

Polycopié de cours à l'usage des étudiants de
première année classe préparatoire ST

ATOMES-MOLECULES

STRUCTURES ELECTRONIQUES ET LIAISONS CHIMIQUES

Réalisé par : Dr. TAIEB BRAHIMI Fawzia

Année universitaire 2018-2019

La chimie a un langage qui lui est propre :

Les éléments sont les lettres de l'alphabet :

Les composés sont les mots :

Les réactions chimiques sont les phrases de ce langage.

AVANT PROPOS

Ce polycopié de cours qui est adressé aux étudiants classes préparatoires aux écoles supérieures d'ingénieurs (domaine ST) représente une synthèse des cours que j'ai assurés depuis 1993 au sein de plusieurs départements à l'université de sciences et technologie d'Oran MB et école supérieure en génie électrique et énergétique d'Oran. Le contenu de ce polycopié résume tout ce qu'un étudiant doit connaître sur la structure électronique de la matière qui fait une partie essentielle de la chimie générale.

Le chapitre I concerne la structure électronique de l'atome. Il traite la quantification de l'énergie dans le modèle semi-atomique (dualité onde-corpuscule de la lumière, spectre optique de l'hydrogène, modèles classiques de l'atome, modèle de Bohr, spectre des ions hydrogéoïdes). Le chapitre II est axé sur le modèle quantique de l'atome où est introduite une théorie nécessaire à la description rigoureuse des propriétés de l'atome, la mécanique ondulatoire, (L'équation de Schrödinger). La configuration électronique des atomes dans la théorie quantique sera évoquée en détail dans le chapitre III avec des exemples appropriés. Le chapitre IV est dédié à la classification périodique des éléments où seront traités plusieurs points (principe de la classification périodique, propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments, le rayon atomique, ionique, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'électronégativité). Le chapitre v est réservé à la structure électronique de la molécule et la liaison chimique (la liaison ionique, la liaison covalente, structure de Lewis des molécules poly-atomiques. Et enfin les trois derniers chapitres regrouperont la méthode VSEPR, la liaison covalente dans le modèle quantique, la méthode LCAO, formation et nature des liaisons, diagramme énergétique des molécules, l'étude des molécules polyatomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques.

Chaque chapitre est renforcé avec des exemples d'application afin d'aider l'étudiant à mieux assimiler les nouvelles notions pour mener à bien son examen. Il est essentiel que l'étudiant, à cette étape de son développement intellectuel, se prenne en main et contrôle lui-même son assimilation des notions élémentaires.

Dr. TAIEB BRAHIMI Fawzia

Maitre de conférences classe B à ESGEE Oran

SOMMAIRE

<i>AVANT PROPOS</i> -----	<i>i</i>
<i>ITRODUCTION</i> -----	<i>ii</i>

CHAPITRE I

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

1- Théorie électromagnétique de Maxwell-----	1
2- Spectre électromagnétique-----	3
3- Effet photoélectrique-----	3
4- Dualité Onde – Corpuscule-----	4
5- Spectre d'émission des raies visibles de l'atome d'hydrogène-----	4
6- Modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène-----	5
7- Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène-----	8
8- Cas des hydrogénoïdes -----	9
9- Dualité onde corpuscule : Relation de Louis De Broglie-----	10
10- Principe d'incertitude d' Heisenberg-----	11

CHAPITRE II

MODEL ORBITAL DE L'ATOME

1- Fonction d'Onde -----	12
2- Probabilité de Présence de l'électron à un instant t -----	12
3- Solutions de l'équation de Schrödinger -----	13
4- Représentation spatiale des orbitales atomiques -----	16
a- Orbitale type s -----	16
b- Orbitale type p -----	16
c- Orbitale type d -----	17

CHAPITRE III

CONFIGURATION ELECTRONIQUE DES ATOMES

1- Principe d'exclusion de Pauli -----	18
2- Règle de Hund (règle du spin maximal). -----	19
3- Principe de stabilité (ou règle de Klechkowski ou ordre de ----- remplissage).	20
4- Répartition des électrons dans les orbitales atomiques -----	20
5- Structures électroniques des ions -----	20
6- Exception à la règle de Klechkowski -----	21
7- Propriétés magnétiques des atomes -----	21

CHAPITRE IV

CLASSIFICATION PERIODIQUE

1- La Classification périodique moderne-----	23
2- Répartition des éléments dans le tableau périodique-----	24
3- Propriétés physiques des éléments-----	27
4 - Propriétés Périodiques Des Eléments -----	28
4.1. Rayon atomique -----	28
4.2. Energie d'ionisation (EI) -----	30
4.3. Affinité électronique (A_E) -----	31
4.3. Electronegativité (E_n) ou (χ) -----	32
5- Règle de Slater Atomes poly-électroniques-----	34

CHAPITRE V

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE LA MOLECULE LES LIAISONS CHIMIQUES

1- Théorie de Lewis-----	37
--------------------------	----

2- Diagramme de Lewis des molécules-----	38
3- Les différents types de liaisons-----	38
4- Structure de Lewis des molécules poly-atomiques-----	39
5- Charges formelles-----	42
6- Mésonérie et résonance : Hybrides de résonance et structure de Lewis---	43
7- Exceptions à la règle de l'octet-----	44
8- Les limites du modèle de LEWIS-----	45

CHAPITRE VI

GEOMETRIE DES MOLECULES : LE MODELE VSEPR

4- Nomenclature VSEPR-----	46
5- Figure de répulsion-----	47
6- Géométrie des molécules-----	47
7- Valeurs réelles des angles de liaison -----	49
4-1. Influence du nombre de paires non liantes -----	49
4-2. Influence de l'électronégativité de l'atome central -----	50
4-3. Influence de l'électronégativité des ligands -----	50
5- Polarité de la liaison et moment dipolaire -----	52
6- Influence de la géométrie moléculaire sur les moments dipolaires globaux---	53
7- Le caractère ionique partiel de la liaison-----	55

CHAPITRE VII

LA LIAISON COVALENTE DANS LE MODELE QUANTIQUE

ASPECT MATHEMATIQUE : LA METHODE L.C.A.O

1- Aspect mathématique : la méthode L.C.A.O -----	57
2- Formation des liaisons -----	57
3- Aspect énergétique de la molécule-----	59

4- Diagramme énergétique et ordre de la liaison-----	59
4-1. Diagramme énergétique d'une molécule diatomique de la seconde période -----	60
4-2. Molécule diatomiques homonucléaires-----	61
4-3. Molécule diatomique hétéronucléaire-----	62
5- Stabilité de la liaison et des molécules -----	63

CHAPITRE VIII

HYBRIDATION DES ORBITALES ATOMIQUES

(MOLECULES POLY ATOMIQUES)

1- Hybridation des orbitales atomiques-----	64
2- Hybridation sp^3 -----	65
3- Hybridation sp^2 -----	67
4- Hybridation sp -----	69

<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u> -----	72
--	----

<u>ANNEXES</u> -----	74
----------------------	----

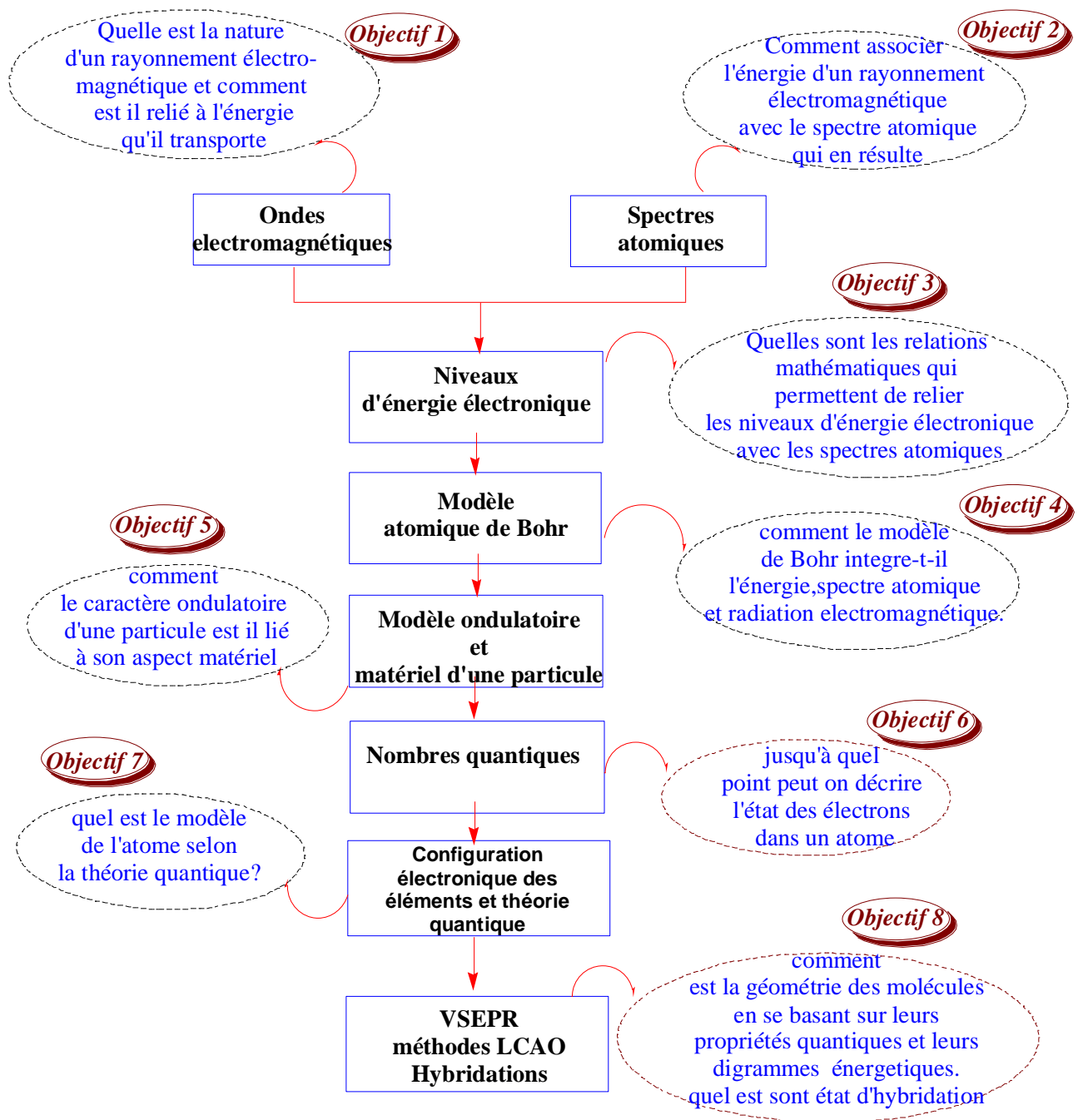


Schéma de synthèse du polycopié de cours

INTRODUCTION

Avec la présentation du modèle de la théorie quantique, nous croyons nécessaire de faire le point sur les modèles atomiques, non seulement pour montrer leur évolution, mais aussi pour faire ressortir qu'il n'est pas facile de saisir la réalité qui se cache derrière le modèle le plus récent.

CHAPITRE I

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

1- Introduction : l'interaction entre la matière et le rayonnement a permis d'élucider la structure électronique des atomes. Donc c'est quoi un rayonnement ? Comment il interagit avec la lumière?

2- Théorie électromagnétique de Maxwell :

D'après Maxwell, tout rayonnement (même la lumière) consiste en la propagation d'un champ électromagnétique dont la valeur varie périodiquement au cours du temps (Figure I.1). Une onde est caractérisée par :

- ✓ la vitesse de propagation
- ✓ la longueur d'onde
- ✓ la fréquence ν (nombre d'oscillations par seconde).

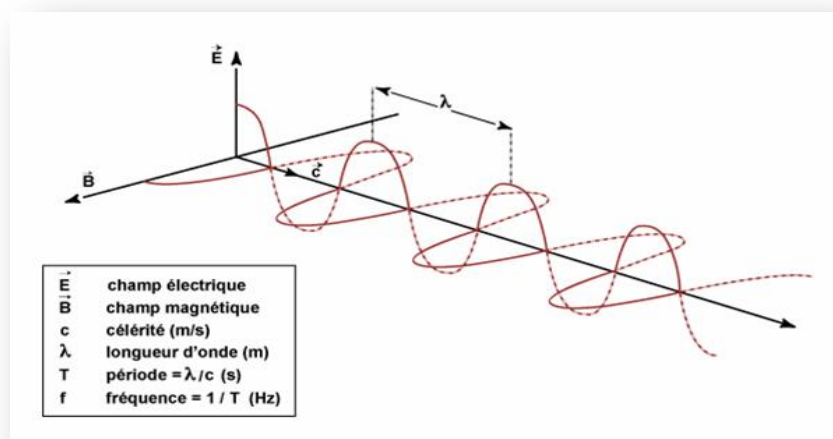


Figure I.1 : Schéma d'une onde électromagnétique ou lumineuse.

Dans le vide, la vitesse de propagation $C=2,9979.108 \text{ m.s}^{-1}$, $C= \lambda.\nu$

Longueur d'onde λ : distance séparant 2 crêtes ou 2 creux consécutifs, unité (m)

Fréquence de l'onde ν nombre de longueurs d'ondes par seconde en un point de l'espace, unité Hz (s^{-1}).

3- Spectre électromagnétique :

Les ondes électromagnétiques, caractérisées par un champ électrique et un champ magnétique, couvrent un large spectre de fréquence ou de longueurs d'onde.

Elles comprennent par ordre croissant des fréquences :

Les ondes radio, les micros ondes, l'infrarouge, la lumière visible, l'ultra violet, rayons x et rayons γ . Chaque type de rayonnement est caractérisé par une gamme de fréquence (figure I.2).

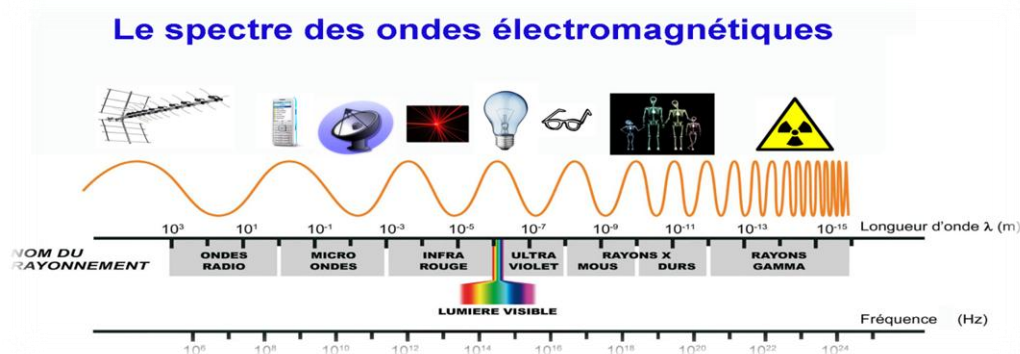


Figure I.2 : spectre électromagnétique

L'œil humain n'est sensible qu'à un très petit domaine de l'ensemble du spectre (le visible $\lambda=0.39 \mu\text{m}$ couleur violet et $\lambda=0.77$ couleur rouge) (figure I.3).

- a- **Spectre continu** : quand le spectre de la lumière blanche contient la totalité des ondes lumineuses et la fréquence peut prendre toutes les valeurs d'une façon continue.
- b- **Spectre discontinu** : appelé aussi spectre de raie il est composé de plusieurs raies séparées émis par un élément pur. Par exemple les spectres de raies émis par les radiations des lampes de sodium ou d'hydrogène.

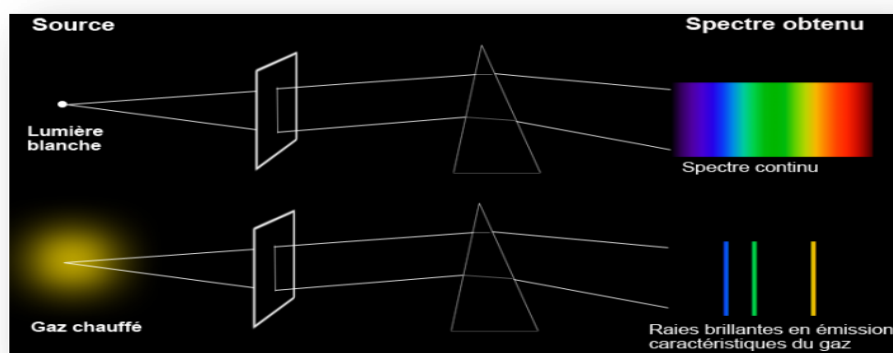
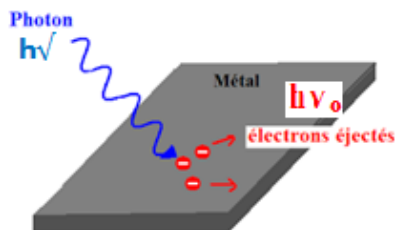


Figure I.3 : spectre continu et discontinu

4- **Effet photoélectrique** : découvert en 1887 par Heinrich Hertz.

Principe : lorsqu'une surface métallique (zinc, cuivre, ...) est soumise à l'action d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , des électrons sont émis de cette surface.



$h\nu$: énergie d'irradiation ou incidente.

$h\nu_0$: énergie d'extraction des électrons ou énergie du seuil photoélectrique.

Pour expliquer le phénomène, Einstein s'appuya sur la théorie des quanta. Il considère le rayonnement électromagnétique comme étant constitué d'un flux de particules qu'il appela photons et chaque photon transporte un quantum d'énergie ($h\nu$).

Le bilan énergétique s'écrit :

Energie du photon incident = énergie d'extraction + énergie cinétique de l'électron émis.

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

ν_0 : fréquence minimale produisant l'effet photoélectrique pour un métal donné appelé fréquence de seuil.

m : masse de l'électron et v sa vitesse. $h = 6,602 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$ (constante de Planck)

Donc l'effet photoélectrique c'est l'énergie lumineuse envoyée est absorbée par le métal qui libère des électrons.

Trois cas se présentent selon le métal irradié :

- ☞ Si $h\nu < h\nu_0$: radiation insuffisante pour extraire les électrons.
- ☞ Si $h\nu = h\nu_0$: radiation juste suffisante pour extraire l'électron du métal (énergie d'ionisation du métal)
- ☞ Si $h\nu > h\nu_0$: la radiation envoyée extrait des électrons au métal et l'excédent d'énergie est utilisé par les électrons comme énergie cinétique → effet photoélectrique.

5- Dualité Onde - Corpuscule :

Max Planck voit l'énergie comme une onde lumineuse puisque $\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, or Einstein a montré l'équivalence entre masse et énergie tels que :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E = mc^2 \\ \Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{mc^2 = h\frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mc}}$$

C : célérité de la lumière, ν : fréquence, λ : longueur d'onde, h : constante de Planck

Cette relation traduit un double aspect de la lumière :

- ✓ aspect corpusculaire
- ✓ aspect ondulatoire

6- Spectre d'émission des raies visibles de l'atome d'hydrogène :

Quand on soumet de l'hydrogène gazeux à une décharge électrique de forte intensité, les molécules H_2 absorbent de l'énergie et les liaisons H-H sont rompues. Ces atomes sont excités, ils possèdent un excédent d'énergie, ils libèrent en émettant de la lumière à différentes longueurs d'onde. C'est ce qu'on appelle le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

- Lorsqu'on fait passer à travers un prisme la lumière émise par des atomes d'hydrogène excités, on ne détecte que quelques raies et chacune de ces raies correspond à une longueur d'onde déterminée (figure I.4).

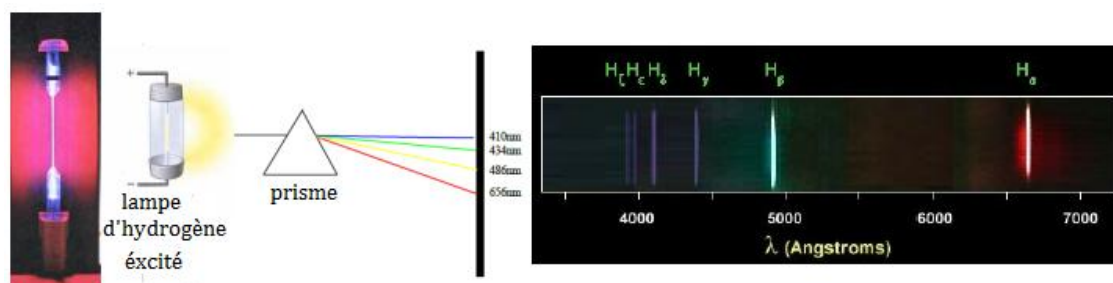


Figure I.4 : Schéma de l'expérience de H_2 soumis à une décharge électrique

Le spectre de l'hydrogène obtenu est un spectre de raies parce que l'électron de l'atome d'hydrogène n'a accès qu'à certains niveaux d'énergie. On dit que l'énergie de l'électron est quantifiée (postulat de Planck) : seules certaines valeurs de l'énergie sont permises, on parlera de niveaux d'énergie. L'électron passe d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur en émettant une lumière de longueur d'onde λ (figure I.5).

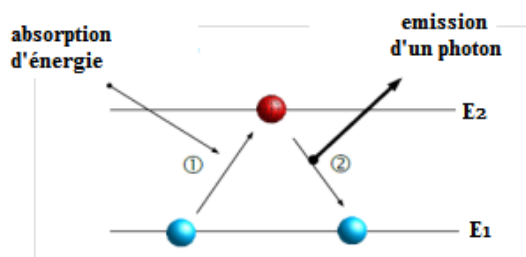


Figure I.5 : schéma d'une transition électronique.

- Johannes Rydberg et Ritz montrent que les longueurs d'onde de toutes les raies pouvaient se mettre sous la forme :

$$\bar{\nu}_{n_1, n_2} = \frac{1}{\lambda_{n_1, n_2}} = \frac{\nu_{n_1, n_2}}{c} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Où n_1 et n_2 sont des entiers avec $n_2 > n_1$

$R_H = 1,09738 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ (la constante de Rydberg).

λ_{n_1, n_2} : longueur d'onde correspondant à la transition entre les niveaux n_1 et n_2 .

$\bar{\nu}$ (nombre d'onde) : la fréquence de transition entre les niveaux n_1 et n_2 . (m^{-1})

Ces raies sont groupées en séries spectrales, situées dans divers domaines de longueur d'onde. Chaque série est désignée par le nom du savant qui l'a découverte (voir tableau I.1).

Série	n_1	n_2	Domaine spectrale
Lyman (1909)	1	2,3,4,...	UV
Balmer (1885)	2	3,4,5,...	Visible
Paschen (1909)	3	4,5,6,...	IR proche
Brackett (1922)	4	5,6,7,...	IR proche
Pfund (1926)	5	6,7,8,...	IR lointain
Humphreys (1956)	6	7,8,9,...	IR lointain

7- Modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

En 1912, Niels Bohr a proposé un modèle de structure atomique en prenant comme exemple le modèle de l'hydrogène.

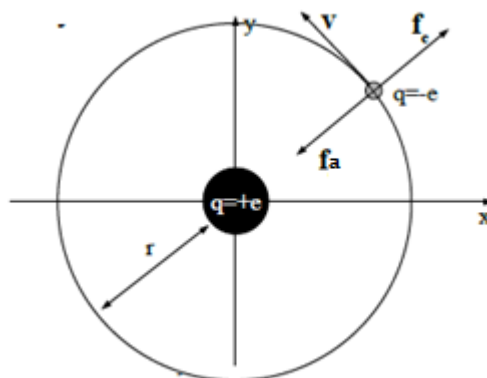
Il a émis trois postulats :

- ☞ Les électrons tournent en orbite autour du noyau à des distances bien déterminées.

- ☞ Les électrons n'émettent pas de rayonnement lorsqu'ils sont sur les orbites (orbites permises). Leur énergie est constante. Ces orbites sont appelées états stationnaires. C'est-à-dire que l'énergie de l'électron est quantifiée et les orbites permises sont appelées les états énergétiques.
- ☞ Un électron n'émet pas de rayonnement que s'il tombe d'un état énergétique élevé à un état plus faible. Alors à chaque changement d'orbite de l'électron on aura :
 - ✓ Absorption d'énergie si l'électron s'éloigne du noyau. (ΔE absorbée).
 - ✓ Emission d'énergie si l'électron se rapproche du noyau (ΔE émise).
- ☞ Les rayons des orbites permises sont également quantifiés → chaque état énergétique à un rayon.

1^{er} postulat :

L'électron de l'atome d'hydrogène de masse m est animé d'une vitesse \vec{v} , décrit autour du noyau (proton) une orbite circulaire de rayon r .



L'électron maintiendra sa position sur l'orbite donnée à condition que la force centrifuge \vec{f}_c soit exactement compensée par la force d'attraction coulombienne \vec{f}_a (entre le proton et l'électron) :

$$|\vec{f}_c| = |\vec{f}_a| \quad \text{avec} \quad f_c = m\gamma_N = \frac{mv^2}{r}$$

$$f_a = \frac{Kq q'}{r^2} \quad \text{avec} \quad (K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9 \text{ MKSA} \text{ et } \epsilon_0 : \text{permittivité du}$$

vide).

$$\text{Donc : } f_a = \frac{K(-e)(+e)}{r^2} \quad \text{or} \quad \frac{mv^2}{r} = \frac{Ke^2}{r^2} \rightarrow \boxed{mv^2 = \frac{Ke^2}{r}} \quad (1)$$

2^{ème} postulat : bilan énergétique

Conservation de l'énergie totale de l'électron : $E_T = \text{Energie cinétique} + \text{Energie potentielle}$.

Soient :

E_p l'énergie potentielle due à l'attraction du noyau :

$$E_p = \int_{\infty}^r f_a dr = ke^2 \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2} = ke^2 (-1/r)_{\infty}^r = -\frac{Ke^2}{r} \quad \left. \vphantom{E_p} \right\} \Rightarrow \boxed{E_T = -\frac{1}{2} \frac{Ke^2}{r}} \quad (2)$$

E_C l'énergie cinétique de l'électron : $E_C = \frac{1}{2} \frac{Ke^2}{r}$

On remarque que l'énergie totale varie en fonction du rayon r.

Puisque l'électron rayonne de façon discontinue, Bohr pose un 2^{ème} postulat :

Le moment cinétique du système est quantifié. Il ne prend que des multiples entiers de $\frac{h}{2\pi}$ appelé unité quantique :

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \rightarrow \boxed{v = \frac{nh}{2\pi mr}} \quad (3)$$

Avec :

n : nombre quantique principale

h : constante de Planck : $6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.S}$

$$\text{Donc de (1) et (3) on aura : } \frac{Ke^2}{r} = \frac{mn^2}{4\pi^2} \frac{h^2}{(mr)^2} \rightarrow \boxed{r = \frac{n^2}{4\pi^2} \frac{h^2}{m ke^2}} \quad (4)$$

La relation (4) montre que le rayon de l'orbite est quantifié.

Soit $r_n = a_0 \cdot n^2$ avec $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ (le rayon de la 1^{ère} orbite).

Si on remplace le rayon r dans l'expression (2) on aura :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad \text{avec} \quad E_1 = -\frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2}$$

Alors on aura pour :

$$n = 1 \rightarrow E_1 = -13.6 \text{ eV} \quad ; \quad r_1 = a_0 = 0.529 \text{ \AA}$$

$$n = 2 \rightarrow E_2 = -13.6/4 \text{ eV} \quad ; \quad r_2 = 4 a_0$$

$$n = 3 \rightarrow E_3 = -13.6/9 \text{ eV} \quad ; \quad r_3 = 9 a_0$$

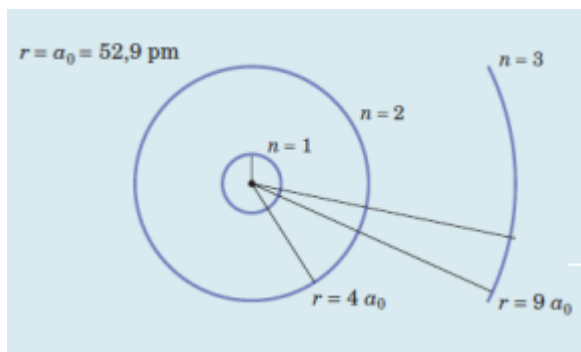


Figure I.6 : représentation des orbites circulaires partielles de l'atome d'hydrogène.

Donc l'énergie quantifiée de l'électron peut s'écrire sous la forme : $E_n = -13.6/n^2 \text{ eV}$ (5)

Lorsque $n = 1$ → l'atome est à son état fondamental.

Pour $n > 1$ → l'électron est dans un état excité.

Pour $n = \infty$ → l'atome est ionisé (l'électron a quitté l'atome).

3^{ème} postulat :

L'atome n'émet ou n'absorbe de l'énergie que lorsque l'électron passe d'une orbite stationnaire à une autre (figure 7). L'énergie émise ou absorbée par l'électron est donnée par la relation :

$\Delta E = h\sqrt{\nu}$ où h : constante de Planck et $\sqrt{\nu}$: fréquence de l'onde du photon.

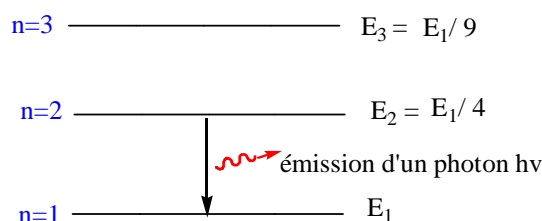


Figure I.7 : Schéma de la transition de l'électron avec émission d'énergie.

La variation de l'énergie entre niveau **1** et niveau **2** :

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = h\sqrt{\nu} = E_1 \left[\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \right] \quad \text{or} \quad h\sqrt{\nu} = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

$$\text{Donc on peut écrire : } hc\bar{\nu} = E_1 \left[\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \right] \rightarrow \bar{\nu} = \frac{E_1}{hc} \left[\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \right]$$

Or on a vu précédemment que la série de balmer s'écrit sous la forme :

$$\bar{\nu} = R_H \left[\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \right] \text{ avec } R_H = 1.09738 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ (la constante de Rydberg).}$$

On remarque que $\frac{E_1}{hc}$ est très voisine de R_H . Il existe donc un bon accord entre l'expérience et la théorie de Bohr (spectre d'émission et atome hydrogène).

8- Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène :

À partir de l'équation (5) , il est possible de calculer l'énergie des divers états où se trouve l'atome de l'hydrogène (figure I.8).

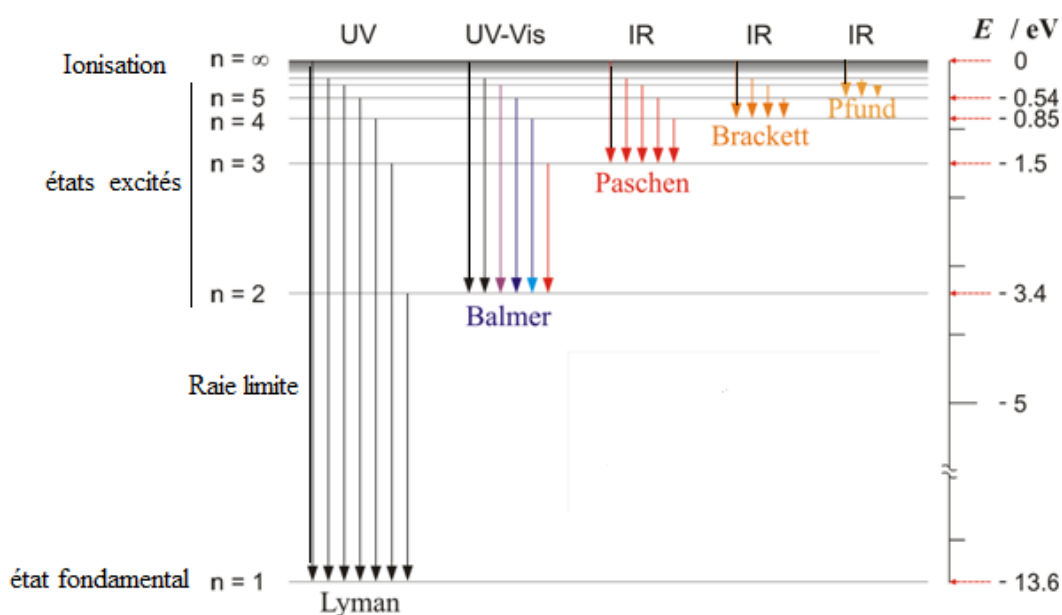


Figure I.8 : diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.

Energie d'ionisation :

$E_{\infty} - E_1 = 13.6 \text{ eV} \rightarrow$ c'est l'énergie qu'il faut fournir à l'atome pour lui arracher l'électron.



9 - Cas des hydrogénoïdes :

Définition : on appelle hydrogénoïde, un atome qui a perdu tous ces électrons sauf un.

Exemple : ${}^2\text{He}^+$; ${}^3\text{Li}^{2+}$... On remplace la charge du noyau par $(+Ze)$ au lieu de $(+e)$ dans l'atome de l'hydrogène et on garde le même raisonnement appliqué précédemment.

Extensions aux hydrogénoïdes :

* Le rayon de la n^{eme} orbite : $\rightarrow r_n = \frac{n^2 \epsilon_0 h^2}{\pi m z^2 e^2} \rightarrow \boxed{r_n = a_0 \frac{n^2}{z}}$

* L'énergie de liaison de l'électron au noyau de l'ion dans son état fondamental :

$$E_n = -\frac{m e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \cdot \frac{z^2}{n^2} \rightarrow \boxed{E_n = -13.6 \cdot \frac{z^2}{n^2} \text{ eV}}$$

* R hydrogénoïde : $R_{\text{H}} Z^2$.

Le modèle de Bohr présente encore des insuffisances (impossible de traiter les atomes plus lourds à plusieurs électrons). De plus, l'introduction de la quantification était arbitraire et le modèle basé sur la mécanique classique nécessite une théorie plus complète basée sur la nature ondulatoire (physique quantique).

10 - Dualité onde corpuscule : Relation de Louis De Broglie

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

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

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

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

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \rightarrow 2\pi r = n\lambda = \frac{nh}{mv}$$

Donc on peut dire que : l'électron est une onde (De Broglie) dont l'énergie est quantifiée (Bohr).

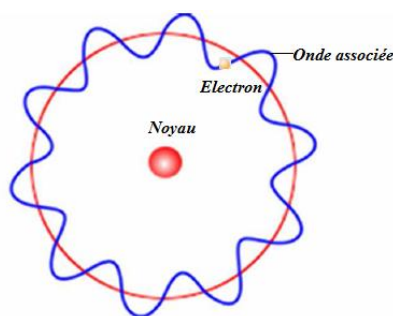


Figure I.9 : représentation de l'électron considéré comme une onde stationnaire

11 – Principe d'incertitude d' Heisenberg

Mécanique classique : pour une particule macroscopique, il est toujours possible de déterminer à tout instant la position et la vitesse d'une particule. Les grandeurs caractéristiques du système sont : espaces (x, y, z) ; vitesse et quantité de mouvement.

Mécanique quantique : A l'échelle atomique, la position et la vitesse d'une particule ne peuvent être connues avec certitude. C'est-à-dire pour voir des particules atomiques, il faut envoyer un rayonnement de très courte longueur d'onde (une grande énergie) , ce qui perturbe la particule et modifie ses propriétés. Heisenberg a montré que l'incertitude sur la position est liée à l'incertitude sur la vitesse par la relation :

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

Ou bien sous la forme : $\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{\hbar}{m}$ avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ et $p = mv$.

Cette relation admet une relation équivalente qui s'applique au couple énergie / temps :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar .$$

- Δx : Incertitude sur la position
- Δp : Incertitude sur la quantité de mouvement
- ΔE : Incertitude sur la mesure de l'énergie
- Δt : Durée de la mesure de l'énergie
- \hbar : Constante de Planck

Il n'est donc pas possible de connaître simultanément et avec précision la vitesse et la position d'une particule microscopique.

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

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

Conclusion

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

CHAPITRE II

MODEL ORBITAL DE L'ATOME

1- Fonction d'Onde

Dans la présentation quantique, chaque électron est une onde et son état est représenté par une fonction d'onde :

$\Psi(x, y, z, t)$ est une solution de l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\widehat{H}\psi = E\psi \leftrightarrow \left(\frac{-\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta + E_p \right) \psi = E \Psi \leftrightarrow \Delta\psi + \frac{(8m\pi^2)}{\hbar^2} (E - E_p) \psi = 0$$

Où :

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

Δ : Opérateur Laplacien : $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

E : énergie totale du système.

E_p : énergie potentielle

La résolution mathématique de cette équation n'est pas toujours réalisable, il faut faire des approximations. Les solutions sont des fonctions d'ondes stationnaires appelées orbitales et les valeurs permises de l'énergie totale E. A chaque valeur de E correspond une ou plusieurs orbitales atomiques.

Résoudre l'équation de Schrödinger c'est déterminer pour chaque électron les couples de variables i (ψ_i, E_i).

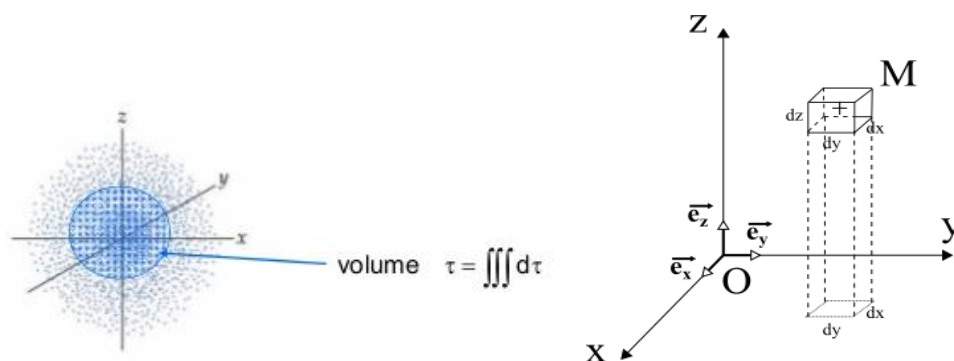
ψ_i est appelée fonction propre ou orbital atomique (OA) et E_i l'énergie propre.

Donc :

Pour une valeur d'énergie propre, il est possible d'avoir plusieurs fonctions propres qui vérifient l'équation de Schrödinger → **fonctions propres Orbitales atomique dégénérés.**

2- Probabilité de Présence de l'électron à un instant t

Chaque point représente une position possible pour l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental.



La probabilité de présence de l'électron dans le volume τ est donnée par la relation :

$$P = \iiint |\psi|^2 d\tau$$

Condition de normalisation : la probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace est égale à un (100%).

$$\iiint |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (d\tau : dx dy dz)$$

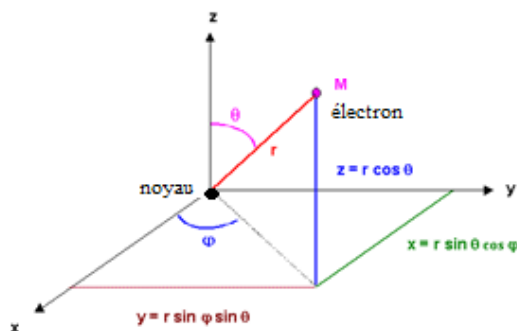
C'est-à-dire : l'électron est quelque part et peut être obtenue en découpant l'univers en une infinité d'éléments de volume $d\tau$. Cela correspond à faire la somme de probabilités de trouver l'électron dans chacun de ces éléments.

En mathématique on dit que ψ est normée : $\int dp = \int |\psi|^2 d\tau = 1$ avec : $\frac{dp}{d\tau} = |\psi(x, y, z)|^2$

Orbitales Atomiques

La résolution de l'équation nécessite de passer en coordonnées polaires (séparation des variables) :

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



Pour l'hydrogène, l'équation de Schrödinger ne peut être résolue que pour certaines valeurs de E (valeurs propres) :

$$E = -\frac{m_0 e^4}{8\varepsilon^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ (eV)}$$

On remarque que c'est la même équation de Bohr.

Le nombre entier n est appelé **nombre quantique principal**.

$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ dépend de trois nombres quantiques n, ℓ, m qui décrivent l'électron et qui apparaissent lors de la résolution de l'équation :

$$\Psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot \Theta_{\ell,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi). \quad (1)$$

Pour l'hydrogène, la probabilité de trouver l'électron est maximale pour $r = a_0$

Dans l'expression (1) on aura:

Une partie radiale : $R_{n,\ell}(r)$.

Une partie angulaire : $\Theta_{\ell,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$.

3- Solutions de l'équation de Schrödinger :

a- Energie propre : $E_n = -\frac{13.6}{n^2}$ (eV)

Même résultat que celui obtenu par le modèle de Bohr. Donc on peut dire que :

☞ Energie quantifiée.

☞ Dans le cas de l'atome de l'hydrogène, elle ne dépend que de n ($n > 0$) qui est le nombre quantique principal.

b- Fonctions propres ou orbitales atomique :

La résolution de l'équation de Schrödinger fait apparaître trois nombres quantiques :

Donc ψ_i dépend de trois nombres quantiques :

1- Nombre quantique principal n : Il définit la taille de l'orbital et l'énergie qui lui est associée.

$n \in N^*$ ($n > 0$) ; ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$). n Désigne une couche ou un niveau :

n	1	2	3	4
couche	K	L	M	N

2- Nombre quantique secondaire ℓ (ou azimutal) : il définit la forme générale de l'orbital atomique. Les valeurs de ℓ sont : $0 \leq \ell \leq n - 1$. Il désigne la sous couche à laquelle on attribue une lettre.

ℓ	0	1	2	3
Sous couche	s	p	d	f

3- Nombre quantique magnétique m : c'est le nombre magnétique, il définit la case quantique occupée par l'électron. m prend toutes les valeurs comprises entre : $-\ell \leq m \leq \ell$

Il y a $(2\ell + 1)$ valeurs de m, donc $2\ell + 1$ orbitales. Chaque orbitale atomique est donc caractérisée par une combinaison des trois nombres quantiques n, ℓ et m.

4- Nombre quantique de spin S : l'électron célibataire peut tourner aussi autour de son axe, ce qui le rend analogue à un aimant. Ces deux valeurs possibles sont appelées nombre quantique magnétique de spin ($1/2$ ou $-1/2$).

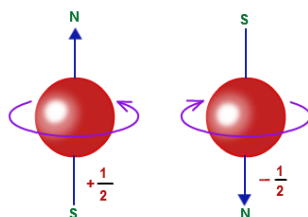


Figure II.1 : Nombre quantique de spin S

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

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

Par convention, l'électron de spin (↑) est placé à gauche et l'électron de spin (↓) est placé à droite.

Tableau II.1 : Récapitulatif des nombres quantiques

On range les orbitales en couches et sous couches dans le tableau suivant :

couches	Sous couches		fonction	Orbitale (Case quantique)	
n	ℓ	M	ψ		
n=1 (K)	$\ell = 0$	m = 0	$\Psi_{1,0,0}$	1s □	
n=2 (L)	$\ell = 1$	m = 0	$\Psi_{2,0,0}$	2s □	
		m = -1	$\Psi_{2,1,-1}$	2p _x , 2p _y , 2p _z □□□	
		m = 0	$\Psi_{2,1,0}$		
		m = 1	$\Psi_{2,1,1}$		
n= 3 (M)	$\ell = 0$	m = 0	$\Psi_{3,0,0}$	3s □	
		$\ell = 1$	m = -1	$\Psi_{3,1,-1}$	3p _x , 3p _y , 3p _z □□□
			m = 0	$\Psi_{3,1,0}$	
	m = 1		$\Psi_{3,1,1}$		
	$\ell = 2$	m = -2	$\Psi_{3,2,-2}$	3d _{xy} , 3d _{yz} , 3d _{x²-y²} , 3d _{z²} □□□□□	
		m = -1	$\Psi_{3,2,-1}$		
		m = 0	$\Psi_{3,2,0}$		
		m = 1	$\Psi_{3,2,1}$		
m = 2		$\Psi_{3,2,2}$			

4- Représentation spatiale des orbitales atomiques :

Chaque orbitale est caractérisé par trois nombres quantiques n, l, m .

Pour l'atome d'hydrogène, l'électron est délocalisé dans un volume de l'espace. Il est important pour comprendre la formation des liaisons chimiques et la forme des molécules de représenter spatialement les orbitales atomiques.

Orbitale type s :

Les fonctions d'ondes $1s$ et $2s$ ne dépendent que du rayon r suivant les expressions des solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\Psi_{1,0,0} = 1s = A_1 e^{-\frac{r}{a_0}} ; a_0 : \text{rayon de la 1}^{\text{ère}} \text{ orbite de Bohr}$$

$$\Psi_{2,0,0} = 2s = A_2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

Ce sont des orbitales atomiques de symétrie sphérique : orbitale s : $l = m = 0$

L'orbitale atomique définit une sphère de rayon r centrée sur le noyau (figure II.2) :

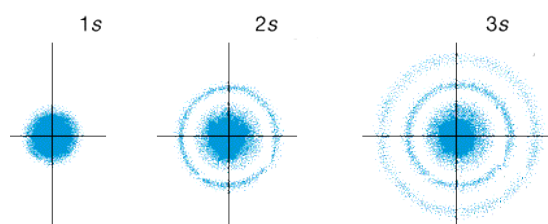


Figure II.2 : représentation graphique d'un orbital atomique ns

Orbitale type p :

Les fonctions d'onde $2p$ dépendent du rayon r , de θ et de φ , ce sont des orbitales atomiques directionnelles :

$$2P_x : \Psi_{2,1,0} = 2p_0 = B_0 r e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta$$

$$2P_y : \Psi_{2,1,1} = 2p_1 = B_1 r e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta \cos \varphi$$

$$2P_z : \Psi_{2,1,-1} = 2p_{-1} = B_1 r e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta \sin \varphi$$

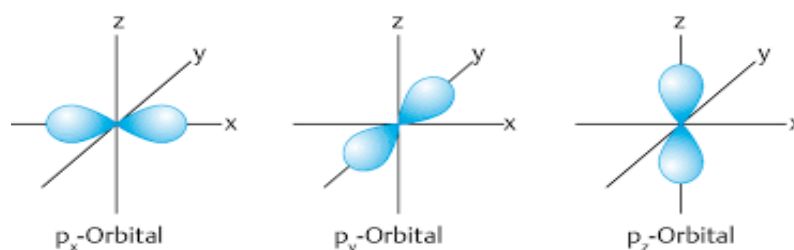


Figure II.3 : représentation graphique de l'orbitale atomique type p

Par exemple pour un électron décrit par l'orbitale P_x , la probabilité de présence est maximale selon l'axe x , est nulle selon les axes y et z : c'est une orbitale directionnelle.

☞ **Orbitale type d :**

$d : \ell = 2 ; m = -2, -1, 0, 1, 2. \rightarrow d_{-2}, d_{-1}, d_0, d_{+1}, d_{+2} \rightarrow 2d_{xy}, 2d_{yz}, 2d_{xz}, 2d_{x^2-y^2}, 2d_z^2$

Pour d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , la probabilité de présence est maximale selon la bissectrice des axes x , y , z .

Pour $d_{x^2-y^2}$, la probabilité est maximale selon les axes x , y et pour d_z^2 selon, l'axe z .

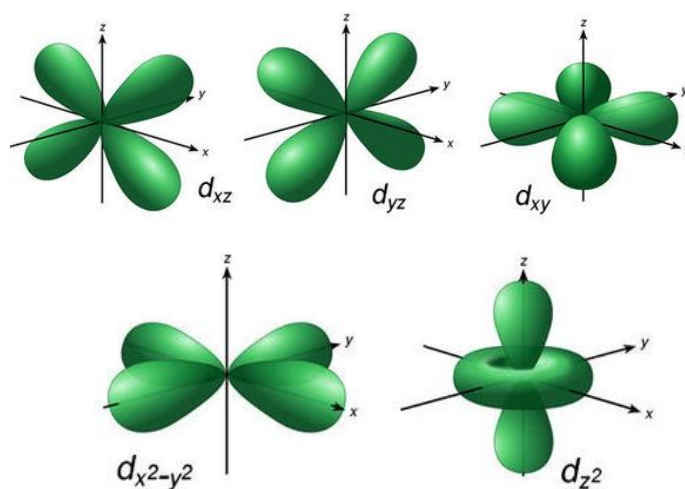


Figure II.4 : représentation graphique de l'orbitale atomique type d .

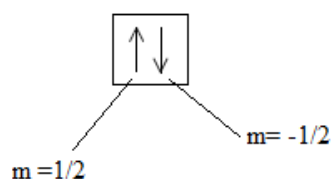
CHAPITRE III

CONFIGURATION ELECTRONIQUE DES ATOMES

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

1- Principe d'exclusion de Pauli :

Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir les quatre (4) nombres quantiques. Par exemple si n , ℓ , m sont identiques, alors on a s ou $(m_s) = -\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2} \rightarrow$ une orbitale atomique ne peut prendre que deux électrons qui auront des spins opposés : ils sont **antiparallèles ou appariés**. Si l'orbitale ne contient qu'un électron, celui-ci est dit **non-apparié ou célibataire**.



Une sous couche **s** contient 2 électrons (1 OA)

Une sous couche **p** contient 6 électrons (3 OA)

Une sous couche **d** contient 10 électrons (5 OA)

Une sous couche qui contient le maximum d'électrons permis est dite saturée.

C'est-à-dire : la couche de niveau n contiendra au maximum $2n^2$ électrons.

Exemple : $n=3 \rightarrow 18$ électrons $\rightarrow 2$ (3s)

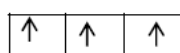
6 (3p)

10 3d)

2- Règle de Hund (règle du spin maximal).

Lorsque des orbitales atomiques ont même énergie (dégénérées), les électrons se répartissent avec un nombre maximum de spins parallèles.

Exemple : $2p^3$



Correct



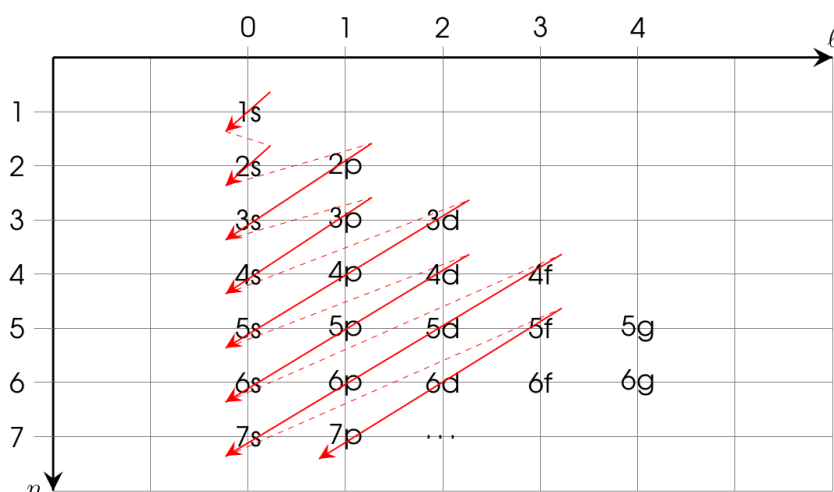
faux

3- Principe de stabilité (ou règle de Klechkowski ou ordre de remplissage).

A l'état fondamental, un atome se trouve dans son **état énergétique le plus stable correspondant à l'énergie la plus basse**. L'ordre de remplissage des sous couches est donné par **la règle de Klechkowski**.

- ☞ Les électrons commencent par saturer les niveaux de plus basse énergie, dans l'ordre : "1s", "2s", "2p", "3s", "3p"... c'est la règle dite du "**(n + ℓ) minimal**"
- ☞ Quand deux sous couches ont la même valeur pour la somme (n + ℓ) , la sous couche qui est occupée la première est celle dont le nombre quantique principal n est le plus petit.
- ☞ Les orbitales d'une même sous couche ont la même énergie.

L'ordre de remplissage selon la règle de Klechkowski est représenté dans le schéma suivant :



Règle de Klechkowski


L'ordre de remplissage en fonction de l'énergie croissante: **1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p 6f**

La règle de Klechkowski est aussi appelée « règles des diagonales » : l'ordre de remplissage est celui qu'indiquent les flèches en commençant par le haut.


4- Répartition des électrons dans les orbitales atomiques :


Eléments de niveau n = 1

- ✓ Hydrogène (${}^1\text{H}$) : $1s^1$ ↑ Les valeurs des nombres quantiques : n = 1 ; ℓ = 0 ; m = 0 ; m_s = +1/2


- ✓ Hélium (${}_{2}\text{He}$): $1s^2$  l'O.A est saturée. Les électrons sont appariés. On dit qu'ils forment un doublet électronique.


Eléments de niveau n = 2.

- ✓ Carbone (${}_{6}\text{C}$): $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$ Ou bien: $[\text{He}] 2s^2 2p^2$
- 


- ✓ Neon (${}_{10}\text{Ne}$): $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ Ou bien: $[\text{He}] 2s^2 2p^6$
- 

Eléments de niveau n = 3.

- ✓ Soufre (${}_{16}\text{S}$): $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^4$
- 

- ✓ Argon (${}_{18}\text{Ar}$): $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$
- 

Eléments de niveau n = 4.

- ✓ Manganese (${}_{25}\text{Mn}$): $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^5$
- 

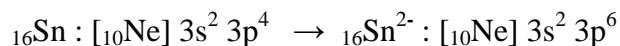
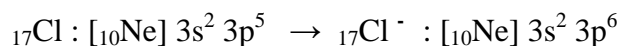
Après remplissage on écrit toujours: $(n-1) d^x ns^2$ et non : $ns^2 (n-1) d^x$.

5- Structures électroniques des ions :

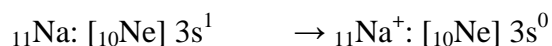
Les anions : on ajoute à la structure électronique de l'atome neutre un ou plusieurs électrons.

(1 électron pour chaque charge négative).

Exemples



Les cations : on enlève de la dernière couche de la structure électronique de l'atome neutre un ou plusieurs électrons. (1 électron pour chaque charge positive).



6- Exception à la règle de Klechkowski :

A partir du niveau $n = 4$, le remplissage des orbitales atomiques ne respecte pas rigoureusement la règle de Klechkowski. De nombreuses irrégularités apparaissent dans le remplissage de la sous couche d et f.

$(n+1) s^2 nd^{10}$ devient: $nd^{10} (n+1) s^2$.

$(n+1) s^2 nd^4$ devient: $nd^5 (n+1) s^1$.

$(n+1) s^2 nd^9$ devient: $nd^{10} (n+1) s^1$.

Exemples:

- Cuivre ($_{29}\text{Cu}$): $[_{18}\text{Ar}] \underline{3d^{10} 4s^1}$ cette structure est plus stable que $[_{18}\text{Ar}] \underline{3d^9 4s^2}$ car la couche $n = 3$ est complète (saturée) et présente donc une symétrie sphérique.
- Uranium ($_{92}\text{U}$): $[_{86}\text{Rn}] \underline{5f^4 6d^0 7s^2}$ cette structure est plus stable que $[_{86}\text{Rn}] \underline{5f^3 6d^1 7s^2}$

Règle de $(n+l)$ minimal (remplissage des électrons): parmi les orbitales atomiques vides, le remplissage prioritaire se fait pour le type d'orbitale atomique dont la somme des nombres quantiques $(n+l)$ est la plus petite. Si $(n+l)$ est la même entre les 2 types O.A., on choisit celle qui a n plus petit.

7- Propriétés magnétiques des atomes :

Si l'atome possède un ou plusieurs électrons célibataires on dit qu'il est paramagnétique

Ex : $1s^2 2s^2 2p^2$; $1s^2 2s^2 2p^4$; ...

Si l'atome ne possède aucun électron célibataire alors on dit qu'il est Diamagnétique.(aucune propriétés magnétique).

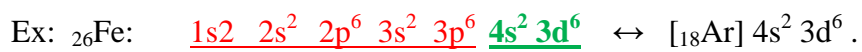
Ex : $1s^2 2s^2 2p^6$

a- Electrons de cœur et électrons de valence

Electrons de cœur : sont les électrons d'une couche électronique totalement remplis à l'exception de d et f. Les éléments qui possèdent des électrons de cœur sont très stable et très peu réactifs (gaz rares). Généralement, les atomes ont tous tendance a gagner ou à perdre des électrons de façon à avoir la configuration des gaz rares.

Electrons de valence : sont les électrons d'un atome qui n'appartiennent pas à une couche de cœur. Ce sont les électrons les plus externes d'un atome, ceux des O. A de plus haute énergie.

→ Ils sont responsables de la réactivité des éléments et de leurs propriétés chimiques.



e⁻ de Cœur

e⁻ de valence

CHAPITRE IV

CLASSIFICATION PERIODIQUE

La classification périodique telle que nous la connaissons est essentiellement due à **MENDLEIEV**. En 1870 il publia une table dans laquelle les éléments étaient sensiblement classés par ordre de masse atomique. D'autre part, les éléments ayant des propriétés semblables étaient classés sur la même colonne. Pour que sa classification tienne compte des familles il n'hésita pas à inverser l'ordre de certains éléments et à laisser des cases vides. Il pensait qu'on découvrirait plus tard les éléments manquants. Il décrivit par avance les propriétés que devraient avoir ces éléments. Ces éléments furent bien découverts par la suite et ils présentaient bien les propriétés prévues.

1- La Classification périodique moderne

Les éléments chimiques sont classés dans un tableau périodique (tableau de **Mendeleïev**), constitué de lignes et de colonnes. Ils sont rangés de gauche à droite dans le tableau par ordre croissant de leur numéro atomique Z .

Le tableau périodique contient 116 éléments. Il est séparé en quatre blocs S, P, D et F. Les éléments d'une même ligne horizontale du tableau périodique constituent une période. Les éléments d'une même colonne ayant la même configuration électronique de la couche externe constitue une famille ou groupe.

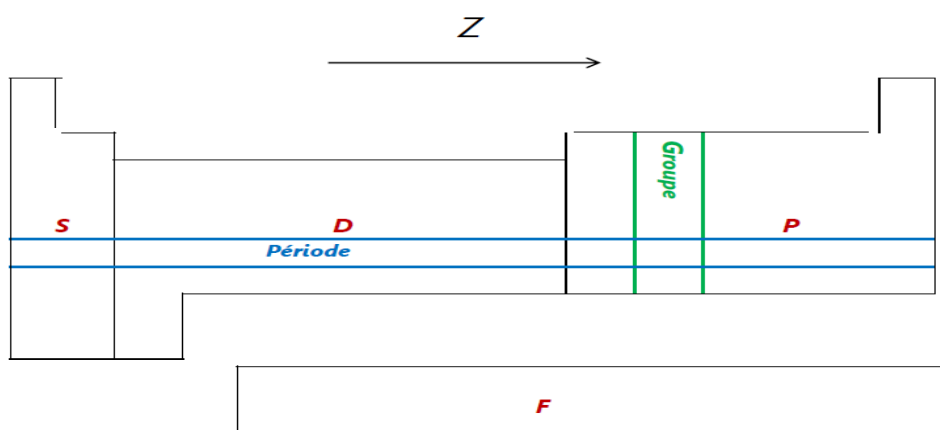


Figure III.1 : tableau périodique séparé en quatre blocs S, P, D et F

Les 4 blocs sont répartis suivant la structure électronique externe des éléments :

Bloc S (2 cases) : Il correspond aux éléments de la colonne 1 appelés alcalins qui sont monovalents, et de la colonne 2 appelés alcalino-terreux qui sont divalents.

Bloc P (10 cases) : les éléments appartiennent aux groupes des métaux trivalents(IIIA), des métalloïdes (IVA, VA, VIA), des halogènes (VIIA) et des gaz rares (VIIIA).

Bloc d (6 cases) : La première série des éléments possédant des orbitales d dite 1^{ière} série des éléments de transition correspond à la période de n. Elle correspond aux éléments allant de $_{21}\text{Sc}$ au $_{30}\text{Zn}$. Il existe trois séries d'éléments de transition $3d_i$, $4d_i$, $5d_i$ avec i variant de 1 à 10. On appelle ces nouvelles colonnes groupes : IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, IIB.

Exemple : Na $[\text{Ne}] 3s^1$ (**IA**) ; Cu $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ (**IB**)

Bloc f : il correspond aux lanthanides et actinides (peu évolution des propriétés). Appelées aussi terres rares.

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

2- Répartition des éléments dans le tableau périodique:

a- Périodes (Lignes) : La période correspond à une couche électronique identifiée par son nombre quantique principal noté (n). Il y a sept couches électroniques connues à l'état fondamental, donc sept (7) périodes.

Une période est remplie suivant le remplissage de Klechkowski : $ns (n-2) f (n-1) d np$.

- Quand $n \leq 4$ → la forme générale est **ns np**.
- Quand $n \geq 4$ → la forme générale est **ns (n-1) d np**.
- Quand $n \geq 6$ → la forme générale est **ns (n-2) f (n-1) d np**.

b- Groupes (Les colonnes) : Il y a dix huit (18) groupes :

- ☞ Huit (8) en sous groupe A
- ☞ Dix en sous groupe B

Les éléments de la même famille ont le même nombre d'électrons de valence : le numéro de famille correspond au nombre d'électrons de valence.

Sous groupe A :

Les huit familles sont dites principales numérotées de **IA** jusqu'à **VIIIA**, représentées par les deux blocs s et p.

colonne	1	2	13	14	15	16	17	18
groupe	I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	VIII _A
Structure électronique externe	ns ¹	ns ²	ns ² np ¹	ns ² np ²	ns ² np ³	ns ² np ⁴	ns ² np ⁵	ns ² np ⁶
Nombre e ⁻ de valence	1	2	3	4	5	6	7	8
Exemple d'élément	₃ Li	₁₂ Mg	₁₃ Al	₆ C	₇ N	₈ O	₉ F	₁₀ Ne

Un élément appartient au sous groupe A, si les électrons de valence sont répartis dans la sous couche comme suit :

- ✓ Famille des alcalins : ns¹ (colonne 1).
- ✓ Famille des alcalino-terreux : ns² (colonne 2).
- ✓ Famille du Bore : ns² np¹ (colonne 13).
- ✓ Famille du carbone : ns² np² (colonne 14).
- ✓ Famille de l'azote : ns² np³ (colonne 15).
- ✓ Famille de l'oxygène : ns² np⁴ (colonne 16).
- ✓ Famille des halogènes : ns² np⁵ (colonne 17) non métaux.
- ✓ Famille des gaz rares : ns² np⁶ (n= 2 à 7).
- ✓

Exemples : comment déterminer le groupe et sous groupe A ?

₃₇Rb : [₃₆Kr] 5s¹ : 1 e⁻ de valence → Rb appartient au groupe 1 et sous groupe A → I_A (période 5).

₃₃As : [₁₈Ar] 3d¹⁰4s²4p³ : 5 e⁻ de valence (2+3) → As appartient au groupe V sous groupe A (V_A)
la période = 4

Sous groupe B :

Famille situées entre **IIA** et **IIIA**, représentées par le bloc d (éléments de transition).

- ♣ un élément appartient au sous groupe B, si ses électrons de valence sont répartis dans la couche ns² (n-1) d^x np⁰ avec x allant de 1 à 10 ou encore ns (n-2) f (n-1) d np⁰. (la sous couche f apparaît à partir de n=6).

Colonne	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Groupe	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII _B			I _B	II _B
Structure électronique externe	$ns^2 (n-1) d^1$	$ns^2 (n-1) d^2$	$ns^2 (n-1) d^3$	$ns^1 (n-1) d^5$	$ns^2 (n-1) d^5$	$ns^2 (n-1) d^6$	$ns^2 (n-1) d^7$	$ns^2 (n-1) d^8$	$ns^1 (n-1) d^{10}$	$ns^2 (n-1) d^{10}$
Nombre e ⁻ de valence	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2

Remarque :

Groupes VIII : les éléments des colonnes 8, 9 et 10 (bloc d) appartiennent au groupe VIII.

On les appelle les triades. Leur configuration électronique se termine par d.

Groupe 0 : les éléments de la colonne 18 sont les gaz rares ou gaz nobles (gaz monoatomiques) : très grande stabilité.

Exemples : comment déterminer le groupe et sous groupe B ?

Il faut que la couche de valence soit de la forme :

- ✓ $ns^x (n-1)d^y$
- ✓ si : $3 \leq (x+y) \leq 7$ (III_B, IV_B, V_B, VI_B et VII_B).
- ✓ si : $8 \leq (x+y) \leq 10$ les éléments appartiennent à VIII_B.

Trouver la période, le groupe et le sous groupe des éléments suivants :

${}_{28}^{Ni}$, ${}_{30}^{Zn}$, ${}_{53}^{I}$, ${}_{79}^{Au}$

- **Ni** : ${}_{18}^{Ni}$: [Ar] $4s^2 3d^8 4p^0$ on écrit donc : ${}_{28}^{Ni}$: [Ar] $3d^8 4s^2 4p^0$ le nickel appartient à la quatrième période le groupe VIII sous groupe B, colonne 10

- **Zn** : ${}_{18}^{Zn}$: [Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^0$ la configuration s'écrit ainsi de la façon suivante : ${}_{18}^{Zn}$: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^0$

Le zinc appartient à la quatrième période le groupe (si on dépasse le nombre 10, on compte à partir de 1) II sous groupe B, colonne 12.

- **I** : ${}_{36}^{I}$: [Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^5$ le iode appartient à la cinquième période, groupe VII, sous groupe A et non pas le B pourquoi ? Parce que la sous couche d est totalement remplie.

- **Au** : ${}_{54}^{Au}$: [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^0$, on écrit ${}_{54}^{Au}$: [Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^2 6p^0$ cette configuration est instable donc ${}_{54}^{Au}$: [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1 6p^0$ l'or appartient à la sixième période, groupe I sous groupe B, colonne 11.

3- Propriétés physiques des éléments.

Les éléments du tableau périodique sont répartis selon leurs propriétés physico-chimiques.

H		Métaux alcalins										Métaalloïdes										He							
Li		Be		Mét. alcalino-terreux										B		C		N		O		F		Ne					
Na		Mg		Lanthanides										Al		Si		P		S		Cl		Ar					
K		Ca		Actinides										Ga		Ge		As		Se		Br		Kr					
Rb		Sr		Métaux de transition										In		Sn		Sb		Te		I		Xe					
Cs		Ba		Métaux										Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn					
Fr		Ra		Inconnu										Uut		Uuq		Uup		Uuh		Uus		Uuo					
		La		Ce		Pr		Nd		Pm		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb	
		Ac		Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No	

Figure III.2 : principales familles du tableau périodique

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

3.2. Les métaux alcalino-terreux : Le groupe IIA, celui des métaux alcalino-terreux, contient 6 éléments: *Be*, *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* et *Ra* qui est radioactif. Ils sont très électropositifs. Ce sont des métaux légers, mous et très réactifs. Avec l'eau, ils donnent des bases solubles de formule $X(OH)_2$. Les éléments du groupe IIA ne se trouvent jamais sous forme métallique libre dans la nature, car, comme les alcalins, ce sont des réducteurs très réactifs et ils réagissent aisément avec de nombreux non-métaux.

3.3. Les halogènes : Ce sont des non-métaux qui ont en commun certaines caractéristiques : ils ne conduisent pas le courant électrique, ils ont un aspect terne, ils ne sont pas malléables et ils ne peuvent pas être laminés. C'est la seule famille du tableau périodique où l'on retrouve des éléments à l'état liquide, gazeux et solide. Ces éléments possèdent sept (7) électrons de valence, et ils auront de fortes tendances à réagir avec d'autres éléments, soit par un lien ionique, soit par un lien covalent, afin d'acquérir la structure électronique des gaz rares.

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

3.5. Les gaz rares : Les éléments de cette famille se distinguent par l'absence presque totale de leur activité chimique, d'où leur grande stabilité. L'hélium est un gaz monoatomique. Les forces d'attraction entre les atomes de ce gaz sont très faibles. C'est la seule substance connue qui ne peut être solidifiée à une certaine température sans que l'on augmente la pression.

Tableau III.1 : Récapitulatif des propriétés chimiques des familles du tableau périodique

Colonne 1 : les alcalins	donnent : 1) des cations monovalents : Na ⁺ , K ⁺ ... 2) des oxydes basiques : $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH}$
Colonne 2 : les alcalino-terreux	Donnent : 1) des cations bivalents : Mg ²⁺ , Ca ²⁺ ... 2) des oxydes basiques : $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
Colonnes 3 à 12 : les métaux de transition	donnent des cations à valences multiples : Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ⁺ , Cu ²⁺ ...
Colonne 14 : la famille du carbone	forment principalement des liaisons de covalence
Colonne 15 : la famille de l'azote	Donnent principalement : 1) des liaisons de covalence 2) des oxydes acides (N ₂ O ₃ , N ₂ O ₅ , P ₂ O ₅ ...) : N ₂ O ₅ + H ₂ O → 2 HNO ₃
Colonne 16 : la famille de l'oxygène ou chalcogènes	donnent des oxydes acides (SO ₂ , SO ₃ ...) : SO ₃ + H ₂ O → H ₂ SO ₄
Colonne 17 : les halogènes	donnent des anions monovalents : F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ ...

4- Propriétés Périodiques Des Eléments :

4.1. Rayon atomique (r_a) : le rayon atomique ne peut être défini que si l'atome est engagé dans une liaison chimique. Le rayon atomique dépend donc de la nature de la liaison. Un même atome peut avoir donc plusieurs rayons.

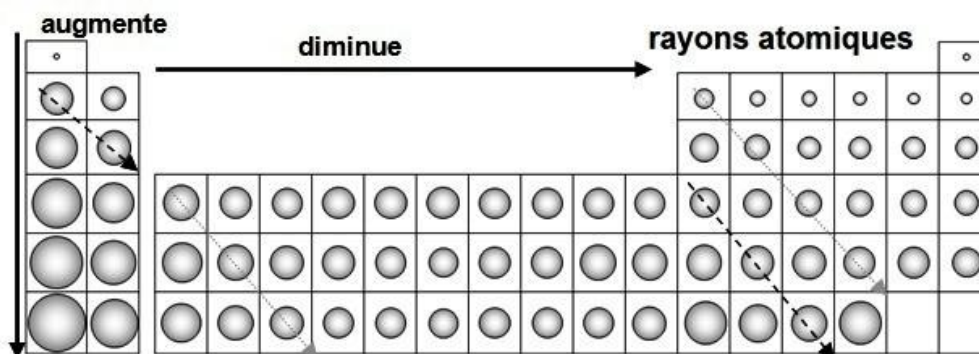


Figure III.3 : variation du rayon atomique dans le tableau périodique

- **Le rayon atomique diminue** quand on se déplace de gauche à droite dans une période (car la charge du noyau augmente, les e^- sont plus attirés vers les noyaux).
 - **Le rayon augmente** quand on se déplace du haut vers le bas dans une colonne (car quand on descend dans le tableau périodique, on rajoute des couches électroniques).
 - **Le rayon est stable** en parcourant une diagonale uniquement de gauche à droite.
- a- **Rayon ionique :** Rayon de la forme principale, donnée par son degré d'oxydation principal, mesuré à partir de la distance entre anions et cations d'un cristal ionique. Le rayon ionique caractérise le volume occupé par les électrons du nuage électronique, sauf que pour les ions, le nombre d'électrons diffère de la forme neutre, ce qui explique deux phénomènes inverses :

- pour les cations, ce rayon sera toujours plus petit que la charge positive, avec moins d'électrons, sera grande et sera toujours plus petit que le rayon atomique de l'atome.
- A l'inverse, pour les anions, chargé négativement, ayant plus d'électrons, le rayon ionique sera plus grand que le rayon atomique et d'autant plus grande que la charge est grande. Tous les cations sont plus petits que les atomes correspondants.

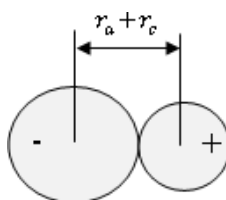


Figure III.4 : Rayon ionique: r_a : rayon d'anion et r_c : rayon du cation

Comme les rayons atomiques, les rayons ioniques augmentent du haut en bas d'un groupe parce que les électrons occupent des couches de nombre quantique principal de plus en plus élevé.

4.2. Energie d'ionisation (EI) : c'est l'énergie nécessaire pour arracher un ou plusieurs électrons de l'atome qui se trouve à son état fondamental.

- ♣ L'énergie de première ionisation c'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron de l'atome. $X(g) \rightarrow X^+(g) + 1e^- \quad EI_1 > 0$
- ♣ L'énergie de deuxième ionisation c'est l'énergie nécessaire pour arracher un deuxième électron de l'atome. $X^+(g) \rightarrow X^{++}(g) + 1e^- \quad EI_2 > 0$

Pour un atome donné, l'énergie d'ionisation est toujours la plus faible.

$$EI_1 < EI_2 < EI_3 < \dots$$

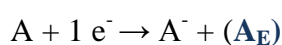
Plus la force d'attraction est élevée (r est plus petit) plus il faut fournir de l'énergie pour arracher cet électron, plus EI est grande et inversement.

	${}_1\text{H}$ 13,6 eV	$EI \nearrow$						${}_2\text{He}$ 24,6 eV
$EI \nearrow$	${}_3\text{Li}$ 5,4 eV	${}_4\text{Be}$ 9,3 eV	${}_5\text{B}$ 8,3 eV	${}_6\text{C}$ 11,3 eV	${}_7\text{N}$ 14,5 eV	${}_8\text{O}$ 13,6 eV	${}_9\text{F}$ 17,4 eV	${}_{10}\text{Ne}$ 21,6 eV
	${}_{11}\text{Na}$ 5,1 eV	${}_{12}\text{Mg}$ 7,6 eV	${}_{13}\text{Al}$ 6,0 eV	${}_{14}\text{Si}$ 8,2 eV	${}_{15}\text{P}$ 10,5 eV	${}_{16}\text{S}$ 10,4 eV	${}_{17}\text{Cl}$ 13,0 eV	${}_{18}\text{Ar}$ 15,8 eV
	${}_{19}\text{K}$ 4,2 eV	${}_{20}\text{Ca}$ 6,1 eV	${}_{31}\text{Ga}$ 6,0 eV	${}_{32}\text{Ge}$ 7,9 eV	${}_{33}\text{As}$ 9,8 eV	${}_{34}\text{Se}$ 9,8 eV	${}_{35}\text{Br}$ 11,8 eV	${}_{36}\text{Kr}$ 14,0 eV

Figure III.4 : l'évolution de l'énergie d'ionisation (EI) dans le tableau périodique.

- ♣ Remarque : les e⁻ s et p de couche de valence ont des Ei ≠ de s plus fortement liés que ceux de p : on dit que les électrons forment un doublet inerte.

4.3. Affinité électronique (A_E) : c'est l'énergie libérée lorsqu'un électron est capté par un atome.



- ♣ Energie d'ionisation = affinité électronique en valeur absolue.

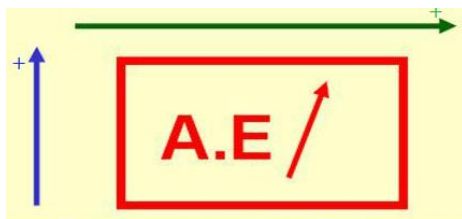
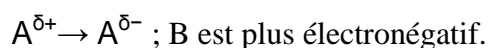


Figure III.5 : variation de l'affinité électronique

- ♣ Si un élément possède une forte affinité électronique, cette réaction dégage beaucoup d'énergie.
- ♣ A_E des halogènes est la plus élevée.
- ♣ A_E des gaz rares est la plus faible
- ♣ Plus A_E est grande plus l'élément est un bon capteur d'électron.

4.3. Electronégativité (E_n) ou (χ): c'est le pouvoir électro- attracteur d'un atome dans une molécule, c'est-à-dire : c'est la capacité que possède un atome à attirer vers lui un ou plusieurs électrons au sein d'une liaison d'où l'apparition de charges partiels δ^- et δ^+ :



- ☞ L'électronégativité n'est pas définie pour un atome isolé, car elle correspond à la tendance d'un atome lié (non isolé) à attirer les électrons des autres atomes de la molécule ou l'ion dans les quels il est engagé.
- ☞ L'électronégativité augmente de gauche à droite dans une ligne du tableau périodique, par ailleurs l'électronégativité diminue de haut en bas dans une même colonne.

		Échelle de Mulliken						Échelle de Pauling	
¹ H									² He
		2.2							
³ Li	⁴ Be	0.94	1.46	⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
		1.0	1.5	2.01	2.63	2.33	3.17	3.91	
				2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
¹¹ Na	¹² Mg	0.93	1.32	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar
		0.9	1.2	1.81	2.44	1.81	2.41	3.00	
				1.5	1.8	2.2	2.5	3.2	
¹⁹ K	²⁰ Ca	0.81	/	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
		0.8	1.0	1.95	/	1.75	2.23	2.76	
				1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	

Figure III.6 : évolution de l'électronégativité dans le tableau périodique

L'électronégativité est une grandeur relative. Il existe différentes échelles pour évaluer l'électronégativité :

- a- Electronégativité selon l'échelle de Millikan : elle est définie à partir de l'énergie d'ionisation (E_I) et l'affinité électronique (A_E) :

$$\chi = K/2 (E_I + A_E) \quad \text{avec } K = 0,317$$

Exemple : Calculer l'électronégativité du fluor F :

Données : A_{E1} et E_{I1} de l'atome de fluor sont respectivement : 3,40 eV et 17,40 e

$$\chi = 0.317/2 (17.40 + 3.40) = 3.3 \text{ eV}$$

- b- Electronégativité de Pauling : elle est définie à partir des énergies de dissociations des liaisons de molécules diatomiques simples : E_{A-A} , E_{B-B} , E_{A-B} en Kj/mol.

☞ L'énergie de dissociations c'est l'énergie que l'ont doit fournir pour rompre une liaison entre deux atomes A-A ; B-B et A-B.

La différence d'électronégativité entre les éléments A-B est exprimé par :

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \sqrt{\Delta}$$

Avec $\Delta = D_{AB} - 1/2 (D_{AA} + D_{BB})$ et D_{AB} ; D_{AA} ; D_{BB} ; les énergies de dissociation.

Exemple : Calculer l'électronégativité de l'hydrogène dans la molécule HF :

Données : $E_{H-H} = 432 \text{ Kj/mol}$; $E_{F-F} = 153 \text{ Kj/mol}$; $E_{H-F} = 563 \text{ Kj/mol}$; $EN_F = 4,00$

$$|EN_F - EN_H| = 0.102 \sqrt{\Delta} \quad \text{avec } \sqrt{\Delta} = \sqrt{563 - 1/2(432 + 153)}$$

$$|EN_F - EN_H| = 1.78 \rightarrow EN_H = 2.2$$

Remarques :

- ♣ Si $|\chi_A - \chi_B|$ est grand (liaisons ioniques) : les éléments sont situés aux deux extrémités du tableau
- ♣ Si $|\chi_A - \chi_B|$ est faible : les éléments sont proches dans le tableau :
à droite du tableau → liaisons covalentes.
à gauche du tableau → liaisons métalliques.

5- Règle de Slater Atomes poly-électroniques

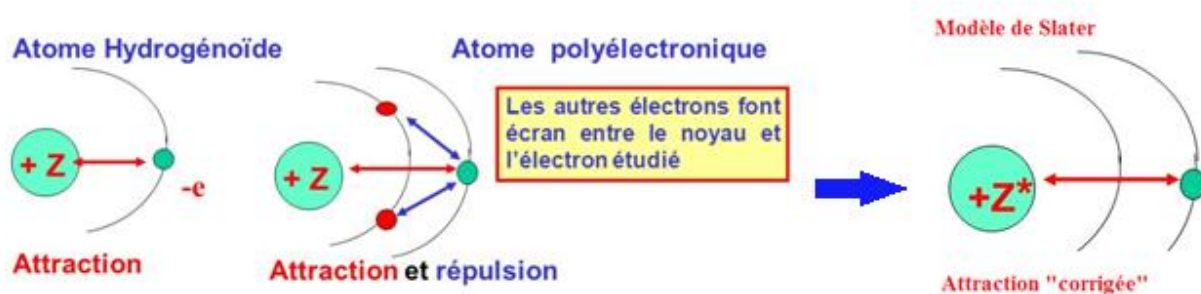
La répulsion inter-électronique interdit l'utilisation du modèle de Bohr pour les atomes autres que les hydrogénoïdes. Il existe différentes méthodes pour pallier cet inconvénient. Nous détaillons ici celle mise au point par J.S. Slater en 1930.

L'attraction d'un électron i au noyau est perturbée par l'existence des autres électrons j qui lui font écran (diminuent l'attraction entre noyau et e^-).

Le numéro atomique effectif vu par l'électron i est :

$$Z^* = Z - \sigma_{ij} \quad \text{avec} \quad Z^* : \text{charge effective}$$

$$\sigma_{ij} : \text{la constante d'écran}$$



σ_{ij} : c'est l'effet exercé par les électrons e^- situés entre le noyau et l'électron i étudié.

Le tableau suivant regroupe les valeurs de la constante d'écran σ_i d'après les règles de Slater avec i : électron considéré et j : électron faisant écran.

Tableau récapitulatif des constantes d'écran de Slater

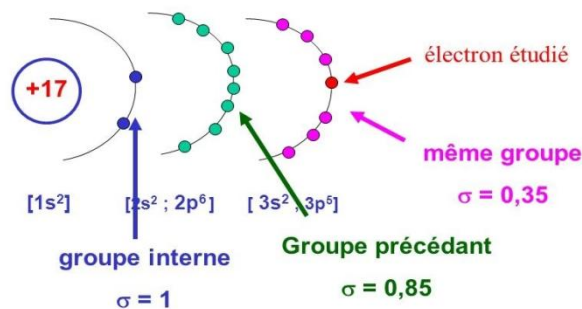
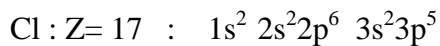
		Valeurs de la constante d'écran σ_i						
L'électron e_j \ L'électron e_i	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f	
1s	0,30							
2s2p	0,85	0,35						
3s3p	1	0,85	0,35					
3d	1	1	1	0,35				
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35			
4d	1	1	1	1	1	0,35		
4f	1	1	1	1	1	1	0,35	

- * Les e^- du même groupe $\rightarrow \sigma = 0,35$ sauf pour 1s : $\sigma = 0,30$ ou 0,31.
- * Les e^- des groupes plus externes à l'électron i $\rightarrow \sigma = 0$.

- * Les e- du groupe (n-1) $\rightarrow \sigma = 0.85$.
 - * Les e- du groupe (n-2), (n-3), ... $\rightarrow \sigma = 1$.
- ☞ Sauf exception pour les e- du groupe d :
- * Sur la même couche que l'électron i $\rightarrow \sigma = 0.35$.
 - * Sur les couches (n-1), (n-2), ... $\rightarrow \sigma = 1$.

Exemple d'application :

On veut calculer Z effectif du chlore :



Donc $Z^* = Z - \sum \sigma_{ij} = Z - ((6 \cdot 0,35) + (8 \cdot 0,85) + (2 \cdot 1)) = 6,1$.

Energies des Orbitales :

$E_n(H) = -13.6 / n^2$ (eV).

$E_n(\text{hydrogénéoïde}) = -13.6 \cdot Z^2 / n^2$ (eV).

☞ Dans le cas des poly électrons, en raison de l'effet écran, Slater propose :

$E_i = -13.6 \cdot Z^{*2} / n^{*2}$ (eV).

Donc l'énergie totale E d'un atome est : $E = \sum n_i E_i$.

Le rayon des orbitales : $r = (n^{*2} / Z^*) a_0$

Avec n^* : nombre quantique principal introduit par Slater à partir de la 4^{ème} période :

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3.7	4	4.2

Exemple : Calculer l'énergie de l'atome de lithium ; déduire son énergie d'ionisation.

Le lithium ${}^3\text{Li}$ a pour configuration électronique $1s^2 2s^1$. L'électron 2s a pour

charge effective : $Z_2^* = 3 - (2 \times 0,85) = 1,3$

Son énergie est : $E_2 = - 13,6 \times 1,3^2 / 2^2 = - 5,75 \text{ eV}$

Un des électrons 1s a pour charge effective : $Z_1^* = 3 - (1 \times 0,30)$
 $= 2,7$

Son énergie est : $E_1 = - 13,6 \times 2,65^2 / 1^2 = - 99,14 \text{ eV}$.

L'énergie totale est donc : $E_T = E_2 + 2 E_1 = -2,65 - 2 \times 99,14 = - 200,94 \text{ eV}$

☞ calcul de l'énergie de première ionisation lors de la réaction : $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$

C'est l'électron 2s qui est éjecté. L'énergie de première ionisation E_{I_1} est donc égale à :

$$E_{I_1} = E_{\text{Li}^+} - E_{\text{Li}} ; E_{\text{Li}^+} = 2 E_1 ; E_{\text{Li}} = E_2 + 2 E_1$$

$$(2E_1 - E_2 + 2 E_1) = - E_2 = - (-5,75) = + 5,75 \text{ eV}.$$

CHAPITRE V

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE LA MOLECULE

LES LIAISONS CHIMIQUES

Après avoir pris connaissance de la façon dont sont disposés les éléments dans le tableau périodique, nous allons procéder à la formation des liaisons entre ces éléments : il faut savoir que :





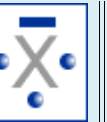



- la liaison n'affecte pas les couches profondes des atomes. Seuls les électrons de valence sont engagés.
 - La molécule obtenue doit être plus stable que les atomes qui l'ont formée.
 - Pourquoi il y a des atomes qui s'unissent et d'autres non ?
 - Pourquoi certaines molécules sont linéaires alors que d'autres ne le sont pas ?
- ☞ L'objectif c'est de connaître la structure moléculaire et pour cela il faut :
- Connaître la nature de la liaison ainsi sa longueur
 - Connaître les angles de liaison et les propriétés qui en découlent.

LA THEORIE CLASSIQUE

1-Théorie de Lewis

La représentation de Lewis permet de schématiser le comportement des électrons de valence. Les électrons de valence sont représentés par des points et les doublets non liants par des traits.

Tableau 1.2 : Valences de quelques atomes et structures de Lewis correspondantes.

Famille Ia	Famille IIa	Famille IIIa	Famille IVa	Famille Va	Famille VIa	Famille VIIa	Famille VIIIa
							
Monovalent H, Li, Na, K	Divalent Be, Mg, Ca, Ba, Sr	Trivalent Al	Tétravalent C, Si	Trivalent N, P, As	Divalent O, S, Se, Te	Monovalent F, Cl, Br, I	He, Ne, Ar, Kr, He

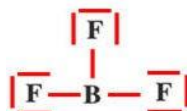
2- Diagramme de Lewis des molécules

a. Règle de l'octet

Lorsque deux atomes sont liés chacun d'entre eux tend à avoir une couche externe saturée analogue à celle des gaz rares ns^2np^6 , chaque atome possède ainsi huit électrons.

Exemples : Exemple: BF_3

${}_5B: 1s^2 2s^2 2p^1$

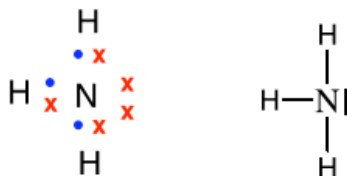


☞ De nombreux cas font l'exception de cette règle et ne sont pas régis par la règle de l'octet mais la règle **de duet**.



☞ Si un atome engage moins d'électrons qu'il n'a d'électrons de valence, il reste alors des électrons qui ne participent pas aux liaisons et sont appelés électrons non liants. Ces électrons forment une ou plusieurs paires libres et restent localisés sur l'atome.

Exemples : NH_3 : ${}_7N: 1s^2 2s^2 2p^3$: couche de valence : $2s^2 2p^3$



3- Les différents types de liaisons : la liaison covalente, la liaison dative, la liaison ionique et la liaison polarisée, liaison de coordination, ...

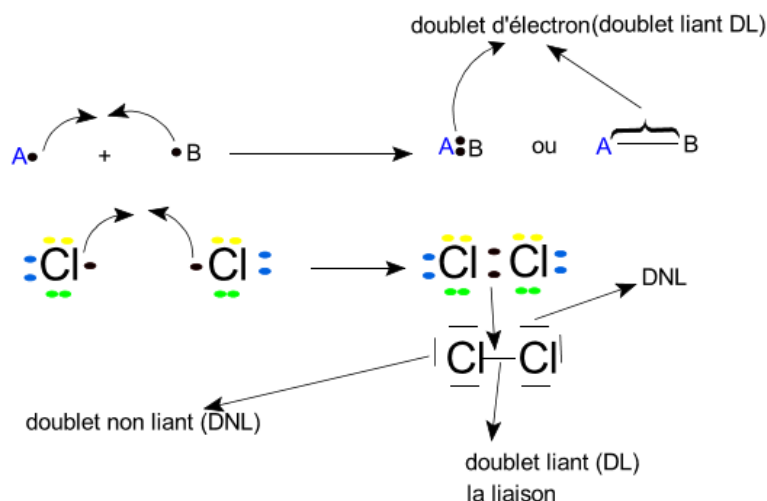
a- La liaison covalente :

Chaque atome met en commun 1 électron, la liaison est répartie équitablement entre les 2 atomes. Ces deux atomes peuvent être :

- * Identiques : la molécule formée sera homo-nucléaire et non polaire (H_2, O_2, Cl_2, \dots).
- * Différents : la molécule sera hétéro-nucléaire ($NH_3, CH_4, C_2H_4, \dots$). dans ce cas il existe une certaine différence d'électronégativité entre les atomes : on dit que la liaison covalente formée est polarisée.

Remarque

- * On dit que la liaison covalente est très forte de type δ . Plus le nombre de liaisons covalentes entre 2 atomes augmente, plus la longueur de liaison diminue : énergie de liaison augmente et la liaison devient plus forte.



- ☞ les doublets assurant des liaisons sont dits liants, ceux qui n'assurent pas de liaisons sont dits non-liants, on les appelle aussi doublets libres ou encore paires libres.

b- Liaisons multiples

Parfois il faut faire appel aux **liaisons multiples** (double ou triple) pour arriver à satisfaire à la règle de l'octet. C'est le cas du dioxygène, du diazote et du dioxyde de carbone par exemple.



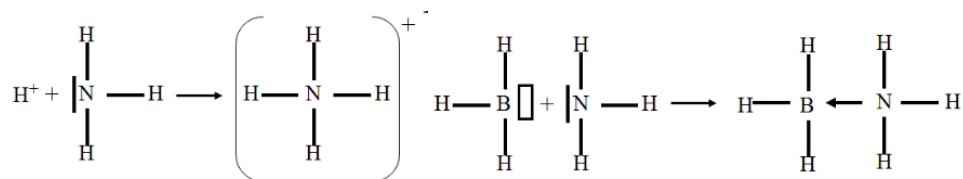
Rappelons qu'une **liaison double** est plus courte et plus forte qu'une liaison simple.

c- La liaison dative (coordination) :

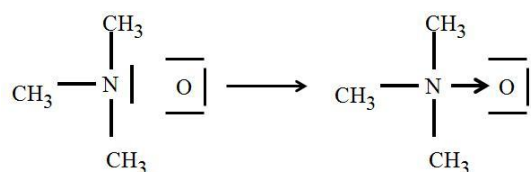
Elle se forme entre deux atomes, l'un des deux atomes (atome B) (le donneur) fournit un doublet de sa couche externe, l'autre atome (l'atome A) (accepteur) qui comporte une lacune électronique (case vide) dans sa couche de valence (rectangle) reçoit ce doublet.



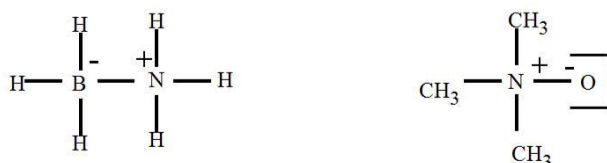
Exemples :



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



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

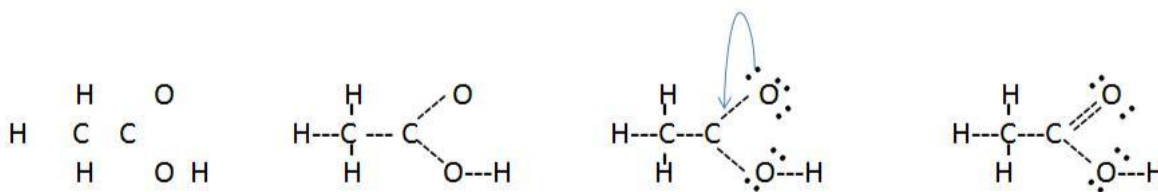


4- Structure de Lewis de molécules poly-atomiques

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

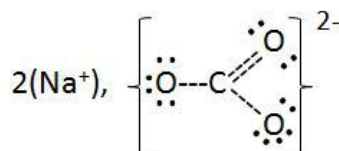
Exemple : Structure de Lewis de l'acide acétique CH_3COOH :

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



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

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



On a ici deux cations sodium Na^+ et un anion poly-atomique C

d- La liaison ionique :

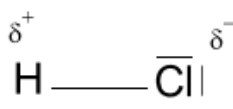
Si les deux atomes A et B de la molécule A-B ont une différence importante d'électronégativité, l'élément le plus électronégatif accapare (prend) un électron de l'autre élément le moins électronégatif. La molécule est constituée de deux ions A et B. Il n'y a plus une mise en commun d'électrons entre les deux atomes qui forment la liaison, mais transfère d'électron d'un atome à un autre. C'est la liaison ionique.



e- La Liaison polarisée : (ou covalente à caractère ionique)

Lorsque deux atomes liés par covalence sont identiques (H_2 , Cl_2 , N_2 ... etc) le doublet qu'ils ont en commun est équitablement partagé entre les deux, il se trouve en moyenne à égale distance des deux noyaux, le nuage électronique est symétrique par rapport au plan perpendiculaire à l'axe de la liaison A-B.

Par contre si les deux atomes ne sont pas identiques (HCl , CO , ... etc) l'un est plus électronégatif par rapport à l'autre, il attire plus les électrons vers lui, le nuage électronique n'est pas symétrique tout au long de la liaison, il est déplacé vers l'élément le plus électronégatif. On dit que la liaison covalente est polarisée. L'élément le plus électronégatif présente un excès de charge négative δ^- par contre l'autre présente un déficit de charge δ^+ .



5- Charges formelles

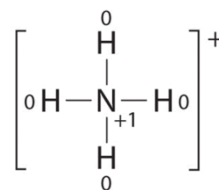
Les **charges formelles** sont des charges fictives attribuées aux atomes d'une molécule par des règles arbitraires. Afin de calculer ces charges formelles, la liaison covalente est considérée comme équitablement partagée entre les deux atomes qui se voient attribuer un électron chacun. Les charges formelles sont alors calculées par la formule suivante.

$$\left[\begin{array}{c} \text{charge formelle} \\ \text{sur un atome dans} \\ \text{une formule de Lewis} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{nombre total} \\ \text{d'électrons de valence} \\ \text{de l'atome libre} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{nombre total} \\ \text{d'électrons} \\ \text{de paires libres} \end{array} \right] - \frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} \text{nombre total} \\ \text{d'électrons partagés} \end{array} \right]$$

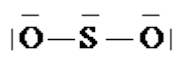
Ainsi pour l'ion ammonium NH_4^+ nous avons :

Charge formelle sur l'hydrogène = $1 - 0 - 1/2 (2) = 0$

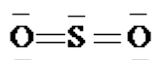
Charge formelle sur l'azote = $5 - 0 - 1/2 (8) = +1$



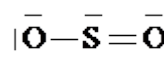
➤ Lorsque plusieurs structures de Lewis seront possibles pour une molécule, celle de charge formelle la plus faible et qui obéit si possible à la règle de l'octet, sera privilégiée (plus stable). Ainsi, les représentations de Lewis envisageables pour la molécule SO_2 sont :



(a)



(b)



(c)

De ces trois structures, seule la (c) donne des charges formelles nulles pour les trois atomes mais le soufre y est entouré de 5 doublets électroniques.

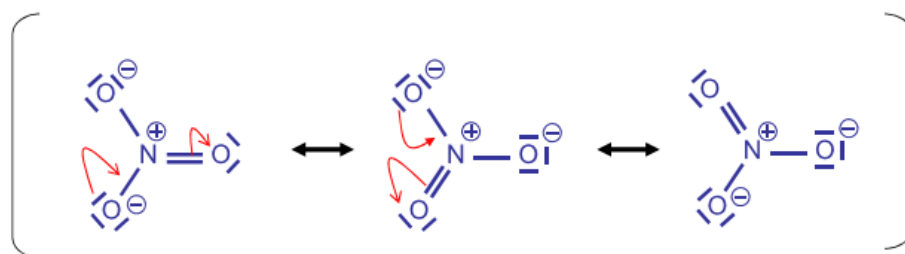
La structure (a) ne respecte pas non plus la règle de l'octet pour l'atome de soufre ; en outre les charges formelles y sont de +2 sur le soufre et de -1 sur chaque oxygène.

La structure (b) est donc celle à retenir : tous les atomes y sont entourés d'un octet et les charges formelles sont de +1 sur le soufre et de -1 sur l'oxygène simplement lié.

6- Mésomérie et résonance : Hybrides de résonance et structure de Lewis

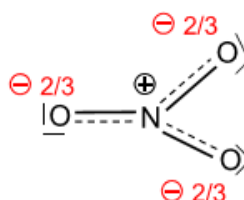
- La résonance correspond à un mélange de structures ayant le même nombre d'atomes mais des agencements d'électrons différents.
- La résonance abaisse l'énergie de la molécule.
- La formule de résonance prépondérante est celle qui est la plus stable.

Pour un grand nombre de composé, il est possible d'écrire plusieurs formules de Lewis pertinentes sans pour autant modifier la disposition spatiale des noyaux. Par exemple l'ion nitrite NO_2^- :

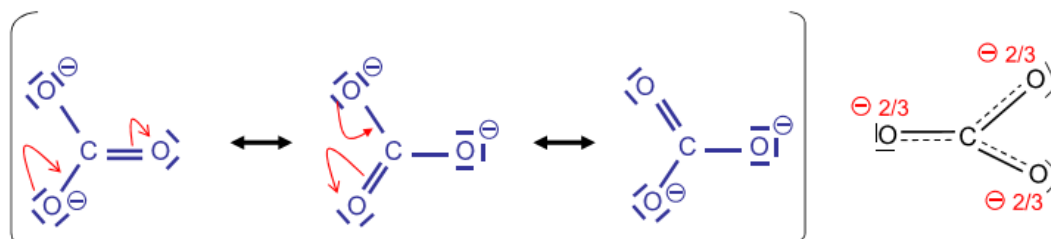


L'une ou l'autre de ces structures n'est pas la meilleure. En fait, ces deux structures sont des cas extrêmes. La structure réelle de l'ion nitrite consiste en une structure moyenne de ces trois structures. Chacune de ces structures est appelée **forme de résonance** et l'intervention de diverses formules de Lewis est appelée **la résonance** qui revêt une importance considérable en chimie organique. Les formes de résonance sont séparées par une flèche à deux pointes.

☞ La structure de l'ion nitrite peut également être représentée de la manière suivante qui est appelé **hybride de résonance**. Ce dernier suggère que la charge négative de l'ion est en fait **délocalisée** sur les deux atomes d'oxygène et non localisée sur un seul de ces atomes.



Un hybride de résonance est généralement plus stable (moins énergétique) que les formes de résonance extrêmes (qui sont hypothétiques). Cette stabilisation énergétique due à la délocalisation de la charge est appelée énergie de résonance. L'ion carbonate est aussi un exemple classiques de la résonance.



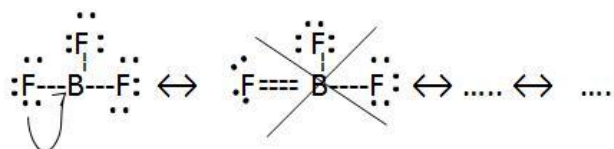
7- Exceptions à la règle de l'octet

Il faut prendre garde aux atomes en dessous du carbone, de l'azote, de l'oxygène ou du fluor. Ces éléments sont généralement l'atome central d'une molécule et il faut souvent assigner des électrons surnuméraires sur ces atomes ; l'atome subit une **expansion de sa couche de valence**. Nous n'en donnerons pas ici les raisons qui demandent une connaissance plus approfondie de la structure électronique des atomes (théorie de Schrödinger). Nous ne ferons que donner quelques exemples.

a- Octet incomplet

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

Exemple :



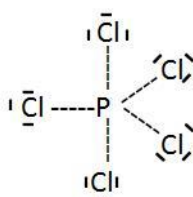
On remarque que c'est la première structure, où le bore a un octet incomplet, qui est la plus stable.

b- Octets étendus

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

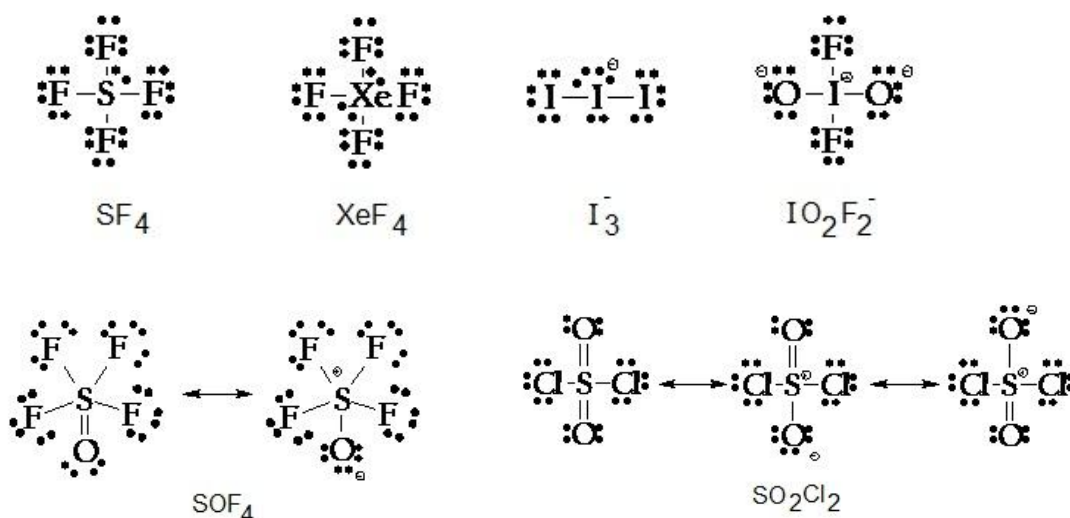
Les éléments de la troisième période possèdent des orbitales $3d$ inoccupées, ces orbitales peuvent accueillir des électrons supplémentaires.

Exemple :



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

c- Autres exemples



8- Les limites du modèle de LEWIS

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

CHAPITRE VI

GEOMETRIE DES MOLECULES : LE MODELE VSEPR

Le modèle VSEPR (**V**alence **S**hell **E**lectron **P**airs **R**epulsion - **R**épulsion des paires **é**lectroniques de la couche de valence), initié par Sidgwick et Powell puis développé par Gillespie en 1957, permet de déterminer de façon simple et intuitive la géométrie des molécules. Basé sur l'inventaire des paires liantes et non liantes des atomes, il permet de prévoir l'orientation relative des liaisons, en faisant l'hypothèse que toutes les paires se repoussent mutuellement. Elles se localisent dans l'espace de façon à se placer aussi loin que possible les unes des autres. L'arrangement dans l'espace de ces paires est décrit par la figure de répulsion. La forme de la figure de répulsion permet alors de déterminer l'arrangement des liaisons autour de chaque atome.

1- Nomenclature VSEPR :

La forme de la figure de répulsion décrivant un atome dans une molécule dépend du nombre d'atomes auxquels il se lie (les ligands) et du nombre de ses paires libres. Les atomes d'une molécule sont ainsi classés suivant leur type **VSEPR**, selon la formule générale :

Avec :



A : représente l'atome

X_n : le nombre des ligands

E : les doublets non liants (**m** : leur nombre)

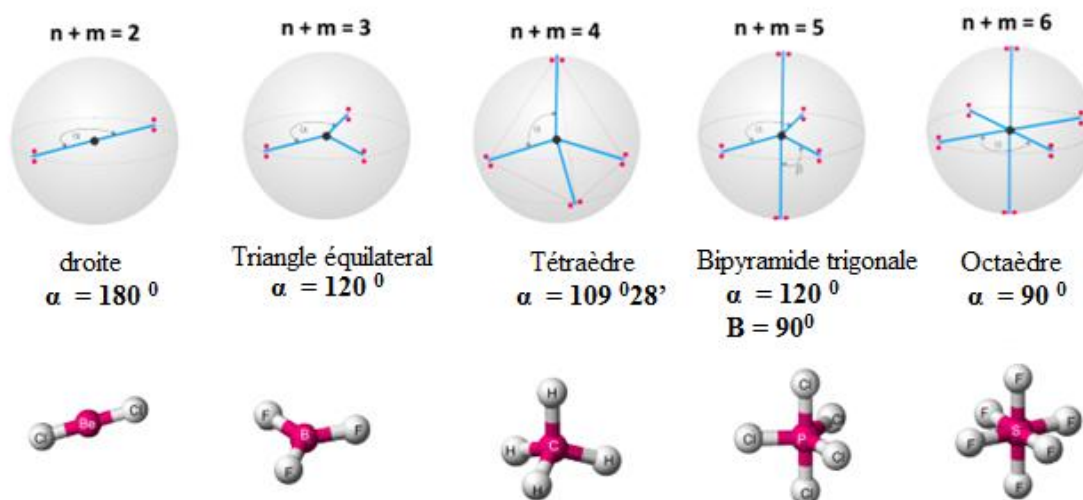
Exemples

Molécule	Schéma de Lewis	Type VSEPR
CH ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	C : AX ₄
HCN	$:\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$	C : AX ₂ N : AXE
H ₂ CO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \vdots \end{array}$	C : AX ₃ O : AXE ₂
H ₂ O	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \vdots \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	O : AX ₂ E ₂

Les ligands peuvent former une liaison simple, double ou triple avec l'atome central. Cela revient à considérer les liaisons doubles ou triples de la même façon que des liaisons simples ; elles sont localisées dans la même région de l'espace.

2- Figure de répulsion

La forme de la figure de répulsion autour d'un atome s'obtient en considérant que liaisons et paires libres se positionnent le plus loin possible les unes des autres de manière à minimiser leur répulsion mutuelle. On obtient des arrangements typiques suivant la valeur de **n+m**.



3- Géométrie des molécules

⚠ ne pas confondre figure de répulsion et géométrie de la molécule. La figure de répulsion associée à un atome dans une molécule est déterminée par le nombre total de paires libres et de liaisons, alors que la forme de la molécule résulte de l'arrangement des liaisons uniquement.

Dans le cas où la molécule ne met en jeu que des paires liantes, la géométrie de la molécule est confondue avec la figure de répulsion. Par contre, s'il y a un ou plusieurs paires non liantes, la géométrie de la molécule ne correspond plus à la figure de répulsion.

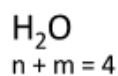
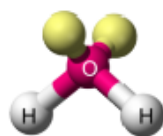


Fig. de Rep. = tétraèdre



coudée

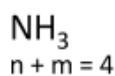
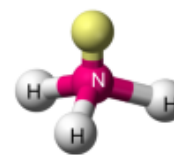


Fig. de Rep. = tétraèdre

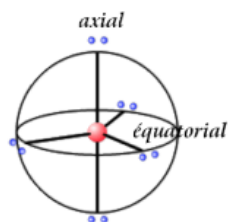


pyramide trigonale

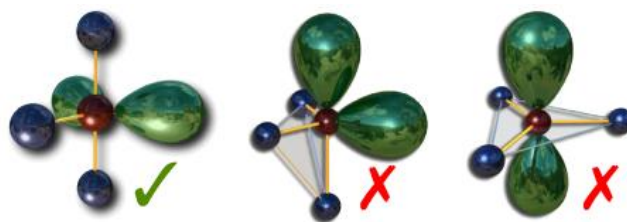
- **Position des paires non liantes** : Elles se positionnent dans l'espace de manière à former le plus grand angle possible avec les directions adjacentes de la figure de répulsion, et à s'éloigner le plus possible les unes des autres.

Exemples :

- **Cas de la bipyramide trigonale AX₃E₂** : 3 arrangements possibles :



Les paires non liantes peuvent occuper une position axiale ou équatoriales.



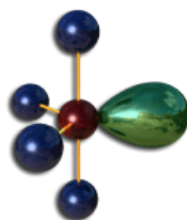
2 angles de 90°
plus stable

3 angles de 90°
moins stable

3 angles de 90°
moins stable

La molécule prend une forme en T

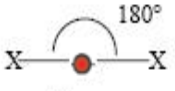
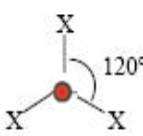
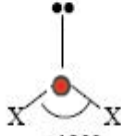
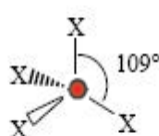
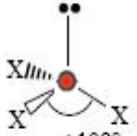

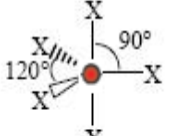
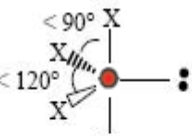
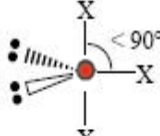
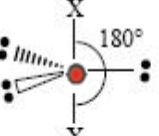
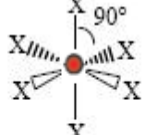

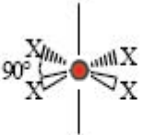
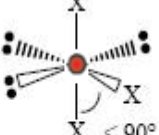
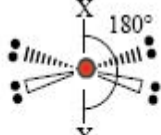
Cas de la Bipyramide trigonale AX₄E₁ : La position équatoriale est privilégiée. Deux liaisons forment des angles à 90 degrés avec la paire non liante, les deux autres étant à 120 degrés. **La molécule prend la forme d'une bascule.**



Cas de l'octaèdre AX₄E₂ : Les deux paires non liantes s'orientent axialement. **La molécule adopte une géométrie de type plan-carré.**


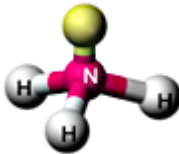
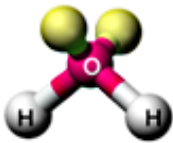


Tableau VI.1 : récapitulatif de la géométrie (VSEPR) des molécules et position des paires non liantes

n+m	0 lone pair AX _n	1 lone pair AX _n E ₁	2 lone pairs AX _n E ₂	3 lone pairs AX _n E ₃	4 lone pairs AX _n E ₄
2	 Linear				
3	 Trigonal Planar	 Bent or Angular			
4	 Tetrahedral	 Trigonal Pyramid	 Bent or Angular		
5	 Trigonal Bipyramid	 Sawhorse or Seesaw	 T-shape	 Linear	
6	 Octahedral	 Square Pyramid	 Square Planar	 T-shape	 Linear

4- Valeurs réelles des angles de liaison :

a- Influence du nombre de paires non liantes : L'augmentation du nombre de paires libres sur l'atome central contribue à la fermeture de l'angle. Ceci traduit l'effet répulsif prépondérant des paires libres par rapport aux paires liantes.

Molécules	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
Type VSEPR	AX ₄	AX ₃ E ₁	AX ₂ E ₂
Angle de valence	109,5°	107,3°	104,5°
géométrie	 Tetraèdre	 Pyramide trigonale	 Coudée

b- Influence de l'électronégativité de l'atome central :

Si l'électronégativité de l'atome central diminue, les paires liantes sont de moins en moins attirées par l'atome central ; elles deviennent plus distantes les unes des autres et se repoussent alors moins. L'angle de valence est donc d'autant plus grand que l'électronégativité de l'atome central est grande.

Molécule	Type VSEPR	$\chi(A)$	Angle H-A-H
NH ₃	AX ₃ E ₁	3,0	107,3°
PH ₃	AX ₃ E ₁	2,1	93,3°
AsH ₃	AX ₃ E ₁	2,0	91,8°
SbH ₃	AX ₃ E ₁	1,9	91,3°



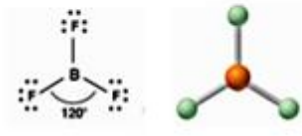
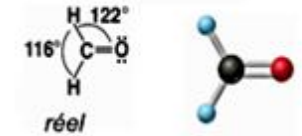
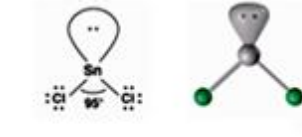
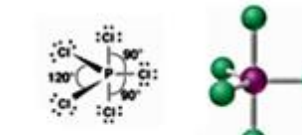






c- Influence de l'électronégativité des ligands :

Les paires liantes sont plus attirées par les atomes périphériques d'électronégativité croissante. L'angle de valence est donc d'autant plus faible que l'électronégativité des ligands est grande.

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

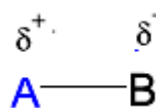


Récapitulatif des différentes géométries selon les figures de répulsion

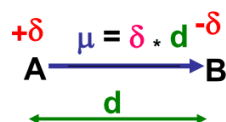
Types VSEPR	Géométrie	Exemples
AX_3E_0 (ou AX_3)	trigonale $\alpha = 120^\circ$	Fluorure de bore 
AX_3E_0 (ou AX_3)	trigonale $\alpha \approx 120^\circ$	Formaldéhyde (méthanal) 
AX_2E_1	coudée $\alpha < 120^\circ$	Chlorure d'étain 
AX_5E_0 (ou AX_5)	bipyramide trigonale	pentachlorure de phosphore PCl_5 
AX_4E_1	forme « balançoire »	tétrafluorure de soufre SF_4 
AX_3E_2	en « T »	trifluorure de brome BrF_3 
AX_2E_2	linéaire	ion triiodure I_3^- 
AX_6E_0 (ou AX_6)	octaédrique $\alpha = 90^\circ$	Hexafluorure de soufre SF_6 
AX_5E_1	pyramide à base carrée $\alpha \approx 90^\circ$	Pentafluorure d'iode IF_5 
AX_4E_2	plan carré $\alpha = 90^\circ$	Tétrafluorure de xénon XeF_4 

5- Polarité de la liaison et moment dipolaire :

Soit une molécule diatomique A-B, où A est plus électronégatif que B. la délocalisation de la paire liante σ vers A polarise la liaison A-B :



Un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire μ (mu) :



δ : la charge partielle elle mesure le caractère ionique partiel de la liaison, $0 < \delta < 1$

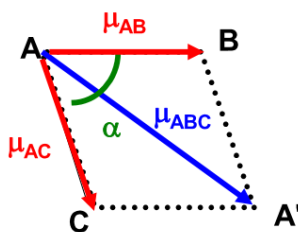
μ : est une grandeur vectorielle qui dépend de la direction c'est le moment dipolaire

Les charges partielles effectives sont : $+q = +\delta \cdot e$ et $-q = -\delta \cdot e$ d'où $\mu = |\delta| \cdot e \cdot d_{A-B}$ avec e : la charge élémentaire de l'électron qui est égale à $1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$.

En pratique on utilise une unité mieux adaptée : Le Debye : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$.

a- Molécules polyatomiques

Les moments dipolaires de chaque liaison s'ajoutent vectoriellement. Leur résultante est le moment dipolaire global de la molécule.



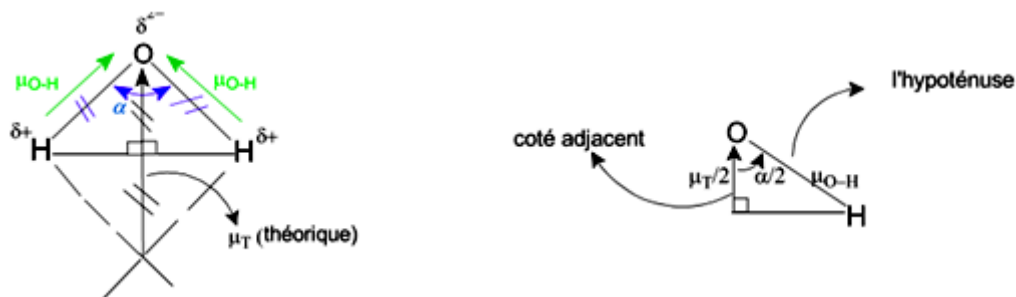
Le moment dipolaire global d'une molécule est une grandeur mesurable expérimentalement.

Les moments de liaisons ne sont réellement mesurables que dans le cas de molécules diatomiques car ils se confondent avec le moment dipolaire global.

Des tables ont été établies donnant les valeurs des moments dipolaires moyens de chaque type de liaison. On peut donc déterminer la valeur des moments dipolaires globaux à partir des valeurs des moments de liaisons. Cette méthode est assez approximative. D'une part, les moments dipolaires de liaisons donnés par les tables ne sont que des valeurs moyennes, d'autre part l'environnement influe sur leurs valeurs. Ainsi la présence de doublets libres modifie parfois sensiblement la valeur des moments dipolaires globaux.

Exemple d'application : calcul du moment dipolaire total de la molécule d'eau avec :

$$\mu_{\text{O-H}} = 1,51 \text{ D et } \alpha (\text{H-O-H}) = 105^\circ$$



Puisque la bissectrice forme un triangle rectangle donc :

$$\cos(\alpha/2) = \frac{\frac{\mu_T}{2}}{\mu_{\text{O-H}}} \Leftrightarrow \mu_T = 2 \cdot \mu_{\text{O-H}} \cos(\alpha/2)$$

Application numérique : μ_T (théorique ou calculé) = $2 \cdot 1,51 \cos(52,5^\circ) = 1,838 \text{ D}$.

Le moment dipolaire total théorique (calculé) μ_T (théorique) = 1,838 D

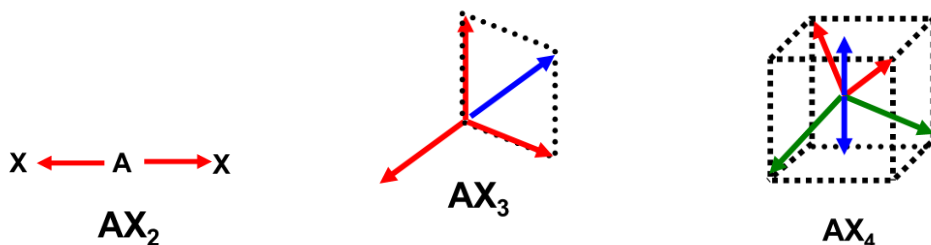
Le moment dipolaire total expérimental μ_T (expérimental) = 1,85 D.

6- Influence de la géométrie moléculaire sur les moments dipolaires globaux :

La présence de liaisons polarisées n'implique pas l'existence d'un moment dipolaire global de la molécule, en effet les moments dipolaires des liaisons peuvent s'annuler les uns les autres pour des raisons géométriques.

Les molécules linéaires symétriques de type AX_2 ne posséderont pas de moment dipolaire puisque les moments des liaisons s'annulent mutuellement. Il en sera de même pour les molécules symétriques de type AX_3 ou AX_4 .

On peut assez facilement le voir graphiquement. On peut aussi le vérifier par le calcul.

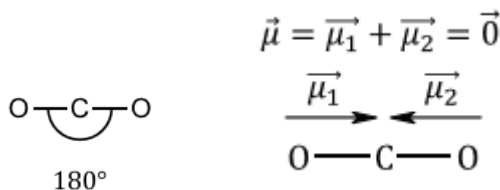


Exemples

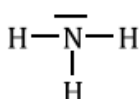
CO₂ : dioxyde de carbone Structure de Lewis: $\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$

* Type VSEPR : AX₂

La molécule est donc linéaire. Les deux longueurs de liaison CO son égales. CO₂ est une molécule apolaire :

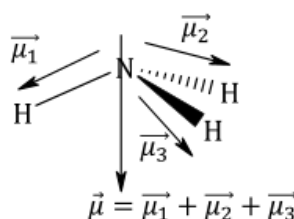
* NH₃ : l'ammoniac

Structure de Lewis:



Type VSEPR : AX₃E₁

Les trois moments dipolaires des liaisons s'additionnent vectoriellement pour donner une résultante dont la direction est celle de la droite passant par N et par le centre de gravité du triangle HHH. La molécule est polaire.

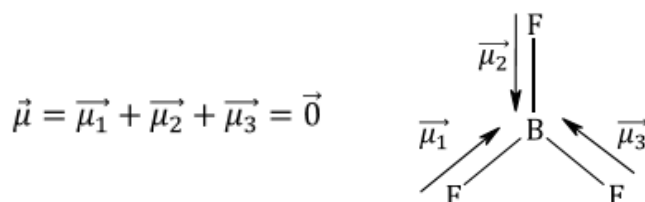
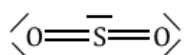
* **BF₃** et **AlCl₃**

Structures de Lewis :



Type VSEPR : AX₃

Les trois moments dipolaires de liaison s'annulent donc: BF₃ et AlCl₃ sont apolaires.

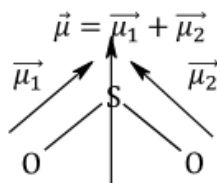
* **SO₂** : dioxyde de soufre

Structure de Lewis :

Type VSEPR : AX₂E₁

Les liaisons SO sont polarisées car le soufre est moins électronégatif que l'oxygène. Comme SO₂ est une molécule coudée, d'angle proche de 120°, les deux moments dipolaires de liaison s'additionnent pour donner un moment dipolaire $\vec{\mu}$ bissecteur de la liaison \widehat{OSO} .

SO₂ est une molécule polaire.

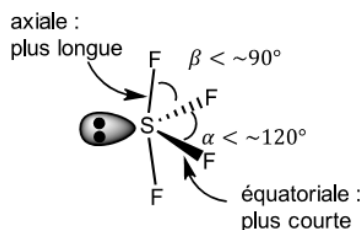


* SF₄

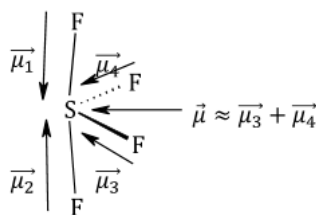
Structure de Lewis



Type VSEPR : AX₄E₁



Dans ce tétraèdre non régulier, les deux moments dipolaires axiaux s'annulent : $\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$. Il reste la somme vectorielle des deux moments dipolaires équatoriaux, qui donne un moment dipolaire bissecteur de \widehat{FSF} .



7- Le caractère ionique partiel de la liaison

La liaison covalente d'une molécule, possède en raison de sa polarisation un caractère partiellement ionique. La détermination expérimentale du moment dipolaire μ A-B permet d'estimer ce caractère ionique partiel, en effet le caractère ionique (δ) est égale à :

$$\%I_{AB} = 100 * \delta / e = 100 \mu / d.e$$

$$\% I_{AB} = 100 * \mu \text{ (C.m) } / d \text{ (m) } / e \text{ (C)}$$

Le rapport δ / e mesure directement le pourcentage d'ionicté de la liaison. Par exemple si $\delta / e = 0,5$ on dira que la liaison est ionique à 50 %.

ou avec les unités courantes : **$\% I_{AB} = 20.8. \mu (D) / d (A^\circ)$**

Exemple : le moment dipolaire de la liaison C-O vaut $\mu_{C-O} = 1,2 D$,

$$d_{C-O} = 143 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

$$\mu_{C-O} = q \cdot d = \delta \cdot e \cdot d \Leftrightarrow \delta = \mu_{C-O} / e \cdot d$$

AN :

$$\delta = \frac{1,23,336 \cdot 10^{-30}}{1,610^{-19} \cdot 143 \cdot 10^{-12}} = 0,174 \text{ équivalent à } 17,4 \% \text{ comme pourcentage ionique.}$$

Ce pourcentage d'ionicté est fortement corrélé avec la différence d'électronégativité des deux atomes.

CHAPITRE VII

LA LIAISON COVALENTE DANS LE MODELE QUANTIQUE

ASPECT MATHEMATIQUE : LA METHODE L.C.A.O

Comme pour les atomes isolés on peut écrire pour les molécules une équation de Schrödinger moléculaire. La résolution de cette équation conduira à des fonctions d'onde moléculaires (ou orbitales moléculaires) dont le carré représentera la probabilité de présence des électrons. Cette résolution n'est rigoureusement possible que dans le cas le plus simple, celui de l'ion moléculaire H_2^+ . Pour les molécules plus complexes, on a recours à des approximations.

1- Aspect mathématique : la méthode L.C.A.O

Cette méthode appelée : Linear Combination of Atomic Orbitals (LCOA) proposée par Mulliken en 1932, consiste à admettre pour une molécule diatomique que l'orbitale moléculaire ψ_{AB} fonction d'onde décrivent les (é) de la liaison dans la molécule AB peut être présentée sous forme d'une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde atomique ψ_A et ψ_B mises en commun par les deux atomes A et B. donc lors de la formation de liaison entre l'atome A et B on a une fusion (recouvrement) des deux orbitales atomiques (O.A) en orbitales moléculaire (O.M).

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

La combinaison de N orbitales atomiques donne N orbitales moléculaires, la moitié N/2 sont des O.M liantes : c'est des combinaisons linéaires d'O.A de même signe dans la région de recouvrement, c'est un recouvrement positif. Le reste N/2 des O.M est antiliantes c'est des O.M relatives à des O.A de signe opposé soit un recouvrement négatif. Les O.M Antiliante sont représentées par une étoile *.

2- Formation des liaisons

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

de liaisons différentes. Nous ne détaillerons ici que les liaisons faisant intervenir des orbitales atomiques de type s ou p.

a- Recouvrement axial conduisant à des liaisons de type δ

Ce type de recouvrement concerne les orbitales atomiques de type s et p. Les O.M ainsi formées sont appelées orbitales δ . Le recouvrement axial donne naissance de deux O.M sigma (σ , σ^*) il y' a une libre rotation autour de la liaison.

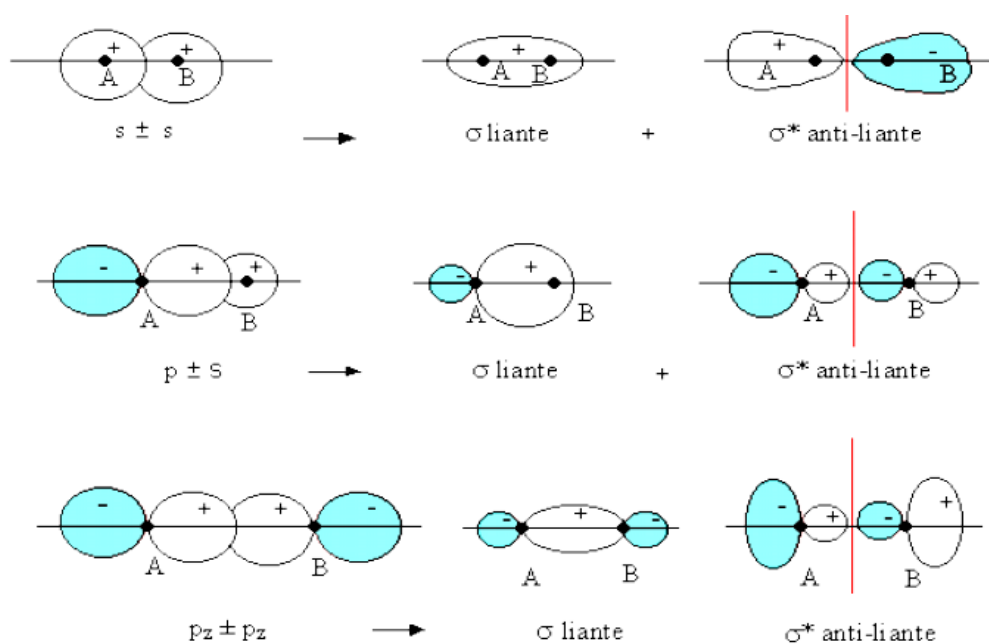


Figure VII.1 : recouvrement axial des O.A s et p_z

b- Recouvrement latéral conduisant à des liaisons de type π

Ce type de recouvrement ne concerne que les orbitales dont les axes sont parallèles, ce recouvrement conduit à une orbitales π . les liaisons correspondantes sont plus faibles que les liaisons σ , en l'absence de symétrie axiale des O.M, les liaisons π ne permettent pas la rotation autour de la liaison π .

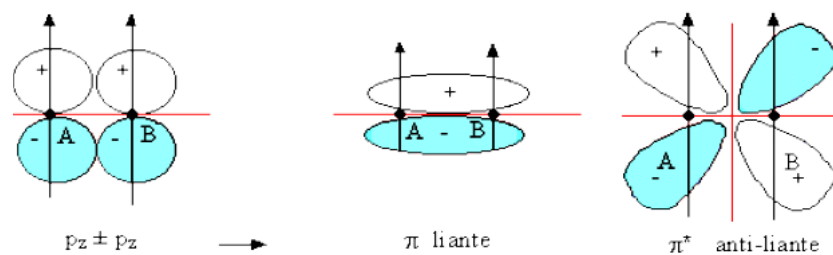


Figure VII.2 : recouvrement latéral des O.A p_x et p_y

3- Aspect énergétique

La résolution complète de l'équation de Schrödinger conduit à la valeur des énergies des deux orbitales moléculaires. On trouve que l'énergie de l'orbitale liante est plus basse que celle des atomes séparés ce qui correspond bien à une stabilisation. Inversement l'orbitale anti-liante correspond à une énergie plus élevée ce qui correspond à une déstabilisation.

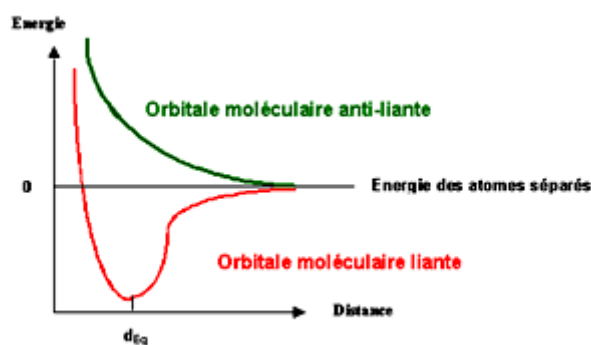


Figure VII.3 : aspect énergétique d'une molécule A-B

4- Diagramme énergétique et ordre de la liaison

En général, le recouvrement axial est plus fort que le recouvrement latéral. Il en résulte que la stabilité des OM de type σ est plus grande que celle des OM de type π . De même, la stabilisation de σ^* est plus importante que celle de π^* . Donc l'ordre énergétique des OM est:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

Au cours du remplissage, l'effet liant d'un doublet d'e- placé dans une OM liante, est détruit par l'effet antiliante d'un autre doublet placé dans une OM.

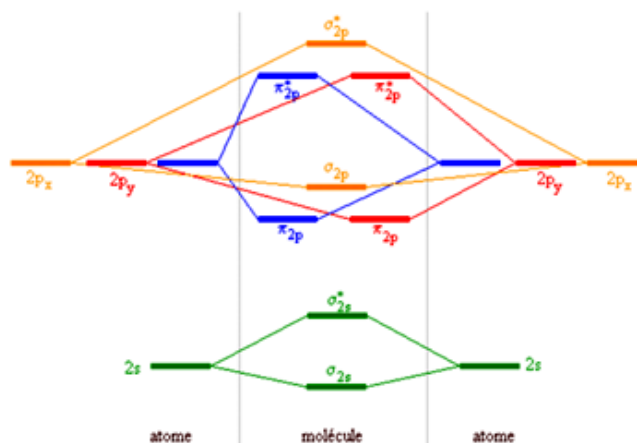


Figure VII.4 : modèle de remplissage électronique des O.M

On représente les orbitales moléculaires et les orbitales atomiques qui leur donnent naissance par combinaison linéaire, sur un même diagramme d'énergie schématisé. Par exemple pour les molécules diatomiques homonucléaires construites à partir des premiers éléments de la deuxième période. Le diagramme conserve les mêmes caractéristiques pour tous éléments de la période, mais les énergies relatives changent avec la charge du noyau.

a- Indice de liaison On définit une grandeur permettant d'apprécier la force de liaison: C'est l'ordre de liaison N.

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

n est le nombre d' e^- liants ; n^* est le nombre d' e^- antiliants

$N = 0$: le système est extrêmement instable

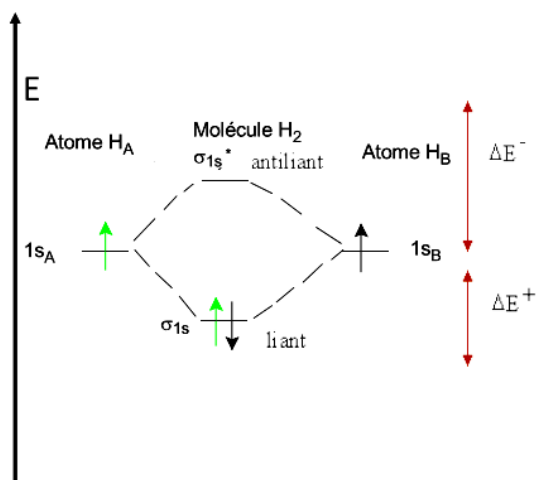
N est un entier, indique le nombre de liaisons établies

N est un demi-entier indique la présence d'un e^- célibataire dans une OM liante . Résultat qui n'est pas prévu par la théorie de LEWIS.

Exemple H_2

H ($Z=1$) $1s$

$$N = \frac{1}{2} (n - n^*) = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$$



4-1 - Diagramme énergétique d'une molécule diatomique de la seconde période

Le comportement magnétique d'une molécule est lié au spin total S qui est égal à la somme des spins des e^- :

$$\text{Tous les } e^- \text{ célibataires : } S = \sum_{i=1} m_s, m_s = \mp 1/2$$

Si $S = 0$ indique que les e^- sont appariés, la molécule est **diamagnétique**

Si $S \neq 0$ indique qu'il y a un ou plusieurs e^- célibataires, la molécule est donc **paramagnétique**

4-2 - Molécule diatomiques homonucléaires

Quand la différence d'énergie entre les orbitales 2s et 2p est grande, on peut les considérer Comme indépendantes. Si cette différence est très faible, on assiste alors à un mélange de ces OA connu sous le nom d'interaction s-p. Cette interaction se fait entre les deux OA de Symétrie compatible, c'est-à-dire entre 2s et 2p car 2s et 2p conduit à un recouvrement axial

Remarque :

☞ Dans le cas des molécules diatomique homo-nucléaire A_2 , l'ordre des niveaux d'énergie est le suivant : $\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2px < \pi 2py = \pi 2pz < \pi^* 2py = \pi^* 2pz < \sigma^* 2px$. Mais, dans les molécules légères telles que : ($N_2, C_2, B_2 \dots$) la différence d'énergie des orbitales $\sigma 2s$ et $\sigma 2px$ est faible, il y'a interaction (corrélacion) entre $\sigma^* 2s$ - $\sigma 2px$, ce qui rend l'énergie de l'orbitale $\sigma 2px$ supérieure à celle de l'orbitale $\pi 2py$ et $\pi 2pz$.

Exemples

Molécule O_2 :

O (Z=8) $1s^2 2s^2 2p^4$

Configuration électronique de la molécule O_2 :

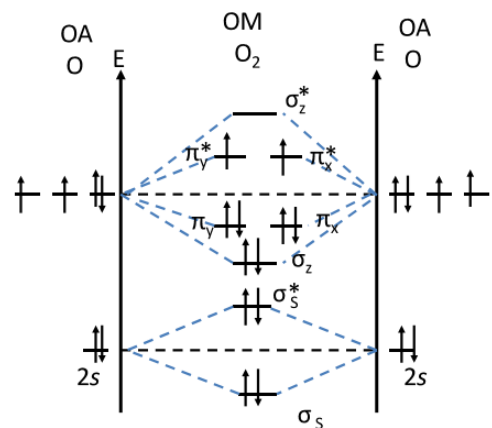
$$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$$

$$N = \frac{1}{2} (n - n^*) = \frac{1}{2} (8 - 4) = 2$$

(O=O) donc liaisons (σ et π)

Comportement magnétique de l'O est :

$S = 1/2 + 1/2 = 1$ La molécule d'O est paramagnétique.



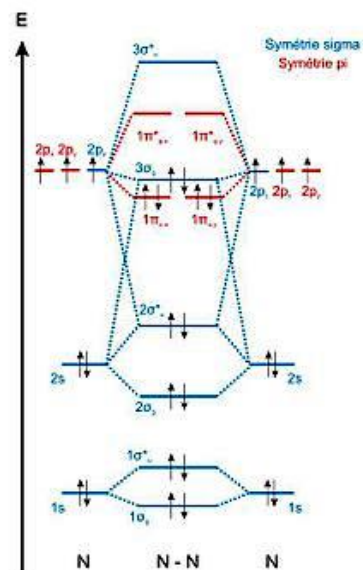
Molécule N_2 : N (Z=7) $1s^2 2s^2 2p^3$

$N = 3$, trois liaisons $N \equiv N$

Configuration électronique

$$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2$$

$S = 0$: la molécule d'azote N_2 est diamagnétique



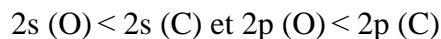
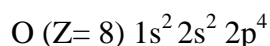
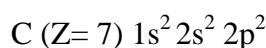
4-3. Molécule diatomique hétéronucléaire

La formation d'une liaison entre deux atomes A et B différents dépend des propriétés de chaque atome dont la principale est l'électronégativité (EN). (On prend comme exemple l'atome B plus électronégative que l'atome A). Les niveaux énergétiques des O.A. des deux atomes seront décalés suite à la différence d'électronégativité. Les O.A. de B seront les plus basses. Il en résulte l'interaction S-p dans tous les cas de molécules diatomiques hétéronucléaires AB. Les niveaux d'énergies des O.M. liantes seront plus proches des O.A. de l'atome B et ceux des O.M. anti-liantes seront plus proches des O.A. de l'atome A.

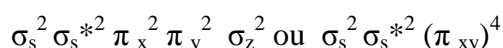
Exemple : la molécule CO

Electronégativité de l'O est supérieure à l'électronégativité de carbone : $\chi(O) > \chi(C)$

Dans le diagramme énergétique de la molécule, on représente les O.A. de l'atome le plus Électronégatif du côté droit.

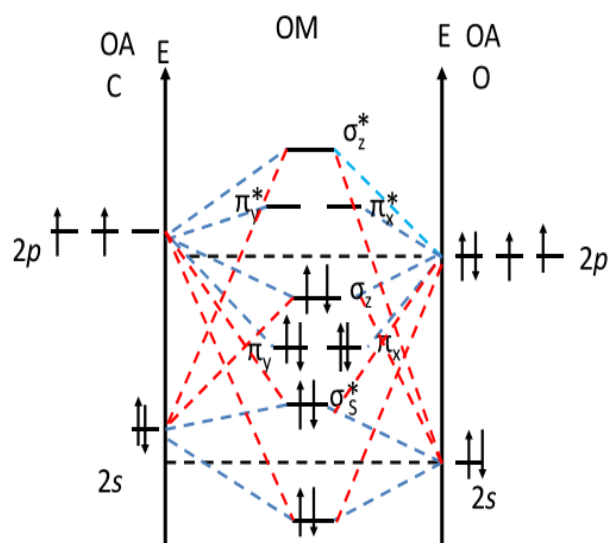
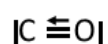


Configuration électronique



$S = 0$: La molécule CO est diamagnétique

$N = \frac{1}{2}(8-2)/2 = 3$ triple liaison :



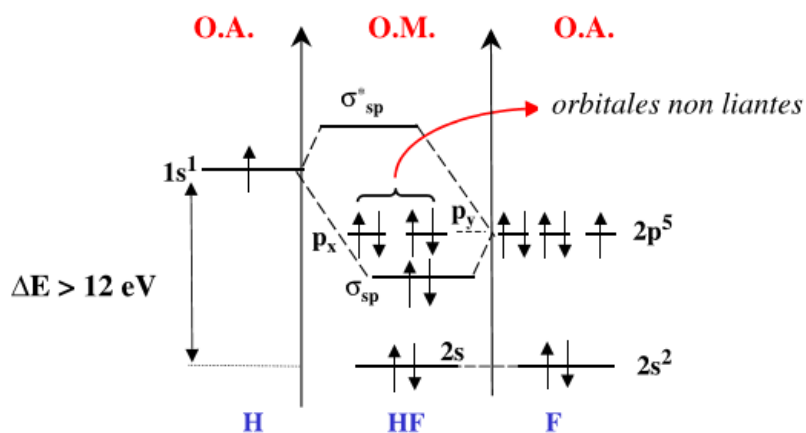
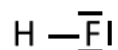
4-3-a. Cas où les atomes A et B ont des électronégativités très différentes :

Exemple HF: F est plus électronégatif que H

Dans le cas de cette molécule, seules les orbitales 1s de H et 2p de F dont les énergies sont voisines participent à la formation de la liaison. L'orbitale atomique de l'H ne peut recouvrir d'une façon co-axiale qu'une seule orbitale 2p de l'atome de fluor F qui est 2p_z.

Configuration électronique : $2s^2 \sigma_{sp}^2 3p_x^2 3p_y^2$

$$N = 1/2 (n - n^*) = 1/2 (2 - 0) = 1$$



5- Stabilité de la liaison et des molécules :

Plus l'ordre de liaison est important (valeur élevée) plus la molécule est stable, une molécule qui possède un O.L qui est égale à 1 est moins stable qu'une molécule avec un O.L = 2

Exemple :

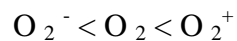
Pour les trois molécules suivantes on a :

$$\text{O.L. (O)} = 1/2 [(8)-(4)] = 2$$

$$\text{O.L. (O}^+) = 1/2 [(8)-(3)] = 2,5$$

$$\text{O.L. (O}^-) = 1/2 [(8)-(5)] = 1,5$$

Donc d'après les valeurs de l'O.L, on classe la stabilité des molécules selon l'ordre croissant suivant :



CHAPITRE VIII
HYBRIDATION DES ORBITALES ATOMIQUES
(MOLECULES POLY ATOMIQUES)

1- Hybridation des orbitales atomiques

Le cas des molécules à plus de deux atomes est bien entendu plus complexe que celui des molécules diatomiques. La principale difficulté supplémentaire consiste à faire intervenir la géométrie moléculaire. L'utilisation des orbitales atomiques normales ne permet pas d'expliquer les formes géométriques différentes de molécules faisant intervenir des orbitales atomiques identiques. Pour tourner cette difficulté on fait appel à la notion **d'hybridation des orbitales atomiques**.

Dans une molécule, le nuage électronique autour de l'atome s'adapte à son environnement et diffère de celui de l'atome isolé. Les orbitales atomiques se déforment. Le modèle des orbitales hybrides (ou modèle des liaisons de valence), permet de décrire les liaisons covalentes et les paires libres d'une molécule à l'aide d'orbitales atomiques "déformées" : les orbitales atomiques hybrides. Les orbitales atomiques hybrides sont construites à partir du mélange des orbitales atomiques de l'atome isolé.

Nous allons illustrer cela par l'étude des composés simples du carbone et de l'hydrogène.

2- Hybridation sp^3

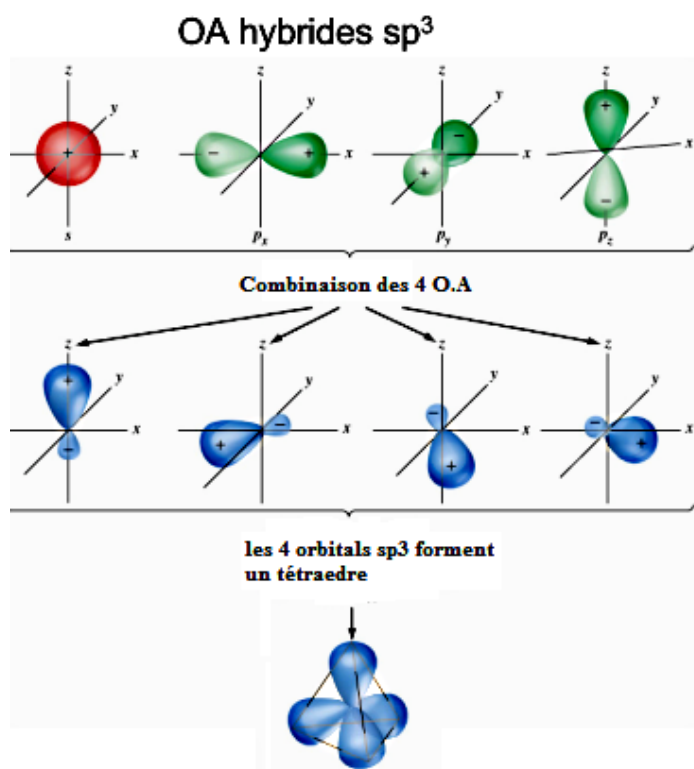
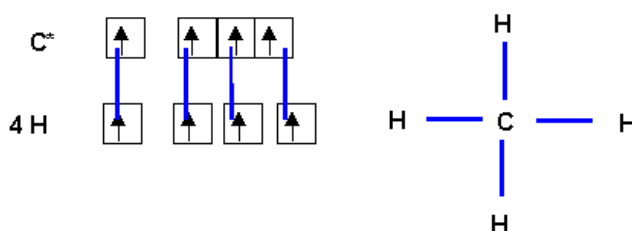


Figure VIII.1 : formation des O.A hybrides sp^3

Exemple 1: Le Méthane CH_4 :

Cette molécule est tétraédrique, son schéma de Lewis est le suivant :



Les orbitales atomiques qui interviennent dans sa formation sont les orbitales 2s et 2p de l'atome de Carbone qui vont se recouvrir avec les orbitales 1s de l'Hydrogène. Les orbitales s étant sphériques et les orbitales p pointant selon les trois axes cartésiens on ne peut simplement expliquer l'obtention d'une molécule tétraédrique. On va donc faire appel à des orbitales atomiques hybrides de l'atome de carbone possédant une géométrie tétraédrique, il en faudra quatre

identiques. Ces orbitales atomiques hybrides sont des combinaisons linéaires des 4 orbitales atomiques normales du carbone.

$$\Psi_{sp^3} = a \Psi_{2s} + b \Psi_{2p_x} + c \Psi_{2p_y} + d \Psi_{2p_z}$$

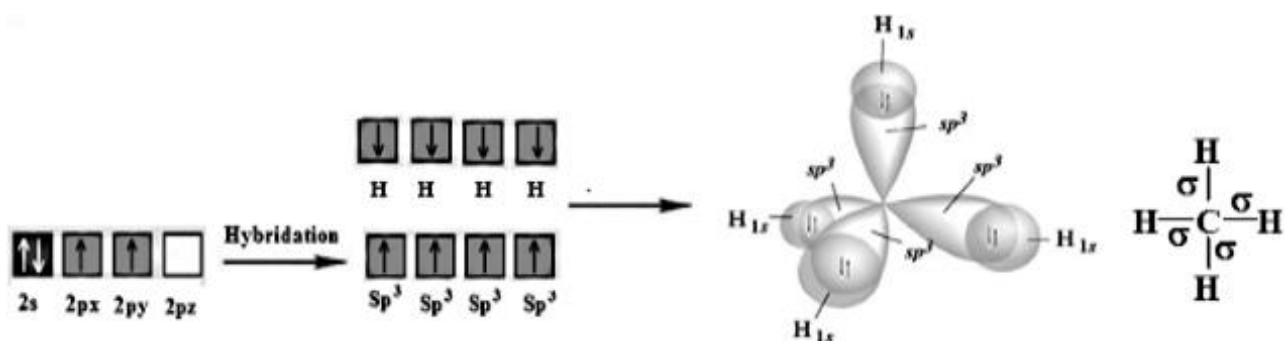
Ces quatre orbitales hybrides sont nommées orbitales hybride sp^3 , elles sont identiques entre elles et sont dirigées selon les directions d'un tétraèdre centré sur l'atome de Carbone. On peut calculer les divers coefficients a, b, c et d pour obtenir une telle géométrie.



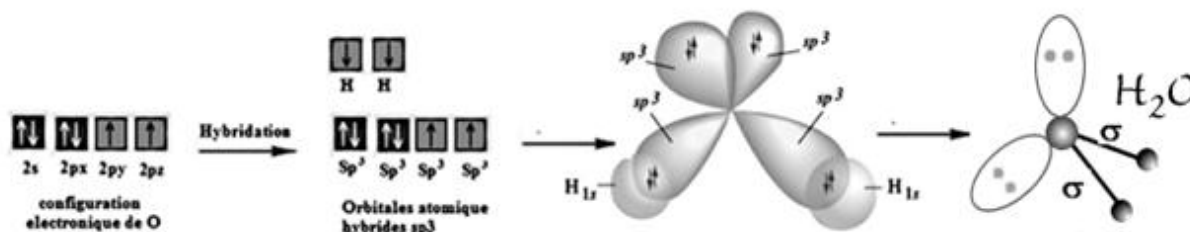
L'hybridation sp^3 intervient dans les molécules de type AX_4 (ou AX_3E , AX_2E_2 , etc.), dont la figure de répulsion est tétraédrique.

Les OA sp^3 pointent dans des directions bien définies, à 109.7° l'une de l'autre (tétraèdre). Molécule de méthane se forme par recouvrement axial de chaque OA hybride de C avec l'OA 1s de l'hydrogène, formant 4 OM σ équivalentes occupées par des électrons de spins antiparallèles

Recouvrement sp^3 -s dans CH_4



Exemple 2 : Molécule d'eau (H_2O) : Molécule d'eau H_2O : hybridation sp^3 de l'oxygène (angle H-O-H $104,5$); Deux OA sp^3 occupées par des doublets électroniques non liants

Recouvrement sp^3 -s dans H_2O Exemple 3 : Molécule d'ammoniac (NH_3) :

L'azote de la molécule d'ammoniac NH_3 est aussi hybridé sp^3 : Angle H-N-H: $107,3^\circ$; une des 4 $OA\ sp^3$ est occupée par un doublet électronique non-liant.

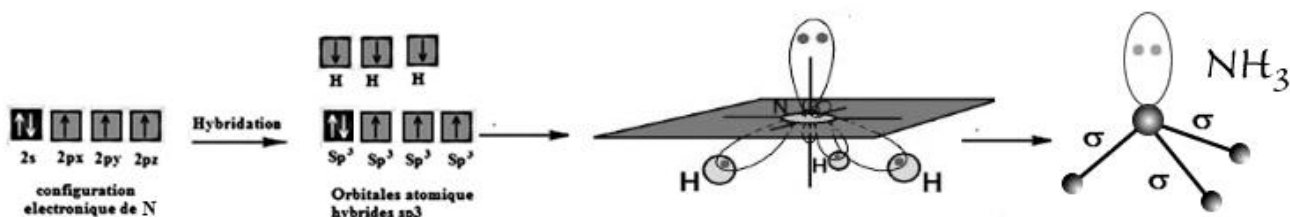
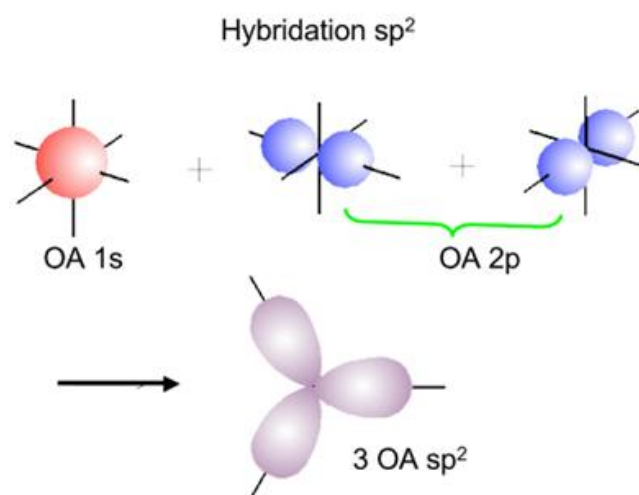
Recouvrement sp^3 -s dans NH_3 3- Hybridation sp^2 

Figure VIII.2 : formation des O.A hybrides sp^2

C'est la combinaison de la fonction $2s$ à deux fonctions $2p$: $1 \text{ O.A } s + 2 \text{ O.A } p \rightarrow 3 \text{ orbitales hybrides } sp^2 + 1 \text{ orbitale } p \text{ pure}$.

Fonction d'onde : $\Psi_{sp^2} = a_i \Psi_{2s} + b_i \Psi_{2p_x} + c_i \Psi_{2p_y}$

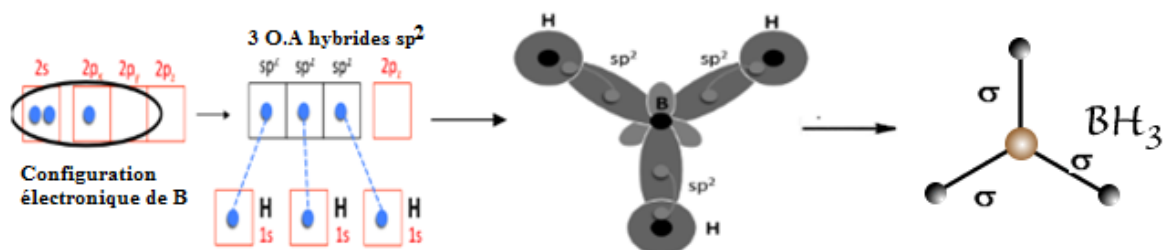
L'hybridation sp^2 intervient dans les molécules de type AX_3 (ou AX_2E ou AXE_2), dont la figure de répulsion est triangulaire (angle 120°).

Exemple 1 : la molécule BH_3

B [isolé] : $2s^2 2p^1$

Mélange $s + p + p$ à 3 hybrides sp^2

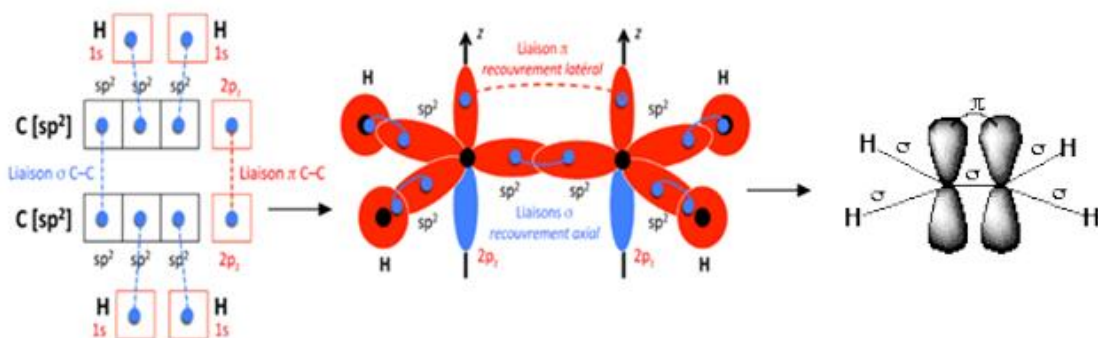
Recouvrement sp^2 -s dans BH_3



Exemple 2 : Cas de liaisons multiples: la molécule d'éthylène $CH=CH$

- ✳ Liaison $\sigma_{sp^2-sp^2}$ formée par recouvrement entre 2 orbitales hybrides sp^2
- ✳ Liaison π_p formée par recouvrement latéral des orbitales p parallèles entre elles.
- ✳ Liaison σ_{sp^2-s} avec électrons $1s$ de l'hydrogène et électrons sp^2 des orbitales hybrides.

Recouvrement sp^2 -s dans $CH=CH$



4- Hybridation sp

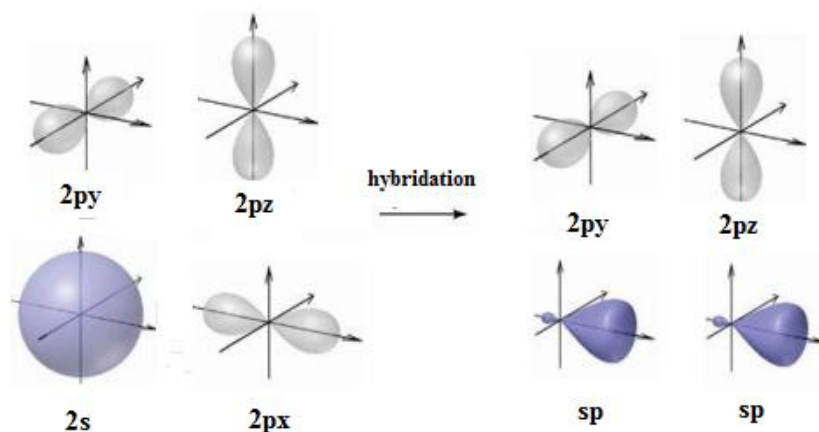


Figure VIII.3 : formation des O.A hybrides sp

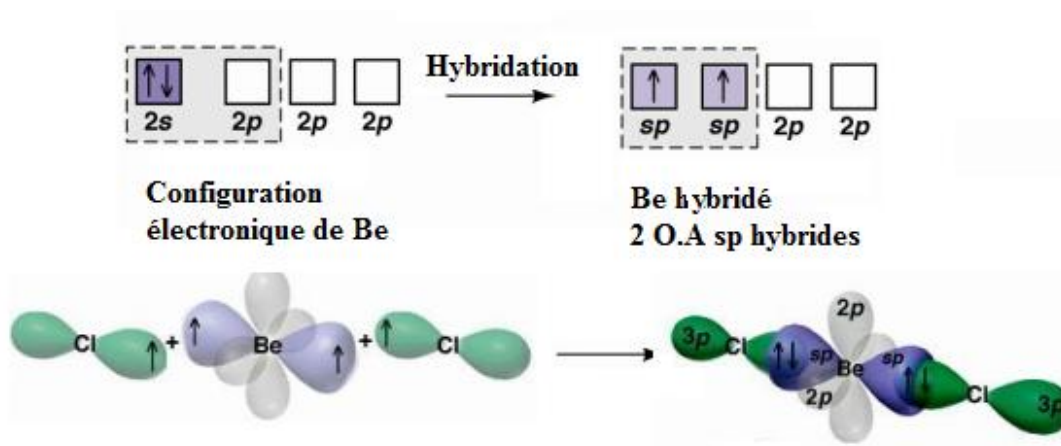
L'hybridation sp est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule linéaire type AX_2 . Une excitation d'un électron de l'orbitale s à une orbitale p est nécessaire afin qu'on puisse, dans chaque liaison, coupler un électron de l'atome central avec un électron de l'atome terminal.

$$\Psi_{sp} = a_i \Psi_{2s} + b_i \Psi_{2px}$$

Exemple 1 : la molécule $BeCl_2$

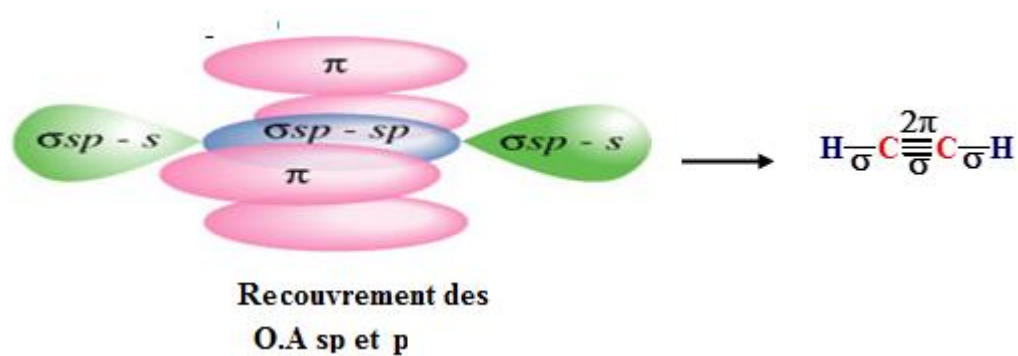
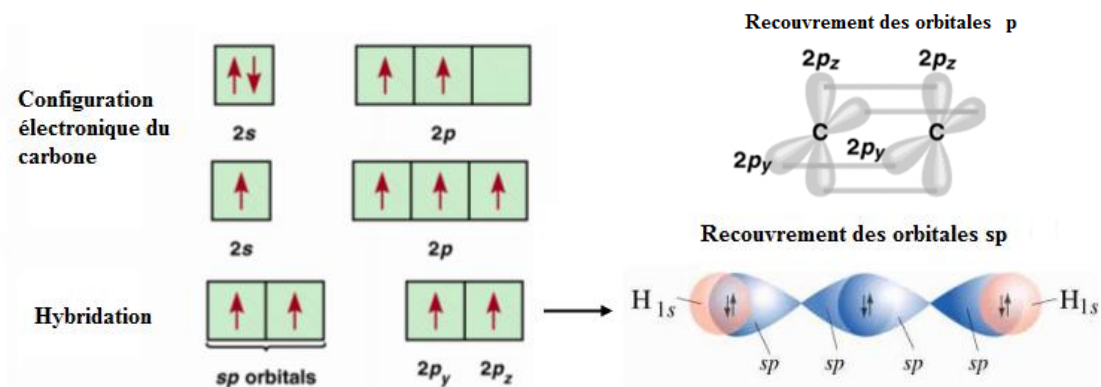
Les deux liaisons $Be-Cl$ résultent du recouvrement de chaque OA sp avec 1 OA p de Cl , formant une liaison σ à 180° l'une de l'autre.

Recouvrement $sp - p$ dans $BeCl_2$



Exemple 2 : Cas de liaisons multiples (**triple**) L'acétylène (C_2H_2)

- * les orbitales hybrides sp forment une liaison σ C-C et deux liaisons σ C-H
- * les orbitales $2p_y$ et $2p_z$ forment deux liaisons π entre les deux carbones



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- 1- R. Ouahès et B. Dévallez, Chimie générale, Editions OPU - Alger, 04-1993.
- 2- P. Arnaud, Cours de Chimie générale, DUNOD, 2013.
- 3- M. Quarrie. RoCk, Chimie générale, de boeck, 1993.
- 4- J.R. Kotz-Treichel, Chimie générale, de boeck, 2006.
- 5- R. et C. Ouahes, Chimie physique, Ellipses, 1995.
- 6- P.W. Atkins, Elément de chimie physique, de boeck, 1993.
- 7- E. Flamand et J.L Allard, chimie générale, Modulo, 2004.

ANNEXES

Annexe 1
Constantes physiques fondamentales

Constante	Symb.	Valeur	Incertitude
CONSTANTES UNIVERSELLES			
Vitesse de la lumière dans le vide	c, c_0	$299\,792\,458\text{ms}^{-1}$	valeur exacte
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}\text{H}\cdot\text{m}^{-1} \approx 12,566370614 \cdot 10^{-7}\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$	valeur exacte
Permittivité du vide	ϵ_0	$\frac{1}{\mu_0 c^2} \approx 8,854187817 \cdot 10^{-12}\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$	valeur exacte
Constante gravitationnelle	G	$6,6742(10) \cdot 10^{-11}\text{m}^3\text{kg}^{-1}\text{s}^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Constante de Planck	h	$6,6260693(11) \cdot 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ $\approx 4,13566743(35) \cdot 10^{-15}\text{eV}\cdot\text{s}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$ $8,5 \cdot 10^{-8}$
Constante de Planck réduite	\hbar	$= \frac{h}{2\pi} \approx 1,05457168(18) \cdot 10^{-35}$ $\approx 6,58211915(56) \cdot 10^{-16}\text{eV}\cdot\text{s}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$ $8,5 \cdot 10^{-8}$
ATOMIQUE, NUCLEAIRE			
Charge élémentaire (de l'électron)	e	$1,60217653(14) \cdot 10^{-19}\text{C}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$
Constante de Rydberg	R_∞	$= \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} \approx 10973731,568525(73)\text{m}^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-12}$
Rayon de Bohr	a_0	$= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0,5291882108(18) \cdot 10^{-10}\text{m}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$
Electron			
Masse de l'électron	m_e	$9,1093826(16) \cdot 10^{-31}\text{kg}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Moment magnétique de l'électron	μ_e	$-928,476412(80) \cdot 10^{-26}\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$
Rayon (classique) de l'électron	r_e	$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m_e} \approx 2,817940325(28) \cdot 10^{-15}\text{m}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Rapport gyromagnétique de l'électron	γ_e	$= \frac{2 \mu_e }{\hbar} \approx 1,76085974(15) \cdot 10^{11}\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$
Proton			
Masse du proton	m_p	$1,67262171(29) \cdot 10^{-27}\text{kg}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Moment magnétique du proton	μ_p	$1,41060671(12) \cdot 10^{-26}\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$	$8,7 \cdot 10^{-8}$
Rapport gyromagnétique du proton	γ_p	$= \frac{2\mu_p}{\hbar} \approx 2,67522205(23) \cdot 10^8\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$
Neutron			
Masse du neutron	m_n	$1,67492728(29) \cdot 10^{-27}\text{kg}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Moment magnétique du neutron	μ_n	$-0,96623645(24) \cdot 10^{-26}\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
Rapport gyromagnétique du neutron	γ_n	$= \frac{2 \mu_n }{\hbar} \approx 1,83247183(46) \cdot 10^8\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
CHIMIE			
Constante d'Avogadro	N_A	$6,0221415(10) \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Faraday	\mathcal{F}	$= N_A e \approx 96485,3383(83)\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$
Constante des gaz parfaits	R	$8,314472(15)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Constante de Boltzmann	k_B	$= \frac{R}{N_A} \approx 1,3806505(24) \cdot 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Constante de Stefan–Boltzmann	σ_B	$= \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^2} \approx 5,670400(40) \cdot 10^{-8}\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Constante de la loi de déplacement de Wien	$\lambda_{\text{max}} T$	$\approx 2,8977685(51) \cdot 10^{-3}\text{m}\cdot\text{K}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$

Constante	Symb.	Valeur	Incertitude
CONSTANTES UNIVERSELLES			
Vitesse de la lumière dans le vide	c, c_0	$299\,792\,458\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	valeur exacte
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}\text{H}\cdot\text{m}^{-1} \approx 12,566\,370\,614 \cdot 10^{-7}\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$	valeur exacte
Permittivité du vide	ϵ_0	$\frac{1}{\mu_0 c^2} \approx 8,854\,187\,817 \cdot 10^{-12}\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$	valeur exacte
Constante gravitationnelle	G	$6,674\,2(10) \cdot 10^{-11}\text{m}^3\text{kg}^{-1}\text{s}^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Constante de Planck	h	$6,626\,069\,3(11) \cdot 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ $\approx 4,135\,667\,43(35) \cdot 10^{-15}\text{eV}\cdot\text{s}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$ $8,5 \cdot 10^{-4}$
Constante de Planck réduite	\hbar	$= \frac{h}{2\pi} \approx 1,054\,571\,68(18) \cdot 10^{-35}$ $\approx 6,582\,119\,15(56) \cdot 10^{-16}\text{eV}\cdot\text{s}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$ $8,5 \cdot 10^{-4}$
ATOMIQUE, NUCLEAIRE			
Charge élémentaire (de l'électron)	e	$1,602\,176\,53(14) \cdot 10^{-19}\text{C}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$
Constante de Rydberg	R_∞	$= \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} \approx 109\,737\,31,568\,525(73)\text{m}^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-12}$
Rayon de Bohr	a_0	$= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0,529\,188\,2108(18) \cdot 10^{-10}\text{m}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$
Electron			
Masse de l'électron	m_e	$9,109\,382\,6(16) \cdot 10^{-31}\text{kg}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Moment magnétique de l'électron	μ_e	$-928,476\,412(80) \cdot 10^{-26}\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$
Rayon (classique) de l'électron	r_e	$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m_e} \approx 2,817\,940\,325(28) \cdot 10^{-15}\text{m}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Rapport gyromagnétique de l'électron	γ_e	$= \frac{2 \mu_e }{\hbar} \approx 1,760\,859\,74(15) \cdot 10^{11}\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$
Proton			
Masse du proton	m_p	$1,672\,621\,71(29) \cdot 10^{-27}\text{kg}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Moment magnétique du proton	μ_p	$1,410\,606\,71(12) \cdot 10^{-26}\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$	$8,7 \cdot 10^{-8}$
Rapport gyromagnétique du proton	γ_p	$= \frac{2\mu_p}{\hbar} \approx 2,675\,222\,05(23) \cdot 10^8\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$
Neutron			
Masse du neutron	m_n	$1,674\,927\,28(29) \cdot 10^{-27}\text{kg}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Moment magnétique du neutron	μ_n	$-0,966\,236\,45(24) \cdot 10^{-26}\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
Rapport gyromagnétique du neutron	γ_n	$= \frac{2 \mu_n }{\hbar} \approx 1,832\,471\,83(46) \cdot 10^8\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
CHIMIE			
Constante d'Avogadro	N_a	$6,022\,141\,5(10) \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Faraday	\mathcal{F}	$= N_a e \approx 96\,485,3383(83)\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$
Constante des gaz parfaits	R	$8,314\,472(15)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Constante de Boltzmann	k_B	$= \frac{R}{N_a} \approx 1,380\,650\,5(24) \cdot 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Constante de Stefan-Boltzmann	σ_B	$= \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^2} \approx 5,670\,400(40) \cdot 10^{-8}\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Constante de la loi de déplacement de Wien	$\lambda_{\text{max}} T$	$\approx 2,897\,7685(51) \cdot 10^{-3}\text{m}\cdot\text{K}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$

Annexe 3
Tableau périodique des éléments

Tableau périodique des éléments

																		18	
																		VIII A	
																		2	
																		He	
																		4,00	
																		Hélium	
																		10	
																		Ne	
																		20,18	
																		Néon	
																		17	
																		F	
																		19,00	
																		Fluor	
																		16	
																		O	
																		15,999	
																		Oxygène	
																		15	
																		N	
																		14,007	
																		Azote	
																		14	
																		C	
																		12,011	
																		Carbone	
																		13	
																		B	
																		10,811	
																		Bore	
																		11	
																		Na	
																		22,99	
																		Sodium	
																		12	
																		Mg	
																		24,31	
																		Magnésium	
																		13	
																		Al	
																		26,98	
																		Aluminium	
																		14	
																		Si	
																		28,09	
																		Silicium	
																		15	
																		P	
																		30,974	
																		Phosphore	
																		16	
																		S	
																		32,065	
																		Soufre	
																		17	
																		Cl	
																		35,45	
																		Chlore	
																		18	
																		Ar	
																		39,95	
																		Argon	
																		19	
																		K	
																		39,10	
																		Potassium	
																		20	
																		Ca	
																		40,08	
																		Calcium	
																		21	
																		Sc	
																		44,96	
																		Scandium	
																		22	
																		Ti	
																		47,87	
																		Titane	
																		23	
																		V	
																		50,94	
																		Vanadium	
																		24	
																		Cr	
																		52,00	
																		Chrome	
																		25	
																		Mn	
																		54,94	
																		Manganèse	
																		26	
																		Fe	
																		55,85	
																		Fer	
																		27	
																		Co	
																		58,93	
																		Cobalt	
																		28	
																		Ni	
																		58,69	
																		Nickel	
																		29	
																		Cu	
																		63,55	
																		Cuivre	
																		30	
																		Zn	
																		65,41	
																		Zinc	
																		31	
																		Ga	
																		69,72	
																		Gallium	
																		32	
																		Ge	
																		72,64	
																		Germanium	
																		33	
																		As	
																		74,92	
																		Arsenic	
																		34	
																		Se	
																		78,96	
																		Sélénium	
																		35	
																		Br	
																		79,90	
																		Brome	
																		36	
																		Kr	
																		83,80	
																		Krypton	
																		53	
																		I	
																		126,90	
																		Iode	
																		54	
																		Xe	
																		131,29	
																		Xénon	
																		85	
																		At	
																		[209]	
																		Astate	
																		86	
																		Rn	
																		[222]	
																		Radon	
																		87	
																		Fr	
																		[223]	
																		Francium	
																		88	
																		Ra	
																		[226]	
																		Radium	
																		89	
																		Ac	
																		[227]	
																		Actinium	
																		90	
																		Th	
																		232,04	
																		Thorium	
																		91	
																		Pa	
																		231,04	
																		Protactinium	
																		92	
																		U	
																		238,03	
																		Uranium	
																		93	
																		Np	
																		[237]	
																		Neptunium	
																		94	
																		Pu	
																		[244]	
																		Plutonium	
																		95	
																		Am	
																		[243]	
																		Américium	
																		96	
																		Cm	
																		[247]	
																		Curium	
																		97	
																		Bk	
																		[247]	
																		Berkélium	
																		98	
																		Cf	
																		[251]	
																		Californium	
																		99	
																		Es	
																		[252]	
																		Einsteinium	
																		100	
																		Fm	
																		[257]	
																		Fermium	
																		101	
																		Md	
																		[258]	
																		Mendélévium	
																		102	
																		No	
																		[259]	
																		Nobélium	
																		103	
																		Lr	
																		[262]	
																		Lawrencium	

Métaux	Métaux de transition	Non métaux	Gaz rares et inertes
--------	----------------------	------------	----------------------

Éléments artificiels

* Signifie élément radioactif (instable)

Annexe 4

Configurations électroniques des éléments

1	H	1s ¹			
2	He	1s ²			
3	Li	[He]	2s ¹		
4	Be	[He]	2s ²		
5	B	[He]	2s ²	2p ¹	
6	C	[He]	2s ²	2p ²	
7	N	[He]	2s ²	2p ³	
8	O	[He]	2s ²	2p ⁴	
9	F	[He]	2s ²	2p ⁵	
10	Ne	[He]	2s ²	2p ⁶	
11	Na	[Ne]	3s ¹		
12	Mg	[Ne]	3s ²		
13	Al	[Ne]	3s ²	3p ¹	
14	Si	[Ne]	3s ²	3p ²	
15	P	[Ne]	3s ²	3p ³	
16	S	[Ne]	3s ²	3p ⁴	
17	Cl	[Ne]	3s ²	3p ⁵	
18	Ar	[Ne]	3s ²	3p ⁶	
19	K	[Ar]	4s ¹		
20	Ca	[Ar]	4s ²		
21	Sc	[Ar]	3d ¹	4s ²	
22	Ti	[Ar]	3d ²	4s ²	
23	V	[Ar]	3d ³	4s ²	
24	Cr*	[Ar]	3d ⁵	4s ¹	
25	Mn	[Ar]	3d ⁵	4s ²	
26	Fe	[Ar]	3d ⁶	4s ²	
27	Co	[Ar]	3d ⁷	4s ²	
28	Ni	[Ar]	3d ⁸	4s ²	
29	Cu*	[Ar]	3d ¹⁰	4s ¹	
30	Zn	[Ar]	3d ¹⁰	4s ²	
31	Ga	[Ar]	3d ¹⁰	4s ²	4p ¹
32	Ge	[Ar]	3d ¹⁰	4s ²	4p ²
33	As	[Ar]	3d ¹⁰	4s ²	4p ³
34	Se	[Ar]	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁴
35	Br	[Ar]	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁵
36	Kr	[Ar]	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶
37	Rb	[Kr]	5s ¹		
38	Sr	[Kr]	5s ²		
39	Y	[Kr]	4d ¹	5s ²	
40	Zr	[Kr]	4d ²	5s ²	
41	Nb*	[Kr]	4d ⁴	5s ¹	
42	Mo*	[Kr]	4d ⁵	5s ¹	
43	Tc	[Kr]	4d ⁵	5s ²	
44	Ru*	[Kr]	4d ⁷	5s ¹	
45	Rh*	[Kr]	4d ⁸	5s ¹	
46	Pd*	[Kr]	4d ¹⁰		
47	Ag*	[Kr]	4d ¹⁰	5s ¹	
48	Cd	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²	
49	In	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²	5p ¹
50	Sn	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²	5p ²
51	Sb	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²	5p ³
52	Te	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²	5p ⁴
53	I	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²	5p ⁵
54	Xe	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²	5p ⁶
55	Cs	[Xe]	6s ¹		
56	Ba	[Xe]	6s ²		
57	La*	[Xe]	5d ¹	6s ²	
58	Ce*	[Xe]	4f ¹	5d ¹	6s ²
59	Pr	[Xe]	4f ³	6s ²	
60	Nd	[Xe]	4f ⁴	6s ²	
61	Pm	[Xe]	4f ⁵	6s ²	
62	Sm	[Xe]	4f ⁶	6s ²	
63	Eu	[Xe]	4f ⁷	6s ²	
64	Gd*	[Xe]	4f ⁷	5d ¹	6s ²
65	Tb	[Xe]	4f ⁹	6s ²	
66	Dy	[Xe]	4f ¹⁰	6s ²	
67	Ho	[Xe]	4f ¹¹	6s ²	
68	Er	[Xe]	4f ¹²	6s ²	
69	Tm	[Xe]	4f ¹³	6s ²	
70	Yb	[Xe]	4f ¹⁴	6s ²	
71	Lu	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹	6s ²
72	Hf	[Xe]	4f ¹⁴	5d ²	6s ²
73	Ta	[Xe]	4f ¹⁴	5d ³	6s ²
74	W	[Xe]	4f ¹⁴	5d ⁴	6s ²
75	Re	[Xe]	4f ¹⁴	5d ⁵	6s ²
76	Os	[Xe]	4f ¹⁴	5d ⁶	6s ²
77	Ir	[Xe]	4f ¹⁴	5d ⁷	6s ²
78	Pt*	[Xe]	4f ¹⁴	5d ⁹	6s ¹
79	Au*	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ¹
80	Hg	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²
81	Tl	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ² 6p ¹
82	Pb	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ² 6p ²
83	Bi	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ² 6p ³
84	Po	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ² 6p ⁴
85	At	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ² 6p ⁵
86	Rn	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ² 6p ⁶
87	Fr	[Rn]	7s ¹		
88	Ra	[Rn]	7s ²		
89	Ac*	[Rn]	6d ¹	7s ²	
90	Th*	[Rn]	6d ²	7s ²	
91	Pa*	[Rn]	5f ²	6d ¹	7s ²
92	U*	[Rn]	5f ³	6d ¹	7s ²
93	Np*	[Rn]	5f ⁴	6d ¹	7s ²
94	Pu	[Rn]	5f ⁶	7s ²	
95	Am	[Rn]	5f ⁷	7s ²	
96	Cm*	[Rn]	5f ⁷	6d ¹	7s ²
97	Bk	[Rn]	5f ⁹	7s ²	
98	Cf	[Rn]	5f ¹⁰	7s ²	
99	Es	[Rn]	5f ¹¹	7s ²	
100	Fm	[Rn]	5f ¹²	7s ²	
101	Md	[Rn]	5f ¹³	7s ²	
102	No	[Rn]	5f ¹⁴	7s ²	
103	Lr	[Rn]	5f ¹⁴	6d ¹	7s ²
104	Unq	[Rn]	5f ¹⁴	6d ²	7s ²

Annexe 5

Symboles et noms des éléments classés en fonction de la valeur de leur numéro

Z	Symbole	Nom	Z	Symbole	Nom	Z	Symbole	Nom
1	H	Hydrogène	39	Y	Yttrium	77	Ir	Iridium
2	He	Hélium	40	Zr	Zirconium	78	Pt	Platine
3	Li	Lithium	41	Nb	Niobium	79	Au	Or
4	Be	Béryllium	42	Mo	Molybdène	80	Hg	Mercure
5	B	Bore	43	Tc	Technétium	81	Tl	Thallium
6	C	Carbone	44	Ru	Ruthénium	82	Pb	Plomb
7	N	Azote	45	Rh	Rhodium	83	Bi	Bismuth
8	O	Oxygène	46	Pd	Palladium	84	Po	Polonium
9	F	Fluor	47	Ag	Argent	85	At	Astate
10	Ne	Néon	48	Cd	Cadmium	86	Rn	Radon
11	Na	Sodium	49	In	Indium	87	Fr	Francium
12	Mg	Magnésium	50	Sn	Étain	88	Ra	Radium
13	Al	Aluminium	51	Sb	Antimoine	89	Ac	Actinium
14	Si	Silicium	52	Te	Tellure	90	Th	Thorium
15	P	Phosphore	53	I	Iode	91	Pa	Protactinium
16	S	Soufre	54	Xe	Xénon	92	U	Uranium
17	Cl	Chlore	55	Cs	Césium	93	Np	Neptunium
18	Ar	Argon	56	Ba	Baryum	94	Pu	Plutonium
19	K	Potassium	57	La	Lanthane	95	Am	Américium
20	Ca	Calcium	58	Ce	Cérium	96	Cm	Curium
21	Sc	Scandium	59	Pr	Praséodyme	97	Bk	Berkélium
22	Ti	Titane	60	Nd	Néodyme	98	Cf	Californium
23	V	Vanadium	61	Pm	Prométhium	99	Es	Einsteinium
34	Cr	Chrome	62	Sm	Samarium	100	Fm	Fermium
25	Mn	Manganèse	63	Eu	Europium	101	Md	Mendelevium
26	Fe	Fer	64	Gd	Gadolinium	102	No	Nobelium
27	Co	Colbalt	65	Tb	Terbium	103	Lr	Lawrencium
28	Ni	Nickel	66	Dy	Dysprosium	104	Rf	Rutherfordium
29	Cu	Cuivre	67	Ho	Holmium	105	Db	Dubnium
30	Zn	Zinc	68	Er	Erbium	106	Sg	Seaborgium
31	Ga	Gallium	69	Tm	Thulium	107	Bh	Bohrium
32	Ge	Germanium	70	Yb	Ytterbium	108	Hs	Hassium
33	As	Arsenic	71	Lu	Lutétium	109	Mt	Meitnerium
34	Se	Selenium	72	Hf	Hafnium	110	Ds	Darmstadtium
35	Br	Brome	73	Ta	Tantale	111	Rg	Roentgenium
36	Kr	Krypton	74	W	Tungstène	112	Cn	Copernicium
37	Rb	Rubidium	75	Re	Rhénium	114	Fl	Flérovium
38	Sr	Strontium	76	Os	Osmium	116	Lv	Livermorium

Annexe 6

Les valeurs des premières énergies d'ionisation des éléments en eV

<u>H</u>																	<u>He</u>		
13,6																	24,59		
<u>Li</u>	<u>Be</u>											<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>		
5,39	9,32											8,3	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56		
<u>Na</u>	<u>Mg</u>											<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Ar</u>		
5,14	7,65											5,99	8,15	10,49	10,36	12,97	15,76		
<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>		
4,34	6,11	6,56	6,83	6,75	6,77	7,43	7,9	7,88	7,64	7,73	9,39	6	7,9	9,79	9,75	11,81	14		
<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>		
4,18	5,69	6,22	6,63	6,76	7,09	7,28	7,36	7,46	8,34	7,58	8,99	5,79	7,34	8,61	9,01	10,45	12,13		
<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	*	<u>Lu</u>	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>	
3,89	5,21		5,43	6,83	7,55	7,86	7,83	8,44	8,97	8,96	9,23	10,44	6,11	7,42	7,29	8,41	9,32	10,75	
<u>Fr</u>	<u>Ra</u>	**	<u>Lr</u>	<u>Rf</u>		<u>Db</u>	<u>Sg</u>	<u>Bh</u>	<u>Hs</u>	<u>Mt</u>	<u>Ds</u>	<u>Rg</u>	<u>Cn</u>	<u>Nh</u>	<u>Fl</u>	<u>Mc</u>	<u>Lv</u>	<u>Ts</u>	<u>Og</u>
4,07	5,28		4,9	6															
			↓																
		*	<u>La</u>	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>			
			5,58	5,54	5,47	5,53	5,58	5,64	5,67	6,15	5,86	5,94	6,02	6,11	6,18	6,25			
		**	<u>Ac</u>	<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>			
			5,17	6,31	5,89	6,19	6,27	6,03	5,97	5,99	6,2	6,28	6,42	6,5	6,58	6,65			

Annexe 7

Les valeurs des rayons covalents des éléments chimiques en ppm

	1a												O					
1	H												He					
	17,3	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	128
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	152	111,3											79,5	77,2	74,9	60,4	70,9	154
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	185,8	159,9	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIb	VIIIb			IB	IIB	143,2	117,6	110,5	103,5	99,4	188
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	227,2	197,4	160,6	144,8	131,1	124,9	136,7	124,1	125,3	124,6	127,8	133,5	122,1	122,5	124,5	116	114,5	202
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	247,5	215,1	177,6	159	142,9	136,3	135,2	132,5	134,5	137,6	144,5	148,9	162,6	140,5	145	143,2	133,1	216
6	Cs	Ba	Lanthanides	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	265,5	217,4		156,4	143	137	137,1	133,8	135,7	137,3	144,2	150,3	170	175	154,5	167,3	145	240
7	Fr	Ra	Actinides	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
	282	235																
6	Lanthanides			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				187	182,5	182	181,4	183,4	180,4	199,5	178,7	176,3	175,2	174,3	173,4	172,4	194	171,8
7	Actinides			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
				188	179,8	156,1	138,5	130	151,3	173	174	170	186	186	-	-	-	-

Annexe 8

Les valeurs de l'électronégativité des éléments chimiques de l'échelle Pauling

Electronegativity of the Atoms																			
Average valence electron binding energy as $T \rightarrow OK$																			
eV e ⁻¹																			
1	1																	18	
	H																	He	
	1s ¹																	1s ²	
	13.6																	24.6	
2	2													13	14	15	16	17	18
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
	2s ¹	2s ²											2s ² 2p ¹	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁶	
	5.4	9.3											11.4	13.9	16.9	18.6	23.3	28.3	
3	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12									
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
	3s ¹	3s ²											3s ² 3p ¹	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵		
	5.1	7.6											9.1	10.8	12.8	13.6	16.3	19.1	
4	4	5	6	7	8	9	10	11	12										
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	4s ¹	4s ²	4s ² 3d ¹	4s ² 3d ²	4s ² 3d ³	4s ¹ 3d ⁵	4s ² 3d ⁵	4s ² 3d ⁶	4s ² 3d ⁷	4s ² 3d ⁸	4s ¹ 3d ¹⁰	4s ² 3d ¹⁰	4s ² 4p ¹	4s ² 4p ²	4s ² 4p ³	4s ² 4p ⁴	4s ² 4p ⁵	4s ² 4p ⁶	
	4.3	6.1	7.0	8.4	9.7	8.0	12.3	10.1	11.9	12.9	10.2	15.9	9.9	11.1	12.5	13.2	15.2	17.4	
5	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	5s ¹	5s ²	5s ² 4d ¹	5s ² 4d ²	5s ¹ 4d ⁴	5s ¹ 4d ⁵	5s ¹ 4d ⁵	5s ¹ 4d ⁷	5s ¹ 4d ⁸	4d ¹⁰	5s ¹ 4d ¹⁰	5s ² 4d ¹⁰	5s ² 5p ¹	5s ² 5p ²	5s ² 5p ³	5s ² 5p ⁴	5s ² 5p ⁵	5s ² 5p ⁶	
	4.2	5.7	6.3	7.5	7.0	8.3	10.9	8.4	9.3	8.3	12.0	16.1	9.3	10.2	11.2	12.0	13.4	14.9	
6	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
	6s ¹	6s ²	6s ² 5d ¹	6s ² 5d ²	6s ² 5d ³	6s ² 5d ⁴	6s ² 5d ⁵	6s ² 5d ⁶	6s ² 5d ⁷	6s ¹ 5d ⁹	6s ¹ 5d ¹⁰	6s ² 5d ¹⁰	6s ² 6p ¹	6s ² 6p ²	6s ² 6p ³	6s ² 6p ⁴	6s ² 6p ⁵	6s ² 6p ⁶	
	3.9	5.2	6.4	7.1	7.8	8.6	9.1	9.2	10.8	9.5	10.9	14.1	10.2	11.0	10.7	12.2	12.6	14.6	
7	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
	Fr	Ra																	
	7s ¹	7s ²																	
	4.1	5.3																	
6	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Element				
	6s ² 5d ¹	6s ² 4f ¹ 5d ¹	6s ² 4f ³	6s ² 4f ⁴	6s ² 4f ⁵	6s ² 4f ⁶	6s ² 4f ⁷	6s ² 4f ⁷ 5d ¹	6s ² 4f ⁹	6s ² 4f ¹⁰	6s ² 4f ¹¹	6s ² 4f ¹²	6s ² 4f ¹³	6s ² 4f ¹⁴	ground state valence configuration				
	6.0	7.3	6.7	7.2	7.4	8.3	9.4	13.8	7.7	8.4	8.3	7.6	9.0	10.2	$\bar{\chi}$				
7	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm											
	7s ² 6d ¹	7s ² 6d ²	7s ² 5f ¹ 6d ¹	7s ² 5f ¹ 6d ¹	7s ² 5f ¹ 6d ¹	7s ² 5f ¹ 6d ¹	7s ² 5f ¹ 6d ¹	7s ² 5f ¹ 6d ¹											
	5.8	6.4	6.3	7.5	8.2	7.3	8.3	10.9											