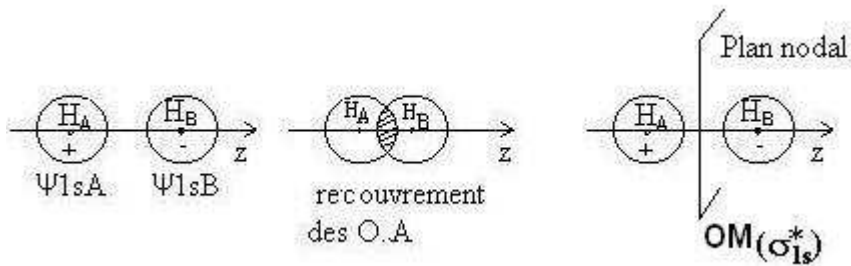


Le recouvrement entre les deux OA $1s_A$ et $1s_B$ se fait le long de l'axe passant par les deux noyaux.

b) Orbitales Moléculaires (σ^*)

Elle est caractérisée par la présence d'un plan nodal où la densité électronique est nulle.

L'orbitale σ^* est instable énergétiquement.



Remarques :

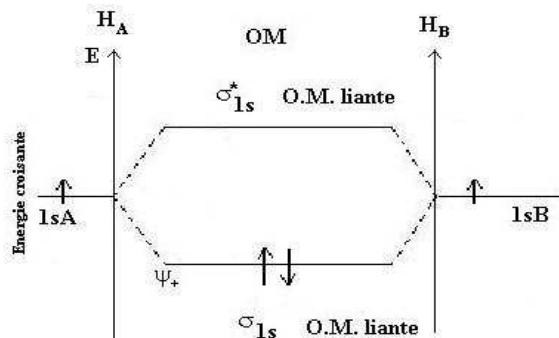
* $E_{\sigma^*_1s} > E_{\sigma_{1s}}$

* la formation d'une liaison chimique entre deux atomes A et B correspond au recouvrement des OA de valence des deux atomes A et B pour former des OM.

c) Diagramme énergétique

*** cas de H_2 :**

Il y a deux électrons de la molécule H_2 à placer sur les OM. Ils occupent le niveau ayant l'énergie la plus basse correspondant à l'O.M. liante σ_{1s} avec deux spins opposés.



La configuration ou structure électronique de H_2 est $(\sigma_{1s})^2$.

d) Ordre de liaison ou Indice de Liaison (multiplicité de liaison)

L'indice de liaison d'une molécule ou ion est donné par :

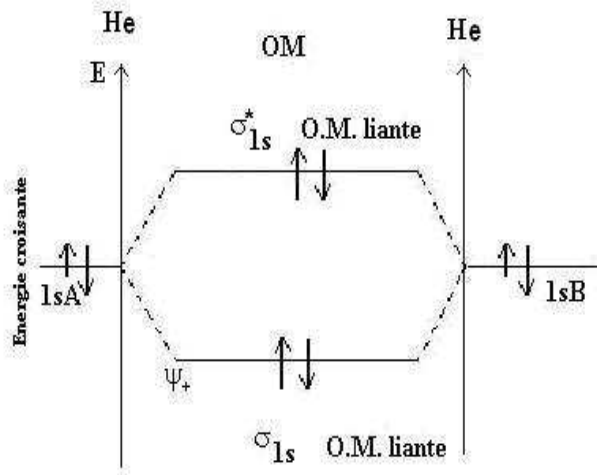
$$w = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

n : nombre d'électrons situés dans les O.M. liantes (σ)
 n^* : nombre d'électrons situés dans les O.M. antiliantes (σ^*)

Exemples :

$H_2 : w = 1/2 (2-0) = 1$

$He_2 : w = 1/2 (2-2) = 0$



Remarques :

Les électrons des Orbitales Moléculaires liantes assurent la stabilisation de la molécule et les Orbitales moléculaires antiliantes assurent la déstabilisation de la molécule. (He_2 n'existe pas car $w=0$).

Plus w est grand plus la liaison est forte, plus la distance de la liaison est courte, plus la molécule est stable.

2) molécules homonucléaires A_2 (A de la 2^{ème} période)

Les molécules homonucléaires renferment une orbitale (2s) de symétrie sphérique et 3 orbitales p_x , p_y et p_z orthogonales. Seuls les électrons de valence 2s et 2p vont réagir pour former les OM.

i) OM liante : Le recouvrement entre OA est important (la densité électronique entre les 2 noyaux est forte).

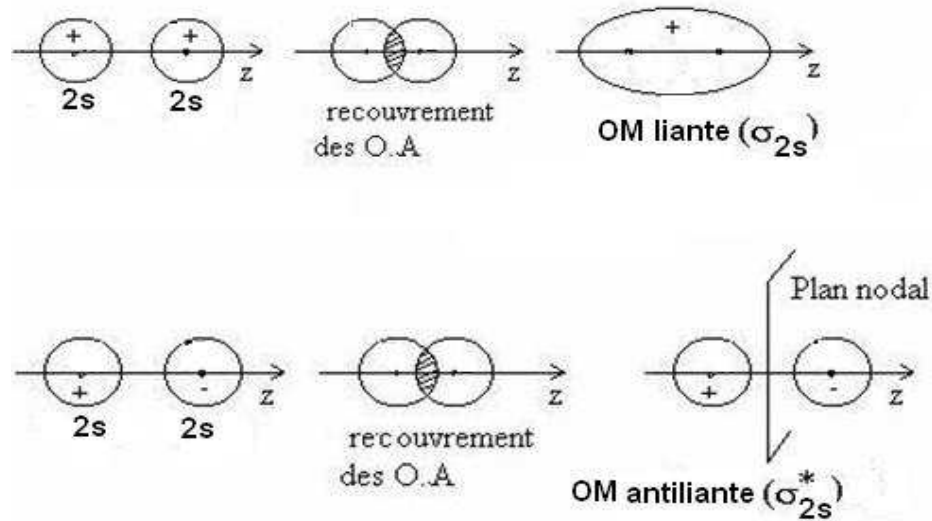
ii) **OM antiliante** : Le recouvrement entre OA est faible (la densité électronique entre les 2 noyaux est faible).

iii) **OM non liante** : Les électrons n'interagissent pas pour former une orbitale moléculaire.

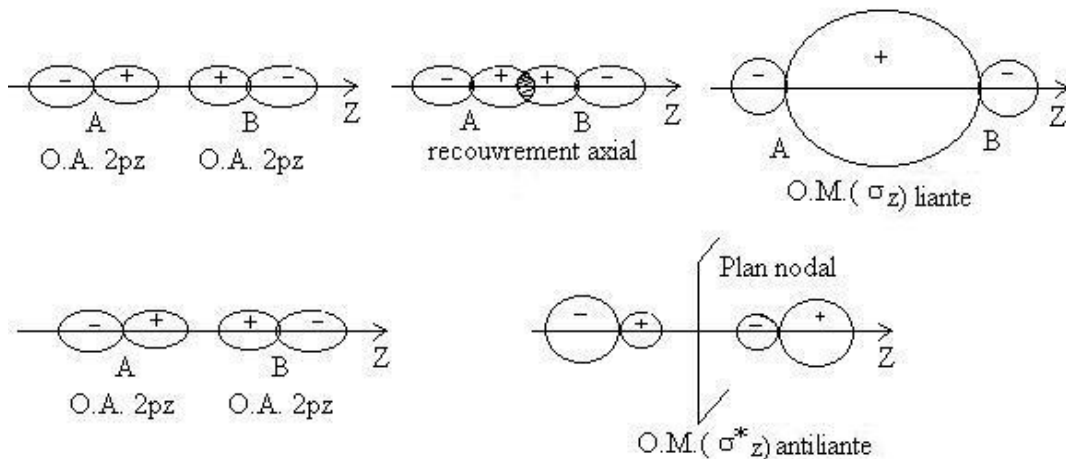
2-1) diagramme sans interaction SP (Z>7)

L'énergie entre les OA 2s et 2p est grande donc on peut les considérer indépendantes.

Le recouvrement axial entre les OA 2s_A et 2s_B (A=B) donne les OM σ_{2s} liante et σ*_{2s} antiliante.

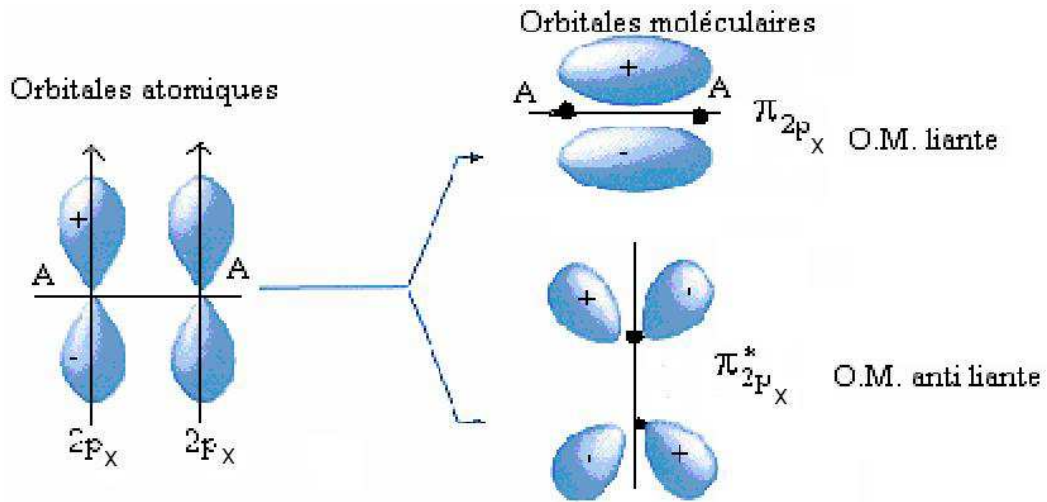


Les OA 2p_z sont orienté le long de l'axe internucléaire, leur recouvrement est axial, ce qui donne une OM liante σ_z est une OM antiliante σ*_z.



Les OA 2p_x sont parallèles entre elles, le recouvrement n'est plus axial, il est latéral.

Il y a formation d'une OM liante π_x et une OM antiliante π*_x.



La même chose pour les OA $2p_y$, ils donnent π_y et π_y^* .

Les OM π_y et π_y^* sont équivalentes en énergie et en symétrie aux OM π_x et π_x^* .

L'ordre énergétique observé dans les molécules A_2 dont le numéro atomique Z de l'élément est supérieur à 7 est :

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

Exemple : la molécule de O_2

$${}_8O = 1s^2 2s^2 2p^4$$

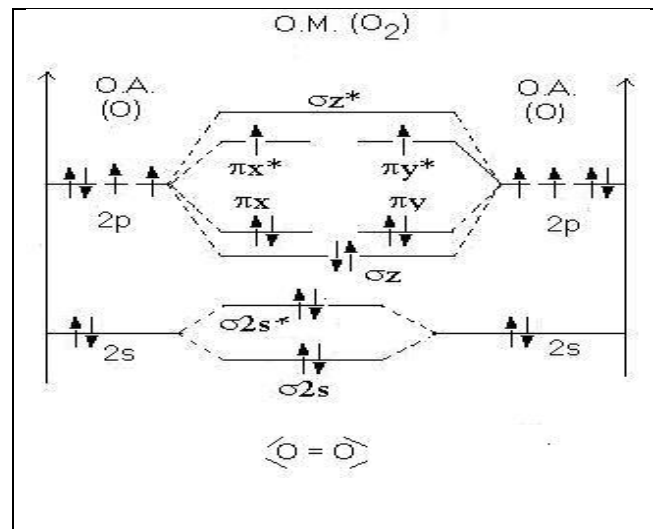
O.A. de valence : 2s et 2p

$$E_{2s}(O) = -28,4 \text{ eV} ; \quad E_{2p}(O) = -13,6 \text{ eV}$$

$$E_{2p} - E_{2s} = 14,8 \text{ eV}$$

(pas d'interaction s-p)

$$w = 1/2 (8-4) = 2 \quad (2 \text{ liaisons } \sigma \text{ et } \pi)$$



Remarques :

- La combinaison linéaire de n OA donne lieu à n OM dont n/2 OM liante d'énergie faible et n/2 OM antiliante d'énergie plus élevée.

(Cas de O_2 : 8 OA ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$): 4OM liantes : σ_{2s} , σ_z , π_x , π_y)

4OM antiliantes : σ^*_{2s} , π^*_x , π^*_y , σ^*_z

- Seuls les OA ayant des énergies égales ou voisines et la même symétrie par rapport à l'axe de recouvrement sont susceptibles de conduire par combinaison linéaire à la formation d'OM liantes et antiliantes (formation de liaison).
- Un recouvrement axial (même axe de symétrie) des OA donne des OM liantes σ et des OM antiliantes σ^* . Ce recouvrement est possible entre deux OA de type s (1s-1s ou 2s-2s) ou deux OA p_z .
- Un recouvrement latéral (axe de symétrie latéral) des OA donne des OM liantes π et des OM antiliantes π^* . Ce recouvrement est possible entre deux OA p_x - p_x ou 2 OA p_y - p_y .
- Les OM π_x et π_y (ou π^*_x et π^*_y) sont équivalentes énergétiquement, on passe de l'une à l'autre par rotation de $\pi/2$ autour de l'axe OZ.
- Le remplissage des OM (la distribution des électrons) obéit aux mêmes règles que pour les atomes. Il se fait par ordre d'énergie croissante et en respectant la règle de stabilité, le principe d'exclusion de Pauli et dans le cas de plusieurs OM de même énergie on applique la règle de Hund.
- Pour le cas de la liaison σ , la zone de recouvrement est importante donc la liaison σ est forte.
- Pour le cas de la liaison π la zone de recouvrement est moins importante donc la liaison π est moins forte que la liaison σ . Les électrons se trouvent soit au dessus ou en dessous du plan qui passe entre les noyaux des atomes A et B.
- L'OM σ possède le même axe que les OA de départ, les 2 atomes gardent la possibilité de tourner l'un par rapport à l'autre autour de la liaison A-B.
- L'OM π ne possède pas d'axe de symétrie qui passe par la liaison A-B, donc il n'y a pas de libre rotation entre les deux atomes A et B.

2-2) diagramme avec interaction SP ($Z \leq 7$)

Les énergies des orbitales 2s et 2p sont voisines donc on aura un mélange de ces orbitales connu sous le nom d'interaction SP.

L'interaction SP conduit à l'inversion de quelques OM, ainsi σ_z est déstabilisée par rapport à π_x et π_y . (π_x et π_y plus stable que σ_z).

L'ordre énergétique observé dans ce cas est :

$$\sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi^*_x = \pi^*_y < \sigma^*_z$$

Exemple : molécules N_2

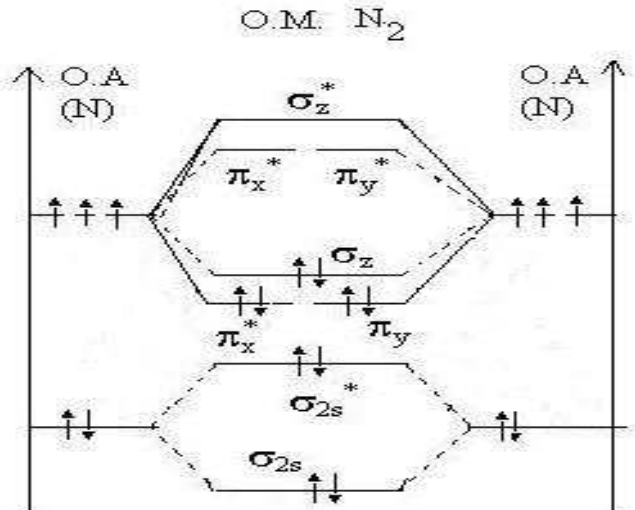
$$E_{2s}(\text{N}) = -20,4 \text{ eV}; \quad E_{2p}(\text{N}) = -14,5 \text{ eV}$$

$$E_{2p}(\text{N}) - E_{2s}(\text{N}) = 20,4 - 14,5 = 5,9 \text{ eV}$$

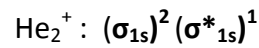
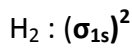
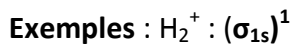
Faible différence



il y a donc une interaction s-p.



Les molécules sont caractérisées par leurs configurations électroniques.



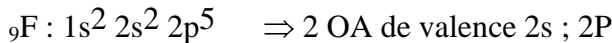
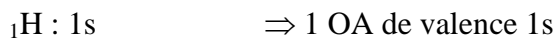
3) Molécules diatomiques hétéronucléaires (AB)

Dans le cas d'une molécule diatomique hétéronucléaire (AB, l'interaction SP s'impose par suite de décalage entre les niveaux énergétiques des deux atomes.

L'ordre énergétique observé est :

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

Exemple : cas de HF

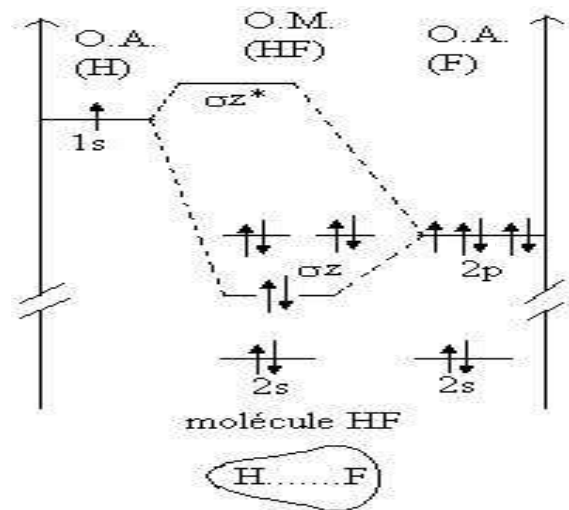


$E_{1s}(\text{H}) = -13,6 \text{ eV}$

$E_{2s}(\text{F}) = -37,9 \text{ eV}$

$E_{2p}(\text{F}) = -17,4 \text{ eV}$

$w = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1 \text{ liaison, soit } : \text{H}-\text{F}$



Le fluor est plus E.N. que l'hydrogène, ceci se traduit par un déplacement de nuage électronique moléculaire de la liaison du côté du fluor.

4) Etude des molécules polyatomiques

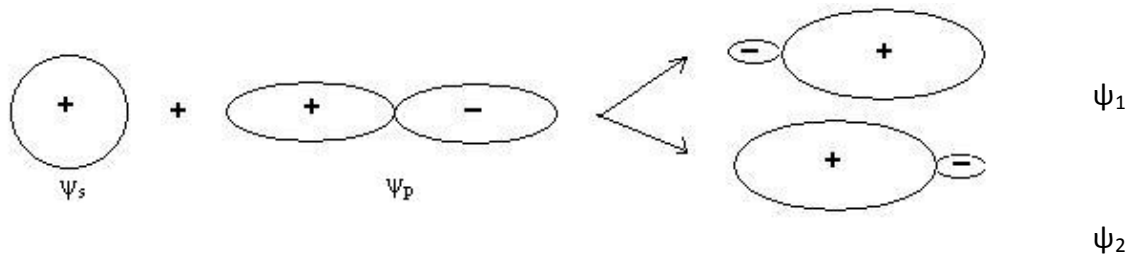
4-1) Théorie de l'hybridation

LCAO devient complexe dans le cas des molécules polyatomiques et donne des résultats contradictoires. Elle est insuffisante pour donner la géométrie de ces molécules. Pauling a donc introduit à partir des OA (de l'atome dans son état fondamental) d'autres orbitales hybrides. Il s'agit d'un croisement entre les OA de symétrie différentes pour obtenir des OA hybrides.

a) Hybridation SP

Deux OA s et p donc deux fonctions d'onde atomiques ψ_s et ψ_p combinées donnent deux fonctions hybrides ψ_1 et ψ_2 :

$$\begin{cases} \Psi_1 = C_1 \cdot \psi_s + C_1' \cdot \psi_p \\ \Psi_2 = C_2 \cdot \psi_s + C_2' \cdot \psi_p \end{cases}$$

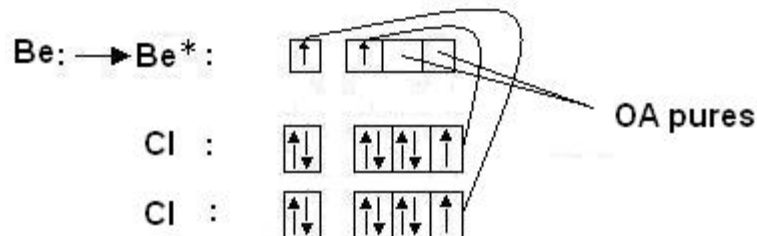


L'angle ($\psi_1 \wedge \psi_2$) = 180° c'est l'angle entre les deux liaisons.

Exemple : BeCl2

Be : $1s^2 2s^2$ (état fondamental) \rightarrow Be : $1s^2 2s^1 2p^1$ (état excité)

Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$



Les OA hybrides ont la même direction, l'angle entre les 2 liaisons est de 180° . La **molécule** est donc **linéaire**.

Remarque : un atome hybridé SP possède une géométrie linéaire.

b) Hybridation SP^2

C'est un mélange d'une orbitale S et de deux orbitales P. pour former 3 orbitales hybrides équivalentes et de même symétrie. Le mélange donne 3 fonctions ψ_1, ψ_2 et ψ_3 .

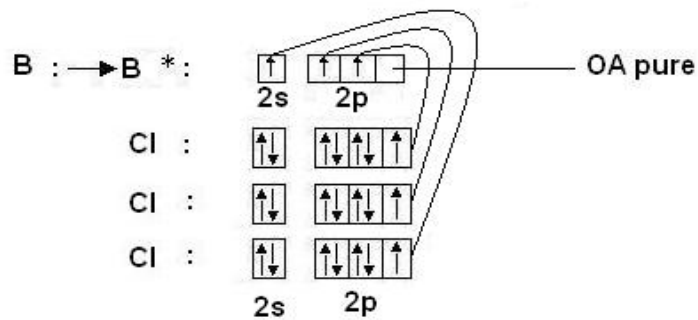
$$\begin{cases} \Psi_1 = C_1 \cdot \psi_s + C_1' \cdot \psi_{p_x} + C_1'' \cdot \psi_{p_y} \\ \Psi_2 = C_2 \cdot \psi_s + C_2' \cdot \psi_{p_x} + C_2'' \cdot \psi_{p_y} \\ \Psi_3 = C_3 \cdot \psi_s + C_3' \cdot \psi_{p_x} + C_3'' \cdot \psi_{p_y} \end{cases}$$

Les trois fonctions sont disposées à 120° .

Exemple : BCl_3

B : $1s^2 2s^2 2p^1$ (état fondamental) \rightarrow B : $1s^2 2s^1 2p^2$ (état excité)

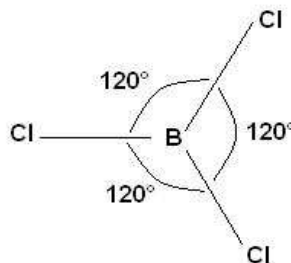
Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$



Donc le Bore dans le BCl_3 est hybridé SP^2 .

Remarque :

Un atome hybridé SP^2 possède une géométrie triangulaire.

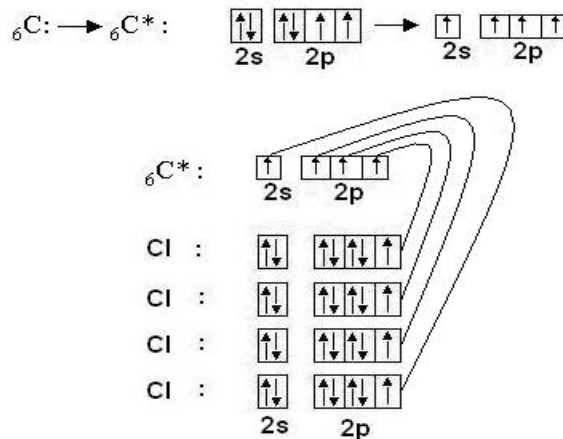


c) Hybridation SP^3

C'est un mélange d'une orbitale S et de trois orbitales P conduisant à 4 orbitales hybrides. Ce mélange donne bien à 4 fonctions ψ_1, ψ_2, ψ_3 et ψ_4 :

$$\begin{cases} \Psi_1 = C_1 \cdot \psi_s + C_1' \cdot \psi_{p_x} + C_1'' \cdot \psi_{p_y} + C_1''' \cdot \psi_{p_z} \\ \Psi_2 = C_2 \cdot \psi_s + C_2' \cdot \psi_{p_x} + C_2'' \cdot \psi_{p_y} + C_2''' \cdot \psi_{p_z} \\ \Psi_3 = C_3 \cdot \psi_s + C_3' \cdot \psi_{p_x} + C_3'' \cdot \psi_{p_y} + C_3''' \cdot \psi_{p_z} \\ \Psi_4 = C_4 \cdot \psi_s + C_4' \cdot \psi_{p_x} + C_4'' \cdot \psi_{p_y} + C_4''' \cdot \psi_{p_z} \end{cases}$$

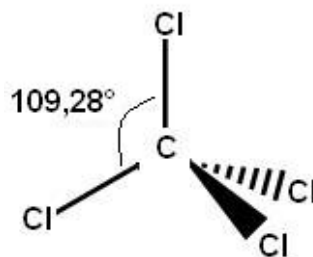
Exemple : CCl_4



Donc le carbone dans CCl_4 est hybridé SP^3 .

Remarque :

Un atome hybridé SP^3 possède une géométrie tétraédrique.



III- PREVISION DES CONFIGURATIONS SPATIALES DES MOLECULES

1) Modèle V.S.E.P.R (répulsion entre les paires électroniques de valence)

Gillespie a développé une méthode basée sur le principe de Lewis qui prévoit la géométrie de la molécule.

Cette méthode est connue sous le nom de la théorie de la répulsion entre les paires électroniques de valence (V.S.E.P.R).

Cette méthode a comme objectif de prévoir la géométrie des molécules de type AX_nE_m avec $n+m \leq 6$ à partir du nombre de doublets électroniques mis en jeu autour de l'atome central.

2) Principe de la théorie de Gillespie

L'arrangement le plus probable pour certains nombres de paires électroniques est celui qui minimise les forces de répulsion électroniques.

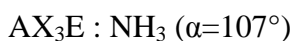
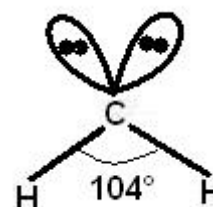
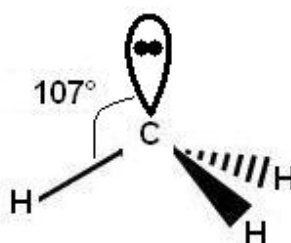
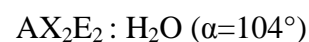
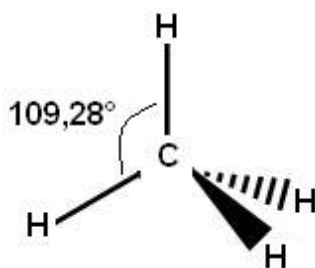
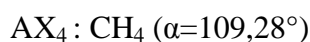
Selon le nombre de doublets libres et le nombre d'atomes, les formes géométriques possibles sont données dans le tableau ci-dessous.

p	n	m	type	Géométrie de base	Forme de base	Angles	Exemples
2	2	0	AX_2	Droite	Linéaire	180	$\underline{BeCl}_2, \underline{CO}_2, \underline{HCN}$
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	
3	3	0	AX_3	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	$\underline{BF}_3, \underline{AlCl}_3$
3	2	1	AX_2E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V	120	$\underline{SO}_2, \underline{SnCl}_2, O_3$
3	1	2	AXE_2	Triangle équilatéral	Linéaire	180	
4	4	0	AX_4	Tétraèdre	Tétraèdre	109,5	$\underline{CH}_4, \underline{NH}_4^+, \underline{SO}_4^{2-}$
4	3	1	AX_3E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109,5	$\underline{NH}_3, \underline{H}_3O^+$
4	2	2	AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée Forme de V	109,5	$\underline{H}_2O, \underline{H}_2S$
4	1	3	AXE_3	Tétraèdre	Linéaire	180	
5	5	0	AX_5	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	120 et 90	\underline{PCl}_5
5	4	1	AX_4E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	$\underline{SF}_4, \underline{TeCl}_4$
5	3	2	AX_3E_2	Bi-pyramide triangle	Forme de T	90	$\underline{ICl}_3, \underline{ClF}_3$
5	2	3	AX_2E_3	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	$I_3^-, \underline{XeF}_2, \underline{ICl}_2^+$
5	1	4	AXE_4	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	
6	6	0	AX_6	Octaèdre	Octaèdre	90	\underline{SF}_6
6	5	1	AX_5E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	$\underline{BrF}_5, \underline{IF}_5$
6	4	2	AX_4E_2	Octaèdre	Carrée (plane)	90	$\underline{XeF}_4, \underline{BrF}_4^+$
6	3	3	AX_3E_3	Octaèdre	Forme de T	90	
6	2	4	AX_2E_4	Octaèdre	Linéaire	180	

3) Influence du nombre de paires libres

Une paire libre occupe plus d'espace qu'une paire liante. L'angle entre les liaisons diminue si le nombre de doublets libres augmente.

Exemple :

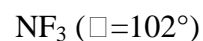
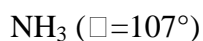


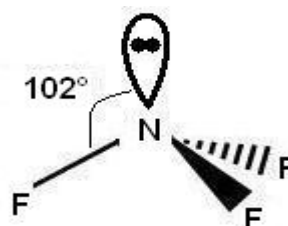
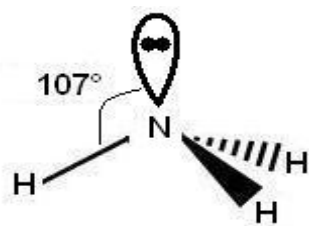
Cette diminution régulière est due aux répulsions des paires libres qui occupent autour de l'atome A un volume plus important que les paires liées essentiellement bloquées entre les atomes A et X.

4) Influence de l'électronégativité de l'atome X

Plus la densité électronique sur l'atome X est importante plus l'angle est petit. Lorsque l'électronégativité χ de l'atome X augmente, A restant le même, les paires liées sont plus attirées vers X et l'angle diminue.

Type AX ₃ E	PCl ₃	PBr ₃	PI ₃
$\chi(X)$	3,3	3,0	2,8
Angle AXA	100,3°	101,5°	102°

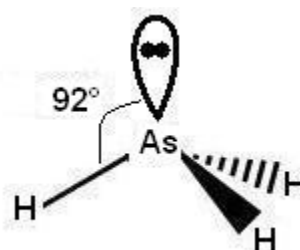
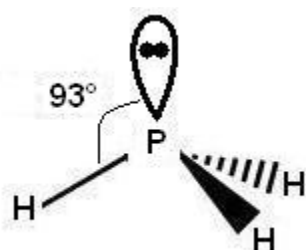
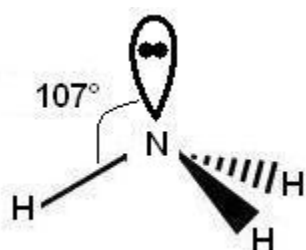




5) Influence de l'électronégativité de l'atome central A

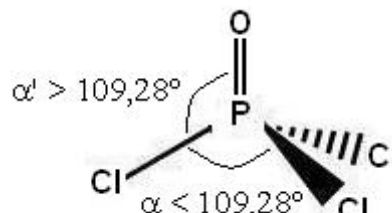
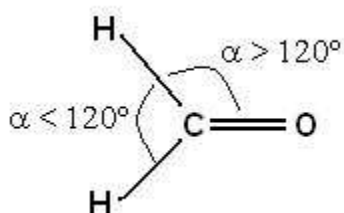
Plus l'atome central est électronégatif plus les angles entre les liaisons sont grandes. Dans la série AX_3E_1 : NH_3 , PH_3 , AsH_3 , on détermine expérimentalement : $\text{H-N-H} = 107,3^\circ$; $\text{H-P-H} = 93,3^\circ$; $\text{H-As-H} = 91,8^\circ$.

Dans le groupe V_A , l'électronégativité décroît de l'azote à l'antimoine, les paires liées sont plus attirées vers l'atome d'azote dans NH_3 que vers l'atome d'arsenic dans AsH_3 , donc leur répulsion est plus forte et l'angle est plus élevé.



6) Cas des liaisons multiples

Les deux paires d'une double liaison ou trois paires d'une triple liaison occupent plus d'espace autour de l'atome central qu'une paire simple.



Remarques :

La méthode VSPER apporte rapidement des renseignements sur la géométrie spatiale des molécules, confirmés par les analyses de structure aux rayons X.

La théorie d'hybridation permet d'expliquer la géométrie de certaines molécules. Elle donne aussi les valeurs des angles que font entre elles les directions des liaisons dans une molécule polyatomique.

Les O.A. hybrides ont un maximum de densité électronique dans la direction des liaisons, (O.A. dirigées); elles conduisent toujours à la formation des **liaison σ** (recouvrement axial).

Dans le CH_4 , les 4 liaisons C–H sont identiques; les orbitales atomiques qui ont donné naissance aux O.M. correspondantes doivent être identiques. Pour cela, on doit combiner une O.A. 2s avec 3 O.A. 2P du carbone pour former 4 O.A. hybrides. Chaque O.A. hybride sera combiner avec une O.A. 1s d'un hydrogène. On obtient 4 O.M. liantes de même énergie et 4 O.M. (antiliantes) également de même énergie.

Dans le C_2H_2 , chaque carbone forme 3 liaisons σ , d'où la nécessité de 3 O.A. hybrides. Elles sont obtenues en combinant entre elles une O.A. 2s et 2 O.A. de 2P du carbone. Le carbone est hybridé **sp²**. Il reste une OA Px pure sur chaque carbone, elles forment par un recouvrement latéral une liaison π .

L'obtention de 3 O.A. hybrides a nécessité la combinaison d'une OA 2s et 2 OA 2P (Pz ; Py); le carbone est hybridé **sp²**. La molécule C_2H_2 est triangulaire (plane). Les liaisons C–H forment entre elles des angles de 120.

