

Nous remercions par avance tous les lecteurs, étudiants et enseignants,
qui nous feraient part de leurs commentaires, critiques et suggestions.

| Atomistique |

Tout le cours

Lahouari MRAH et Abdelmoumin MEZRAI

2023-2024

PREFACE

Chères étudiantes, chers étudiants, et chères enseignantes, chers enseignants,

C'est avec une grande joie et un profond enthousiasme que nous vous présentons ce polycopié de cours de chimie générale, axé sur l'atomistique, spécialement conçu pour les étudiants des classes préparatoires en sciences et techniques, ainsi que pour ceux des filières de la science de la matière, de la biologie et de la pharmacie. Nous avons élaboré ce document dans le but de vous offrir une ressource pédagogique complète et accessible pour approfondir vos connaissances en chimie, en particulier dans le domaine de l'atomistique.

La chimie, en tant que science centrale, est fondamentale dans de nombreuses disciplines scientifiques et techniques. Elle joue un rôle crucial dans la compréhension des phénomènes chimiques qui se produisent dans notre environnement, dans les laboratoires de recherche, et dans de nombreux secteurs industriels. L'atomistique, branche de la chimie générale, est le socle sur lequel repose notre compréhension de la structure de la matière et des interactions entre les atomes et les molécules. Elle constitue donc une étape essentielle dans votre parcours académique et professionnel.

Ce polycopié a été élaboré avec soin par des enseignants des classes préparatoires de l'école supérieure en génie électrique et énergétique d'Oran. Il vise à vous fournir une présentation claire et approfondie des concepts fondamentaux de l'atomistique. Chaque chapitre a été conçu de manière à vous permettre de progresser de façon progressive, en partant des bases pour arriver à des notions plus avancées. Des exemples concrets et des exercices pratiques ont été inclus pour faciliter votre compréhension et renforcer vos compétences.

En conclusion, nous vous invitons à plonger avec détermination dans l'étude de la chimie générale et de l'atomistique à travers ce polycopié. Nous sommes convaincus que cette ressource vous sera d'une grande utilité dans votre quête de connaissances et de réussite académique. Nous vous souhaitons un parcours académique enrichissant et fructueux, et espérons que ce document contribuera à votre succès.

Bonnes études à toutes et à tous !

Dr L. MRAH et Dr A. MEZRAI

Sommaire

<u>INTRODUCTION GENERALE : Constituants de la matière</u>	1
I.INTRODUCTION	1
II.CLASSIFICATION DE LA MATIERE	1
III.CONSTITUANTS DE L'ATOME	3
<u>CHAPITRE 01 : Structure de l'atome</u>	5
<u>1.1.INTRODUCTION</u>	5
<u>1.2.L'ELECTRON</u>	5
<u>1.2.1. Mise en évidence, Crooks 1879</u>	5
<u>1.2.2. Expérience de J.J. Thomson 1905 : détermination du rapport e/m</u>	6
<u>1.2.3. Déviation de l'électron dans un champ électrique (détermination du rapport e/m)</u>	7
<u>1.2.4. Expérience de Millikan 1909 : Charge de l'électron e</u>	8
<u>1.2.5. Démonstration</u>	9
<u>1.3.LE NOYAU</u>	9
<u>1.3.1. Mise en évidence : expérience d'E. Rutherford 1911</u>	9
<u>1.4.LE PROTON : réaction nucléaire de Rutherford</u>	10
<u>1.5.LE NEUTRON : Expérience de J. Chadwick</u>	11
<u>1.6.LES CARACTERISTIQUES DE L'ATOME</u>	11
<u>1.6.1. Unité de masse atomique $u.m.a$</u>	11
<u>1.7.ENERGIE DE LIAISON ET ENERGIE DE COHESION DES NOYAUX</u>	12
<u>1.8.LES ISOTOPES</u>	12
<u>1.8.1. Abondance isotopique</u>	12
<u>1.8.2. Masse atomique relative</u>	12
<u>1.9.SEPARATION DES ISOTOPES : SPECTROMETRE DE BAINBRIDGE</u>	13
<u>1.10. UNITES DE MESURE</u>	14
<u>CHAPITRE 02 : MODELE ATOMIQUE DE BOHR</u>	16
<u>2.1. RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE ET ENERGIE</u>	16
<u>2.2. EFFET PHOTOELECTRIQUE</u>	17
<u>2.3. SPECTRES ATOMIQUES</u>	18
<u>2.4. MODELE DE RUTHERFORD</u>	20
<u>2.5. MODELE DE BOHR</u>	21
<u>2.5.1. Description (postulats de Bohr)</u>	21
<u>2.5.2. Aspect quantitatif de l'atome de Bohr</u>	21
<u>2.5.3. Cas de l'atome d'hydrogène ($Z=1$)</u>	22
<u>2.5.4. Généralisation aux ions hydrogénoïdes ($Z>1$)</u>	24
<u>2.5.5. Spectre d'émission d'hydrogène :</u>	28
<u>2.5.6. Longueur d'onde de la première, 2^e, 3^e raie et de la raie limite :</u>	30
<u>2.5.7. Energie d'absorption ou d'émission</u>	31
<u>2.5.8. Energie d'ionisation (raie limite de Lyman)</u>	31
<u>2.5.9. Quantification de l'énergie</u>	31

2.6.	<u>LACUNES DU MODELE DE BOHR</u>	32
------	----------------------------------	----

	<u>CHAPITRE 03 : MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME</u>	16
3.1.	<u>INTRODUCTION</u>	34
3.2.	<u>NOTION DE LA MECANIQUE QUANTIQUE (ONDULATOIRE)</u>	34
3.2.1.	<u>Dualité onde - corpuscule : Postulat de De Broglie 1924</u>	34
3.2.2.	<u>Principe d'incertitude d'Heisenberg 1927</u>	35
3.3.	<u>NOMBRES QUANTIQUES</u>	37
3.3.1.	<u>Equation de Schrödinger</u>	37
3.3.2.	<u>Probabilité de présence</u>	37
3.3.3.	<u>Résolution de l'équation de Schrödinger : (Nombres quantiques)</u>	38
3.4.	<u>ORDRE DE REMPLISSAGE DES ORBITALES ATOMIQUE</u>	42

	<u>CHAPITRE 04 : CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS CHIMIQUES</u>	47
4.1.	<u>STRUCTURE DU TABLEAU PERIODIQUE</u>	47
4.1.1.	<u>Organisation des éléments</u>	52
4.2.	<u>APPROXIMATION DE SLATER</u>	57
4.2.1.	<u>Energie d'ionisation :</u>	57
4.2.2.	<u>Approximation de Slater : énergie d'une espèce polyélectronique :</u>	<u>57</u>

	<u>CHAPITRE 05 : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE LA MOLECULE-LIAISON CHIMIQUES</u>	75
5.1.	<u>La théorie de Lewis - Kossel - Langmuir</u>	75
5.1.1.	<u>Diagramme de Lewis, règle de l'octet, les ions les plus stables des éléments</u>	75
5.1.2.	<u>La liaison chimique</u>	75
5.1.3.	<u>Établissement de la formule de Lewis d'une molécule</u>	76
5.1.4.	<u>Limites du modèle de l'octet</u>	78
5.2.	<u>Géométrie des espèces polyatomiques : Modèle V.S.E.P.R.</u>	80
5.2.1.	<u>Principe</u>	80
5.2.2.	<u>Formulation V.S.E.P.R</u>	80
5.2.3.	<u>Les angles de liaison</u>	80
5.3.	<u>Théorie de l'hybridation</u>	83
5.3.1.	<u>Introduction</u>	83
5.3.2.	<u>Hybridation sp^3</u>	83
5.3.3.	<u>Hybridation sp^2</u>	84
5.3.4.	<u>Hybridation sp</u>	85
5.4.	<u>THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES : Méthode C.L.O.A (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques)</u>	87
5.4.1.	<u>Introduction</u>	87
5.4.2.	<u>LIAISON σ (SIGMA) ET π (PI)</u>	87

5.4.3.	<u>DIAGRAMME ENERGETIQUE ET STRUCTURE ELECTRONIQUE MOLECULAIRE DES ESPECES CHIMIQUES SUIVANTES : H_2^+, H_2, He_2^+, He_2.</u>	88
5.4.4.	<u>DIAGRAMME ENERGETIQUE SANS INTERACTION s-p</u>	88
5.4.5.	<u>DIAGRAMME ENERGETIQUE AVEC INTERACTION s-p</u>	89
5.4.6.	<u>DIAGRAMME ENERGETIQUE DES MOLECULES HETERONUCLEAIRES</u>	90
	<i>Bibliographie</i>	93

I. INTRODUCTION

On sait que la matière qui nous entoure possède divers niveaux d'organisation. Les substances les plus simples dont il a été question jusqu'à maintenant sont les éléments. Comme nous l'étudierons dans les prochains chapitres, les éléments ont également une structure : ils sont formés d'atomes, eux-mêmes composés de noyaux et d'électrons. Même le noyau a une structure : il est formé de protons et de neutrons, lesquels peuvent être scindés en particules encore plus élémentaires, les quarks. Pour le moment, cependant, il n'est pas utile de s'arrêter à tous ces détails.

II. CLASSIFICATION DE LA MATIERE

La figure ci-dessous résume ce qu'on sait à propos de l'organisation de la matière.

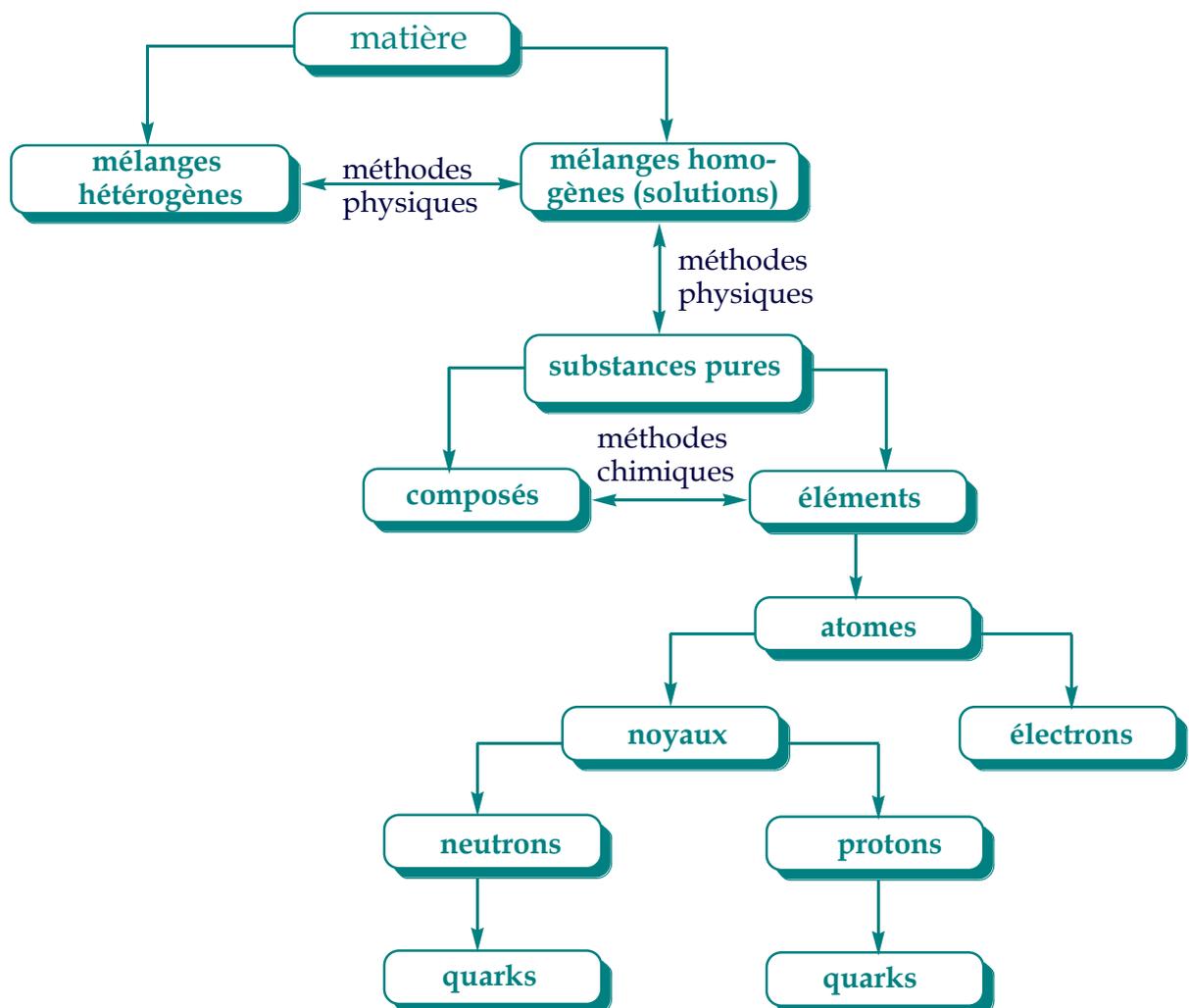


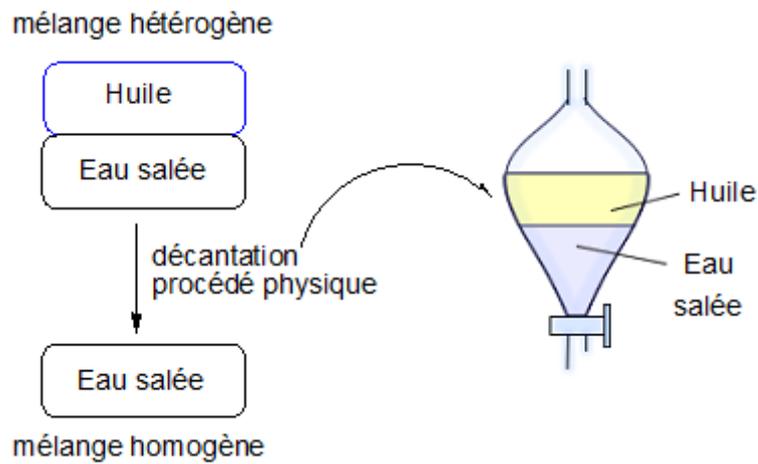
Figure 1 : Organisation de la matière

La matière se présente généralement sous la forme d'un mélange *hétérogène*.

Un mélange hétérogène est constitué de différentes parties que l'on peut facilement distinguer et dont les proportions relatives peuvent librement varier.

Exemple : mélange d'eau salée et d'huile

On sépare facilement, par différence de densités, les deux phases du mélange (décantation).

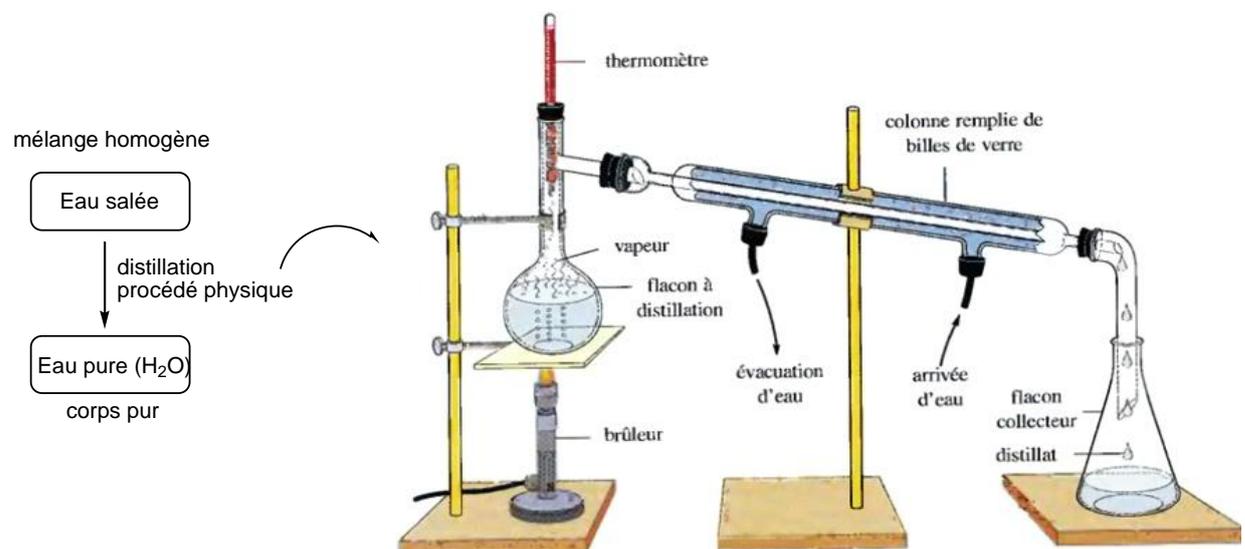


L'eau salée constitue un mélange *homogène*, car :

Les propriétés physicochimiques sont les mêmes en tout point de la substance

Par distillation, procédé physique, on sépare le sel (NaCl), et l'eau pure (H₂O).

L'eau est un *corps pur*.



L'eau n'est pas un mélange homogène car :

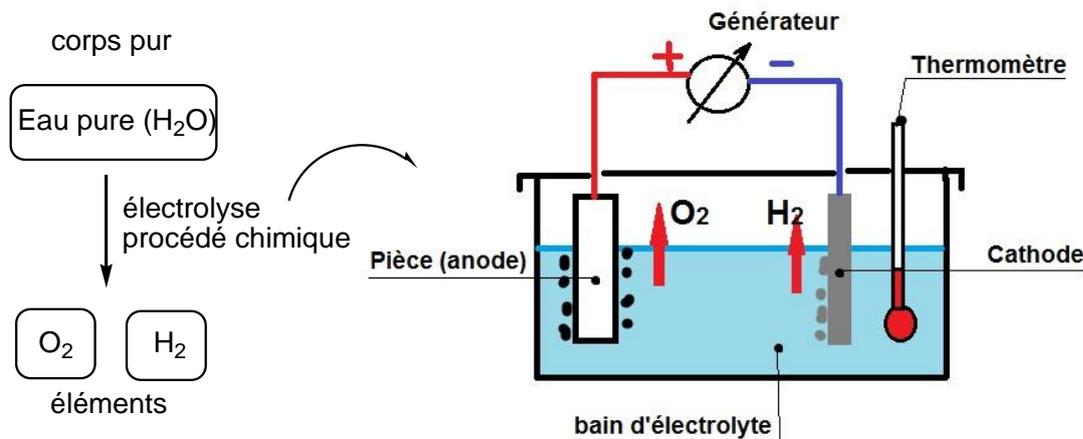
Les quantités respectives d'oxygène et d'hydrogène ne peuvent varier librement

Pour 2g d'hydrogène, on ajoute 16g d'oxygène, contrairement à un mélange des deux gaz qui serait un mélange homogène.

Par électrolyse, processus chimique, on peut séparer l'oxygène et l'hydrogène, qui sont des *éléments* constitutifs de l'eau.

Ce processus (chimique) entraîne une **modification chimique**, étant donné que les molécules d'eau ont disparu ; à leur place, on trouve les éléments hydrogène et oxygène.

On appelle **modification chimique** celle au cours de laquelle une substance donnée devient une nouvelle substance ou plusieurs substances ayant des propriétés différentes et une composition différente.



L'oxygène obtenu résiste alors à tout essai de fractionnement, aussi bien physique que chimique : c'est un **élément**.

On ne peut pas décomposer les éléments en substances plus simples par des procédés physiques ou chimiques.

III. CONSTITUANTS DE L'ATOME

Les **atomes** sont les premiers corpuscules différenciés de la matière. Ils sont constitués d'un **noyau** formé de **nucléons** (**protons** et **neutrons**), et d'un cortège électronique

formé d'**électrons**. Les principales caractéristiques de ces particules sont données dans le tableau suivant :

<i>Particule</i>	<i>Charge</i>	<i>Masse</i>
<i>Electron</i>	$- e = - 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
<i>Proton</i>	$+ e = + 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_p = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
<i>Neutron</i>	Nulle	$m_n = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

1.1 INTRODUCTION

Les atomes sont constitués d'un **noyau** formé de **nucléons** (**protons** et **neutrons**), et d'un cortège électronique formé d'**électrons** :

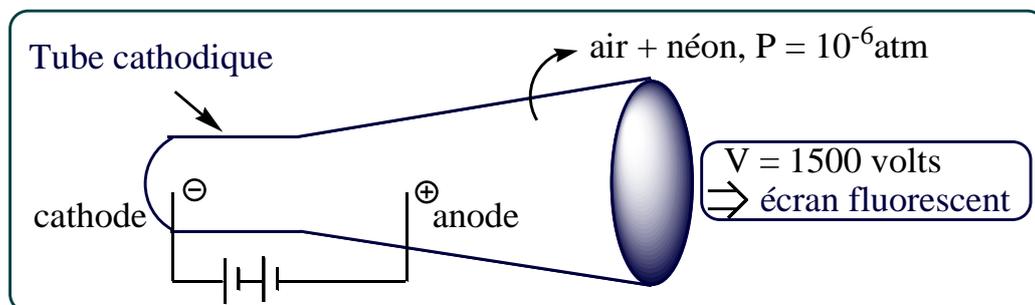
Particule Et symbole	Auteurs des premières mesures	Charge*	Masse*
Electron	J. J. Thomson (1897) R. A. Millikan (1909)	$-e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (Arrondie à $-1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)	$m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ (Arrondie à $9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
Proton	E. Rutherford (1911)	$+e = +1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (Arrondie à $+1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)	$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ (Arrondie à $1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$)
Neutron	J. Chadwick (1932)	Nulle	$m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ (Arrondie à $1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$)

* la charge élémentaire e , et les masse m_e , m_p , m_n sont des constantes fondamentales.

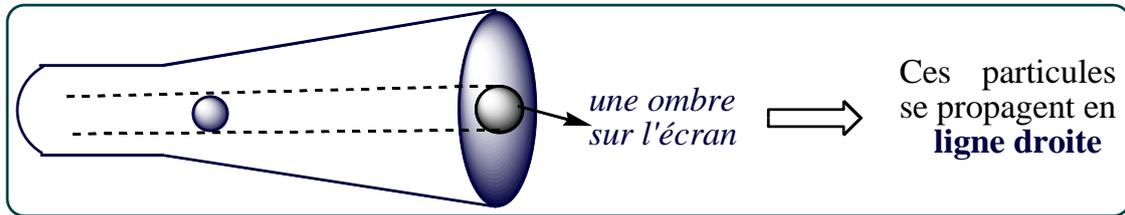
1.2. L'ELECTRON

1.2.1 Mise en évidence, Crooks 1879

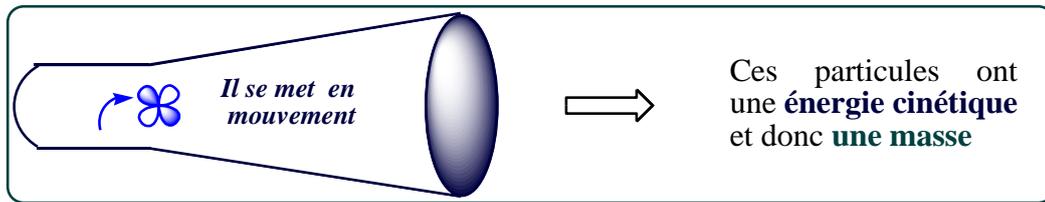
Un **tube de Crookes** est un des premiers tubes à décharge électriques expérimentaux, inventé par le physicien britannique William Crookes et autres entre les années 1869 et 1875 durant lesquelles les rayons cathodiques – les électrons – ont été découverts.



- Objet placé sur le trajet :



- Objet très léger sur le trajet :

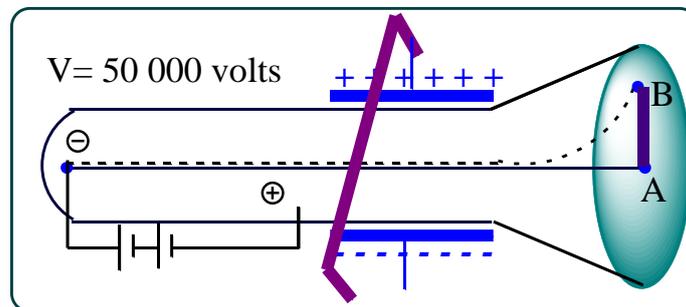


- Le rayonnement est dévié par un **champ magnétique** \Rightarrow Ces particules sont chargé électriquement [le signe de leur charge est négatif (d'après Crooks)], *ce sont les électrons arrachés à la cathode.*

1.2.2. Expérience de J.J. Thomson 1905 : détermination du rapport e/m

Sous l'effet d'une tension électrique très élevée (50 000 volts) appliquée entre les deux parties internes d'un tube à décharge, un faisceau est émis de la cathode, appelé **rayons cathodiques** et recueilli par l'anode.

Etude quantitative des rayons cathodique :

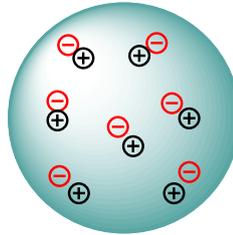


- Le rayonnement est dévié par un **champ magnétique**.
- Le rayonnement est dévié par un **champ électrique**.

Toujours vers la plaque positive du condensateur \Rightarrow la charge de ces particules est **négative**.

⇒ A partir de la mesure AB, il est possible de calculer le rapport e/m :

$$e/m = 1.759 \cdot 10^{11} \text{C/Kg}$$



Le modèle atomique de J.J. Thomson (plum-pudding)

1.2.3. Déviation de l'électron dans un champ électrique (détermination du rapport e/m)

$$F_e + e E \text{ et } E = U/d$$

$$\Sigma \vec{F} = m \vec{\gamma} \Rightarrow e E = m \gamma$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{e E}{m}$$

$$\vec{\gamma} = \vec{\gamma}_x + \vec{\gamma}_y$$

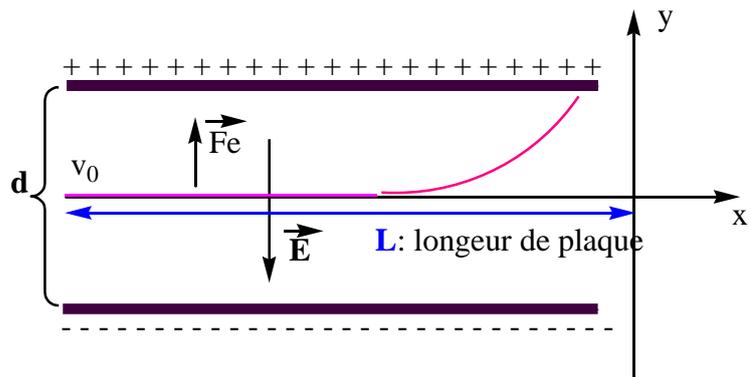
✓ $\gamma_x = 0$

(mouvement uniforme)

✓ selon y

(mouvement uniformément

varié) :



$$\gamma_y = \frac{e E}{m}$$

$$y = \frac{1}{2} \gamma_y t^2$$

l'axe ox: $x = v_0 t \Rightarrow t = \frac{x}{v_0}$

soit: $y = \frac{1}{2} \gamma_y t^2 = \frac{1}{2} \frac{e E}{m} \frac{x^2}{v_0^2}$ et $x = L$

$$y = \frac{1}{2} \frac{e E}{m} \frac{L^2}{v_0^2} \quad \dots (1)$$

- ✓ Si on combine deux champs (électrique et magnétique) égaux et opposés \Rightarrow le faisceau est droit :

$$|\vec{F}_e| = |\vec{F}_m| \Rightarrow eE = evB$$

$$\Rightarrow v = E/B \quad \dots (2)$$

(2) dans (1) :

$$y = \frac{e B^2 L^2}{2 m E}$$

$$\Rightarrow e/m = \frac{2Y E}{B^2 L^2}$$

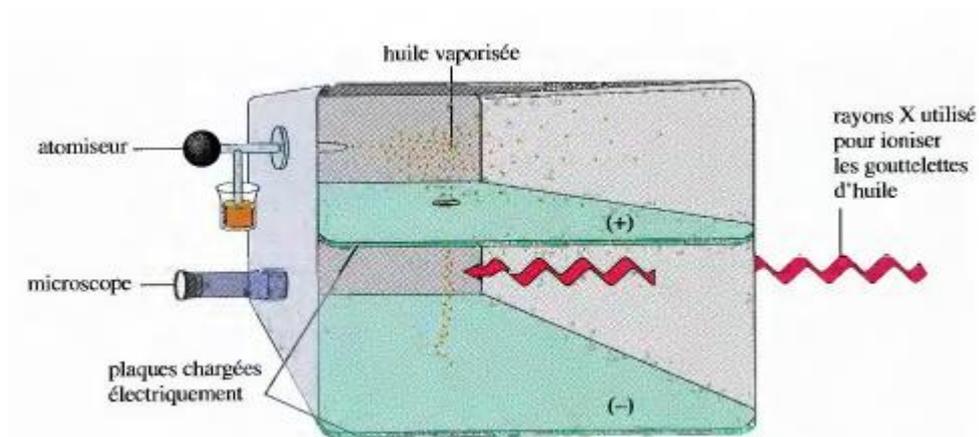
- ✓ Potentiel accélérateur V :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = e V$$

$$V = \frac{E_c}{e}$$

C'est le potentiel qu'il faut appliquer entre la cathode et l'anode pour conférer aux électrons cette énergie cinétique.

1.2.4. Expérience de Millikan 1909 : Charge de l'électron e



L'étude du mouvement des gouttelettes de charge (-) dans un champ électrique, comme le montre le schéma ci-dessus, permet de déduire la charge portée par chaque gouttelette.

$$|e| = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$$

On déduit la masse élémentaire : $m = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{Kg} = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{ u.m.a}$

1.2.5. Démonstration

a. En absence du champ électrique

$$P = mg = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g \quad (\rho: \text{masse volumique de l'huile})$$

$$P' = m'g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho' g \quad (\rho': \text{masse volumique de l'air})$$

$$F_s = 6\pi \eta r v \quad (\eta: \text{viscosité de l'air})$$

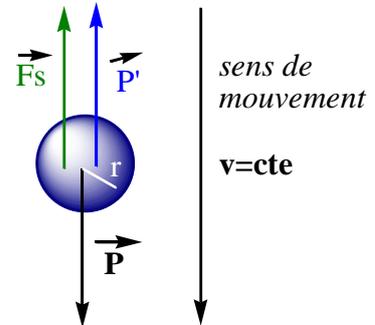
$$\sum \vec{F} = 0 \Rightarrow \vec{P} + \vec{P}' + \vec{F}_s = 0 \text{ Après projection :}$$

$$P - P' - F_s = 0 \Rightarrow \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho') g = 6\pi \eta r v$$

$$\Rightarrow r^2 = 9 \eta v / 2(\rho - \rho') g$$

Si on néglige la poussée d'Archimède :

$$r^2 = 9 \eta v / 2\rho g$$



b. En présence du champ électrique

$$\sum \vec{F} = 0 \Rightarrow \vec{P} + \vec{P}' + \vec{F}_s + \vec{F}_e = 0 \text{ Après projection :}$$

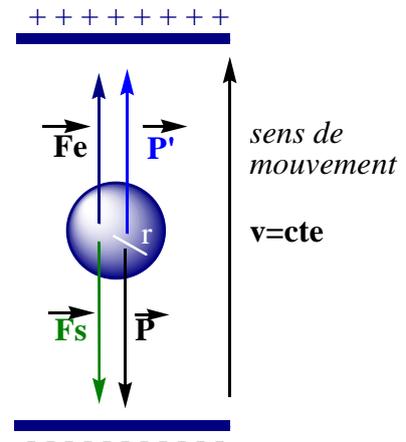
$$P - P' + F_s - F_e = 0$$

Quand $v = 0$ (gouttelette immobile) $F_e = P - P'$ ($F_s = 0$)

$$qE = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho') g$$

$$q = \frac{4}{3E} \pi r^3 (\rho - \rho') g$$

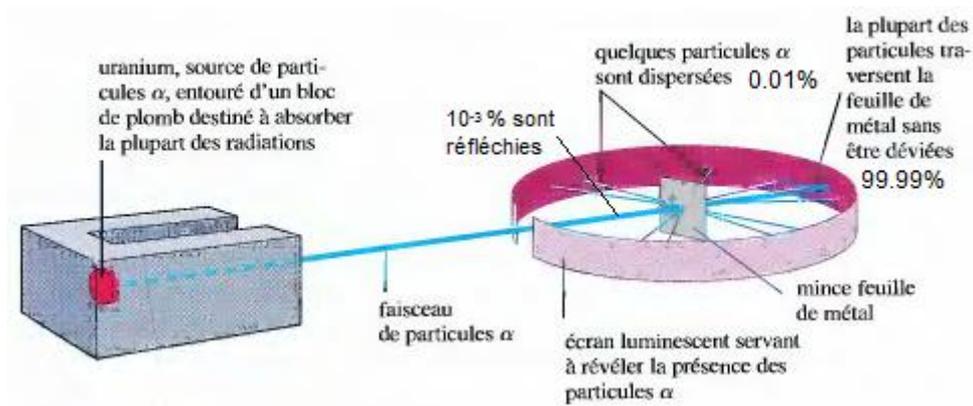
$q = n e$ avec n entier naturel = 1, 2, 3, ..



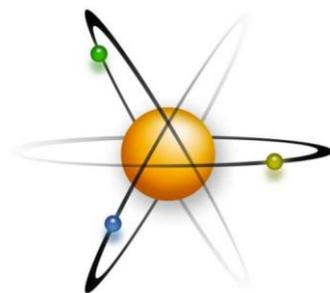
1.3. LE NOYAU

1.3.1. Mise en évidence : expérience d'E. Rutherford 1911

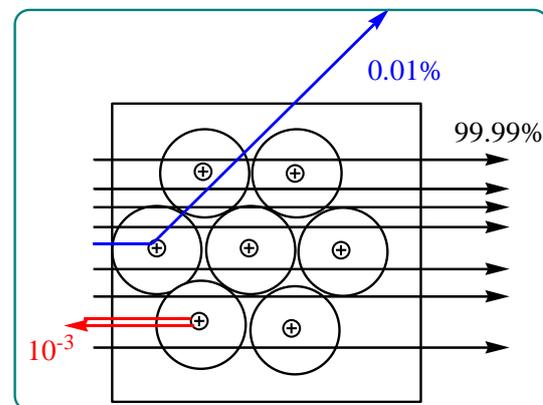
L'expérience consiste à bombarder une très mince feuille de métal (Or) par le rayonnement (particules α) constitué de noyaux d'Hélium (He^{2+}) :



- La quasi-totalité de l'atome est vide
- Les charges (+) et la masse de l'atome sont concentrées dans un petit volume « noyau » au centre de l'atome.



Modèle de Rutherford



1.4. LE PROTON : réaction nucléaire de Rutherford



Z est appelé **numéro atomique**, il désigne le nombre de protons (c'est aussi le nombre d'électrons pour un atome neutre).

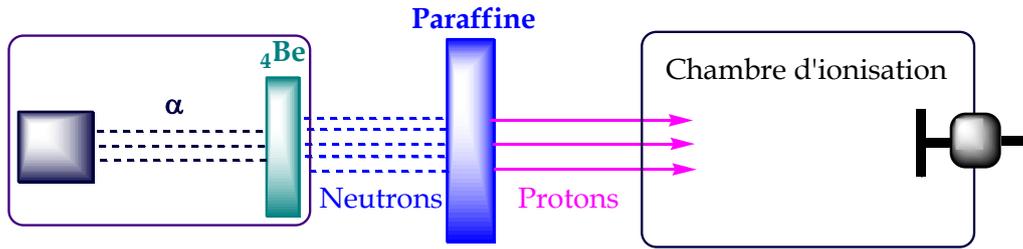
A est appelé **nombre de masse**, il désigne le nombre de nucléons (**protons + neutrons**). Si N représente le nombre de neutrons, on aura la relation : $A = Z + N$.

La réaction nucléaire de Rutherford :



α + Azote \rightarrow Proton + Oxygène + énergie

Masse m_p	$1.6724 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$
charge	$+e = +1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

1.5. LE NEUTRON : Expérience de J. Chadwick

Masse m_n	$1.674 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$
charge	nulle

1.6. LES CARACTERISTIQUES DE L'ATOME

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



Z est appelé *numéro atomique*, il désigne le nombre de protons (c'est aussi le nombre d'électrons pour un atome neutre).

A est appelé *nombre de masse*, il désigne le nombre de nucléons (protons + neutrons).

Si **N** représente le nombre de neutrons, on aura la relation : **A = Z + N**.

- Charge du noyau = $+Z e$
- Charge totale des électrons = $- Z e$
- Masse de l'atome :

$$\begin{aligned} m_{\text{atome}} &= Z m_p + N m_N + Z m_e \\ &= Z m_p + N m_N \text{ et } m_p \approx m_N \\ (Z + N) m_p &= 1.67 \cdot 10^{-27} A \end{aligned}$$

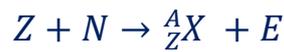
1.6.1. Unité de masse atomique u.m.a : une mole de carbone 12 pèse 12g. la masse d'un atome vaut 12 u.m.a, donc $12\text{g} = N \cdot 12 \text{ u.m.a}$

Ou encore :

$$1 \text{ u.m.a} = 1/N = 1.66 \cdot 10^{-24} \text{g} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{kg}$$

1.7. ENERGIE DE LIAISON ET ENERGIE DE COHESION DES NOYAUX

Le défaut de masse Δm correspond à une libération d'énergie (E) absorbée par les nucléons eux-mêmes, lors de la réaction de formation d'un noyau stable ${}^A_Z X$

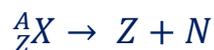


(E) est appelée **énergie de liaison**. Elle définit l'énergie libérée lors de la formation d'un noyau à partir de particules élémentaires : protons et neutrons. C'est une énergie négative.

$$E = \Delta m c^2 \text{ en (eV/mol)}$$

$$\Delta m = m_{\text{noyau}} - (m_p + m_n)$$

L'**énergie de cohésion** (E_{ch}) est l'énergie qu'il faudrait apporter au noyau ${}^A_Z X$ pour le dissocier en ses nucléons. C'est une énergie positive $E_{\text{ch}} = -E$:



Dans les réactions nucléaires, les énergies sont considérables et Δm devient mesurable.

1.8. LES ISOTOPES

Ce sont des atomes de même numéro atomique Z et de nombre de masse A différent.

Un élément peut avoir un ou plusieurs isotopes, Exemple :

Hydrogène	Deutérium	Tritium
${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H}$	${}^3_1\text{H}$

1.8.1. Abondance isotopique

On désigne par abondance isotopique le pourcentage en nombre d'atome de chacun des isotopes présents dans le mélange naturel. Exemple :

98.9%	1.1%
${}^{12}_6\text{C}$	${}^{13}_6\text{C}$

1.8.2. Masse atomique relative

Dans le cas général, un élément possède un ou plusieurs isotopes ; donc la masse atomique sera la somme des proportions relatives à chaque isotope/

$$m = \sum m_i x_i \text{ en u.m.a avec } x_i = \%/100$$

De même la masse molaire sera :

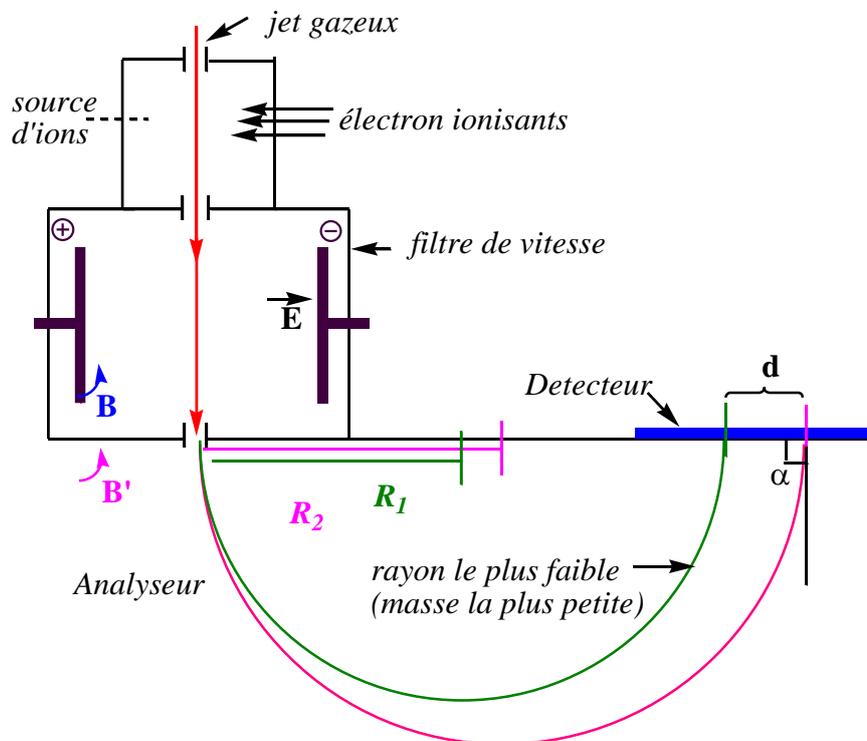
$$M = \sum M_i x_i \text{ en g/mol}$$

Exemple :

$$M_C = 09889 \cdot 12 + 0.011 \cdot 13 = 12.02 \text{ g/mol}$$

Il n'est pas possible de les séparer par des réactions chimiques, par contre cela peut être réalisé en utilisant des techniques physiques notamment la spectroscopie de masse.

1.9. SEPARATION DES ISOTOPES : SPECTROMETRE DE BAINBRIDGE



- Filtre de vitesse :

$$\vec{F}_e = q\vec{E} \text{ Force électrique}$$

$$\vec{F}_m = qv\vec{B} \text{ Force magnétique}$$

\vec{B} et \vec{E} Désignent respectivement le champ magnétique et électrique.

$$|\vec{F}_e| = |\vec{F}_m| \Rightarrow qE = qvB$$

$$\Rightarrow v = E/B$$

Les ions qui sortent ont la même vitesse « monocinétique »

- Déviaton d'une particule chargée (q) dans un champ magnétique

$$\sum F = m\gamma \Rightarrow qvB' \sin\alpha = m\gamma \text{ et } \gamma = v^2/R \Rightarrow qvB' = m v^2/R$$

$$\Rightarrow R = mv/qB'$$

- Séparation des isotopes :

$$d = 2R_2 - 2R_1$$

$$R_2 = m_2v/eB' \text{ Et } R_1 = m_1v/eB'$$

Exemple :

^{16}O isotope connu (R_2, m_2), ^xO isotope inconnu (rayon le plus faible R_1), $v = 200 \cdot 10^3 \text{ m/s}$, $B' = 0.3 \text{ tesla}$, $d = 1.38 \text{ cm} = 0.0138 \text{ m}$, $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (chaque isotope porte une charge élémentaire).

$$d = 2R_2 - 2R_1$$

$$R_2 = m_2v/eB' \text{ Et } R_1 = m_1v/eB'$$

$$(m_2 - m_1) = \frac{d e B'}{2v}$$

A.N :

$$(m_2 - m_1) = \frac{0.0138 * 1.6 * 10^{-19} * 0.3}{2 * 200 * 10^3 * 1.6 \cdot 10^{-27}} \approx 1$$

$$m_1 = 15 \text{ u.m.a}$$

$$1 \text{ u.m.a} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

1.10. UNITES DE MESURE

Unités de base de SI		
grandeur	Unité de mesure	symbole
Masse	kilogramme	kg
Longueur	mètre	m
Temps	seconde	s
Température thermodynamique	kelvin	K
Intensité de courant électrique	ampère	A

Quantité de matière	mole	mol
Intensité lumineuse	candela	cd

<i>Liste des préfixes les plus utilisés dans le SI</i>			
<i>Préfixe</i>	<i>Symbole</i>	<i>Valeur numérique</i>	<i>Notation exponentielle</i>
méga	M	1 000 000	10^6
kilo	k	1 000	10^3
hecto	h	100	10^2
déca	da	10	10^1
déci	d	0.1	10^{-1}
centi	c	0.01	10^{-2}
milli	m	0.001	10^{-3}
micro	μ	0.000 001	10^{-6}
nano	n	0.000 000 001	10^{-9}
pico	p	0.000 000 000 001	10^{-12}

2.1. RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE ET ENERGIE

- La lumière est une onde électromagnétique qui caractérisée par sa **longueur d'onde** λ (en m) et par sa **fréquence** ν (en Hz) :

$$\lambda = c/\nu$$

$$\bar{\nu} = 1/\lambda : \text{nombre d'ondes}$$

$$T = 1/\nu : \text{période en s}$$

$$c = 3. 10^8 \text{ m/s} : \text{vitesse de la lumière}$$

Le spectre de l'ensemble des radiations peut se présenter de la façon suivante :

	10	91	400	780	7400	λ (nm)
R γ	RX	UV	Visible	IR	ondes radio	

- La lumière peut aussi être considérée comme étant constituée de "**grains**" de lumière, les **photons**, de masse et charge nulles et se déplaçant à la vitesse de la lumière, c . Chaque photon d'un rayonnement monochromatique de fréquence ν transporte un **quantum (grain)** d'énergie :

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

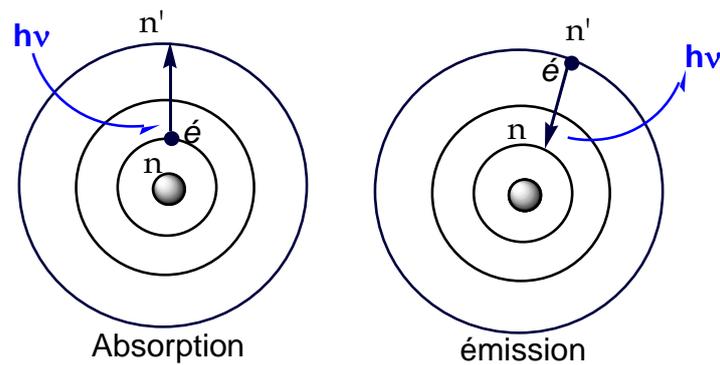
Avec h : la constante de Planck, $h = 6.623 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

C'est la théorie des quanta

- La lumière étant à la fois un phénomène ondulatoire et un phénomène corpusculaire, on parle de :

Dualité onde-corpuscule

- L'échange d'énergie avec la matière se fait par **absorption** ou **émission** :

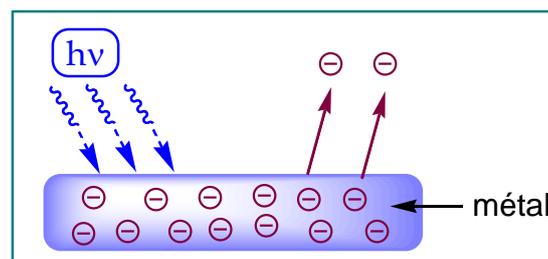


Absorption : Lorsqu'un électron passe d'un niveau n (orbite de rayon r_n) à un niveau n' ($n' > n$) supérieur (orbite de rayon $r_{n'}$), il absorbe une radiation de fréquence $\nu_{n-n'}$.

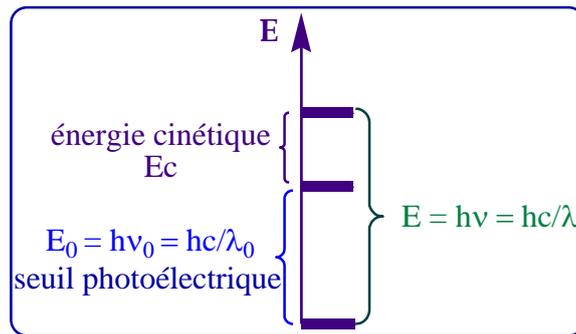
Emission : Lorsqu'un électron passe d'un niveau n' à un niveau n ($n' > n$), il émet une radiation de fréquence $\nu_{n'-n}$.

2.2. EFFET PHOTOELECTRIQUE

L'effet photoélectrique est l'émission de l'électron par un métal lorsqu'il est éclairé par une lumière convenable. Il correspond à l'interaction (choc) entre un photon incident et un électron du métal avec transfert de l'énergie du photon à l'électron extrait :



L'effet photoélectrique ne se produit que si l'énergie de photon incident $E = h\nu = hc/\lambda$ est supérieure à l'énergie d'extraction (seuil photo électrique $E_0 = h\nu_0 = hc/\lambda_0$) qui ne dépend que de la nature du métal :



- Si $E < E_0 \Rightarrow \nu < \nu_0 \Rightarrow \lambda > \lambda_0 \Rightarrow$ l'électron n'est pas éjecté du métal (il n'y a pas effet photoélectrique).
- Si :

$$E > E_0 \Rightarrow \nu > \nu_0 \Rightarrow \lambda < \lambda_0 \Rightarrow \text{Il y a effet photoélectrique}$$

L'électron sort du métal avec une vitesse (v_{max}).

$$E_c = E - E_0 = h(\nu - \nu_0) = hc \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right) = \frac{1}{2} m v_{max}^2$$

- Potentiel d'arrêt de la cellule photoémissive : c'est tension qu'il faut appliquer aux bornes de l'anode et la cathode pour arrêter le courant photoélectrique, c'est une tension négative.

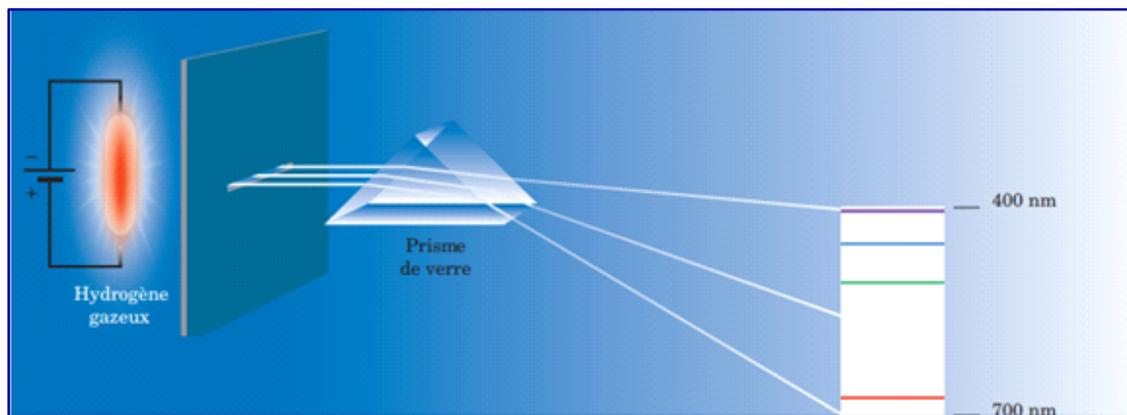
$$U_0 \geq \frac{E_c}{e} \text{ en } V$$

- L'impulsion (quantité de mouvement) du photon est égale à

$$p = h\nu/c$$

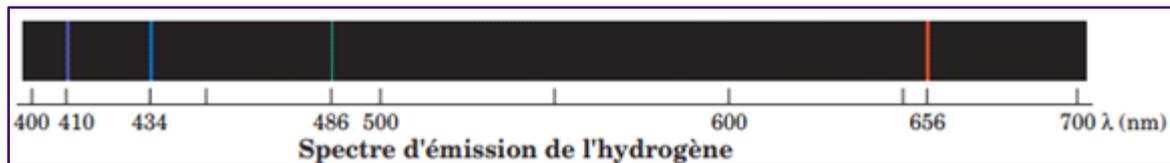
2.3. SPECTRES ATOMIQUES

Grace au spectroscopie à prisme, tous les éléments chimiques ont fourni leur identité sous forme de **raies caractéristiques**

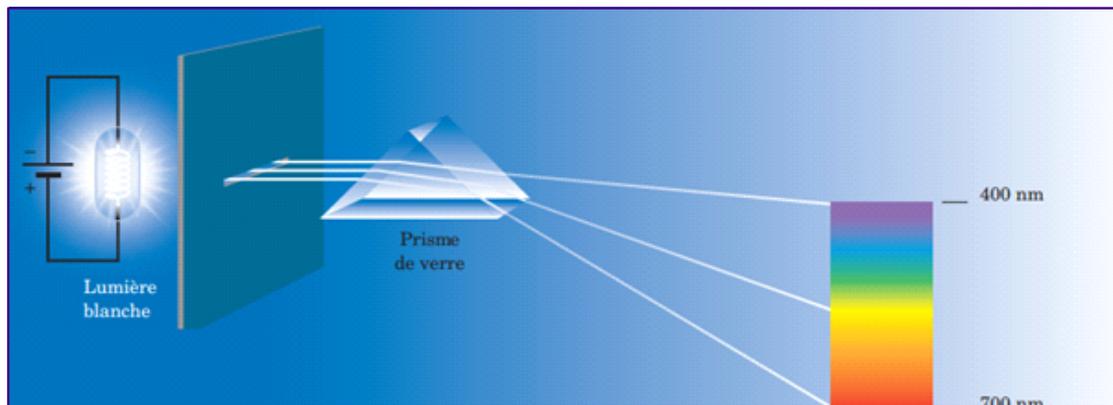


Spectre de raies de l'Hydrogène (discontinu)

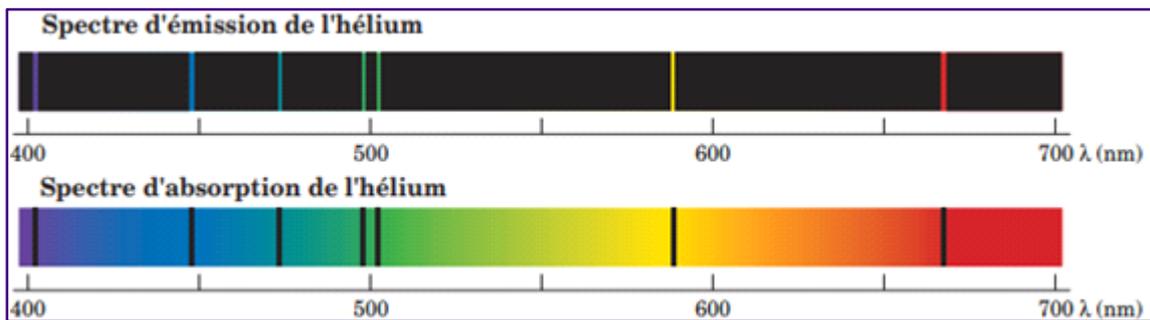
Le spectre de raie de l'atome d'hydrogène présente quatre raies principales dans le domaine visible (ont été découvert et mesuré par **A. Angström** 1862) :



Un **spectre d'émission** peut être soit **continu** (présence de toutes les longueurs d'ondes, comme la lumière du soleil), soit **discontinu** (présence de quelques longueurs d'ondes, comme le spectre d'un élément par exemple).



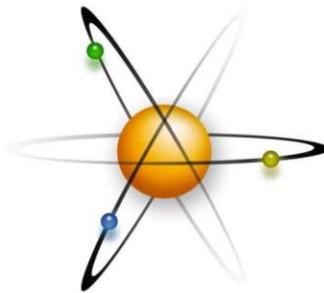
Spectre continu



Spectres discontinus

2.4. MODELE DE RUTHERFORD

Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons.

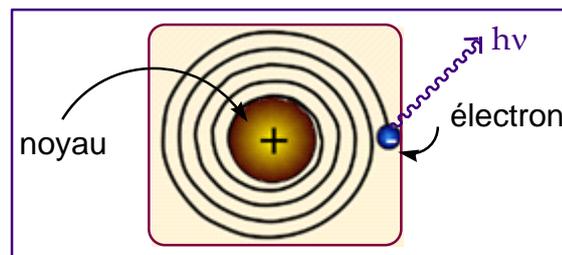


La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions \vec{F}_a par les forces centrifuges \vec{F}_c dues à la rotation des électrons autour du noyau.

L'avantage de ce modèle c'est qu'il ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique.

En revanche, il présente des inconvénients :

- En tournant, l'électron devrait perdre de l'énergie par rayonnement et finir par s'écraser sur le noyau, or le système est stable.



- L'énergie lumineuse émise varie de façon continue.

Ces deux conclusions sont en contradiction avec l'expérience

2.5. MODELE DE BOHR2.5.1. Description (postulats de Bohr)

Pour lever les contradictions précédentes, Bohr propose quatre hypothèses :

(1) Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse m se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon r .

(2) L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie ; on les appelle "**orbites stationnaires**".

(3) Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe de l'énergie :

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

(4) Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (**quantification du moment cinétique**) :

$$mvr = n \cdot h/2\pi$$

Avec : h : constante de Planck et n : entier naturel.

2.5.2. Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

Le système est stable par les deux forces \vec{F}_a et \vec{F}_c :

$$\text{Force d'attraction : } |\vec{F}_a| = Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 r^2 = KZe^2 / r^2$$

$$\text{Force centrifuge : } |\vec{F}_c| = mv^2 / r$$

Le système est en équilibre si : $|\vec{F}_a| = |\vec{F}_c|$

$$KZe^2 / r^2 = mv^2 / r$$

$$\text{C-à-d : } KZe^2 / r = mv^2 \quad (1)$$

Rayon de l'orbite :

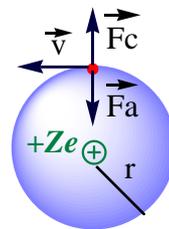
On sait que : $mvr = n \cdot h/2\pi$

hypothèse de Bohr

$$\text{Donc : } mv^2 = n^2 h^2 / 4\pi^2 m r^2 \quad (2)$$

(1) et (3) donnent :

$$KZe^2 / r = n^2 h^2 / 4\pi^2 m r^2$$



$$r_n = \frac{n^2}{Z} \left(\frac{h^2}{Ke^2 4\pi^2 m} \right) \quad (3)$$

C'est le rayon de l'orbite où circule l'électron ; **il est quantifié.**

$$\text{avec: } \frac{h^2}{Ke^2 4\pi^2 m} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA}$$

Energie totale du système :

$$E_T = E_C + E_P$$

E_P : énergie potentielle, elle est due à l'attraction du noyau :

$$E_P = -KZe^2/r$$

E_C : énergie cinétique :

$$E_C = mv^2/2 \quad \text{et} \quad KZe^2/r = mv^2 \quad (\dots \text{ de (1)})$$

$$\Rightarrow E_C = KZe^2/2r$$

$$E_T = E_C + E_P = KZe^2/2r + -2KZe^2/2r$$

Donc :

$$E_T = -KZe^2/2r \quad (4)$$

Si on remplace (3) dans (4), on obtient :

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{2\pi^2 K^2 m e^4}{h^2} \right)$$

L'énergie totale d'un électron est donc **discrète** ou **quantifiée.**

$$\text{avec: } \frac{2\pi^2 K^2 m e^4}{h^2} = 21,78 \cdot 10^{-19} \text{ j} = 13,6 \text{ eV}$$

2.5.3. Cas de l'atome d'hydrogène (Z=1)

Pour $n=1$ (état fondamental), l'électron occupe l'orbite de rayon r_1 et d'énergie E_1 :

$$\begin{array}{ll} r_1(H) = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA} & (1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}) \\ E_1(H) = -21,78 \cdot 10^{-19} \text{ j} = -13,6 \text{ eV} & (1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ j}) \end{array}$$

Pour $n = 2$ (Premier état excité) :

$$r_2(H) = 4r_1(H) = 2,116 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad E_2(H) = E_1(H)/4 = -3,4 \text{ eV}$$

Pour $n = 3$ (Deuxième état excité) :

$$r_3(H) = 9r_1(H) = 4,761 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad E_3(H) = E_1(H)/9 = -1,51 \text{ eV}$$

Pour $n = 4$ (Troisième état excité) :

$$r_4(H) = 16r_1(H) = 8,464 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad E_4(H) = E_1(H)/16 = -0,85 \text{ eV}$$

Pour $n = 5$ (Quatrième état excité) :

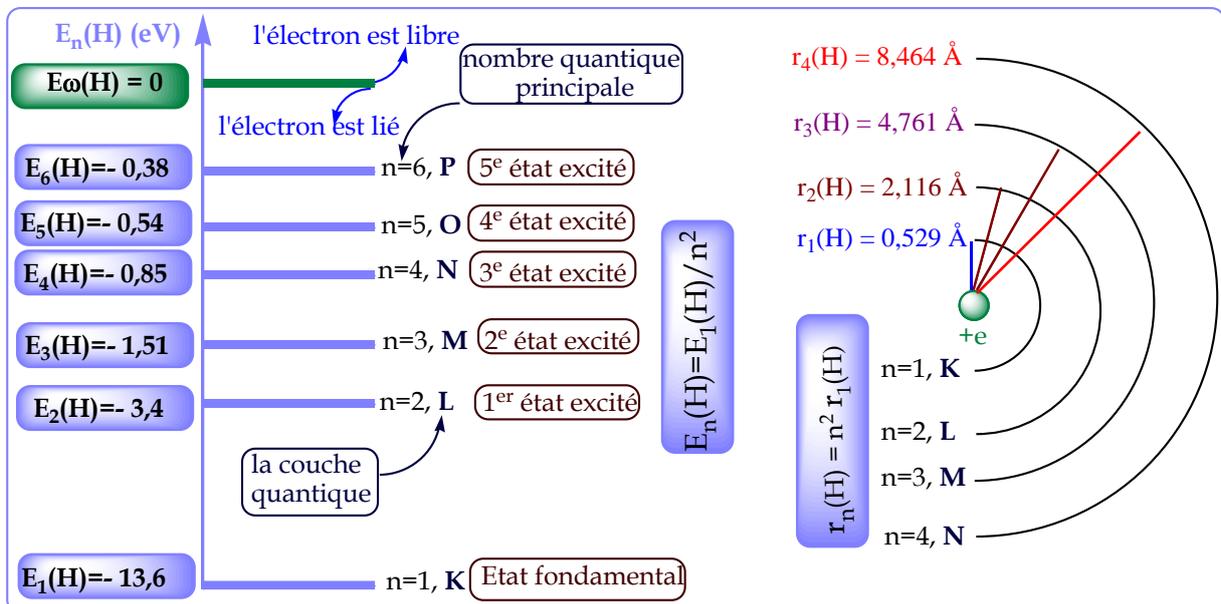
$$r_5(H) = 25r_1(H) = 13,225 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad E_5(H) = E_1(H)/25 = -0,54 \text{ eV}$$

Pour $n = 6$ (Cinquième état excité) :

$$r_6(H) = 36r_1(H) = 19,44 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad E_6(H) = E_1(H)/36 = -0,38 \text{ eV}$$

Pour $n = \infty$ (l'infinie) :

$E_\infty(H) = E_1(H)/\infty = 0 \text{ eV}$ (en dessus de cette valeur l'électron est libre, par contre en dessous l'électron est lié (dans des états excités)).



En général :

$$r_n(H) = n^2 r_1(H)$$

$$E_n(H) = E_1(H)/n^2 = -13,6/n^2 \text{ (eV)}$$

2.5.4. Généralisation aux ions hydrogénoïdes ($Z > 1$)

Ce sont des ions qui ne possèdent qu'un seul électron : ${}_Z\text{He}^+$, ${}_3\text{Li}^{2+}$, ${}_4\text{Be}^{3+}$, ${}_5\text{B}^{4+}$...

En général : ${}_Z\text{X}^{(Z-1)+}$

On sait que :

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{2\pi^2 K^2 m e^4}{h^2} \right) = -\frac{Z^2}{n^2} * 13,6 \text{ eV}$$

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \left(\frac{h^2}{K e^2 4\pi^2 m} \right) = \frac{n^2}{Z} * 0,529 \text{ \AA}$$

En général :

$$r_n({}_Z\text{X}^{(Z-1)+}) = \frac{n^2}{Z} r_1(\text{H})$$

$$E_n({}_Z\text{X}^{(Z-1)+}) = \frac{Z^2}{n^2} E_1(\text{H})$$

Exemple 01 : ${}_2\text{He}^+$ ($Z = 2$) :

$$E_n(\text{He}^+) = E_1(\text{H}) * \frac{4}{n^2} = -13,6 * \frac{4}{n^2} = -\frac{54,4}{n^2} \text{ eV}$$

$$r_n(\text{He}^+) = r_1(\text{H}) * \frac{n^2}{2} = n^2 * \frac{0,529}{2} \text{ \AA}$$

$$E_1(\text{He}^+) = -\frac{54,4}{1} = -54,4 \text{ eV} \quad r_1(\text{He}^+) = 0,2645 \text{ \AA}$$

$$E_2(\text{He}^+) = -\frac{54,4}{4} = -13,6 \text{ eV} \quad r_2(\text{He}^+) = 1,058 \text{ \AA}$$

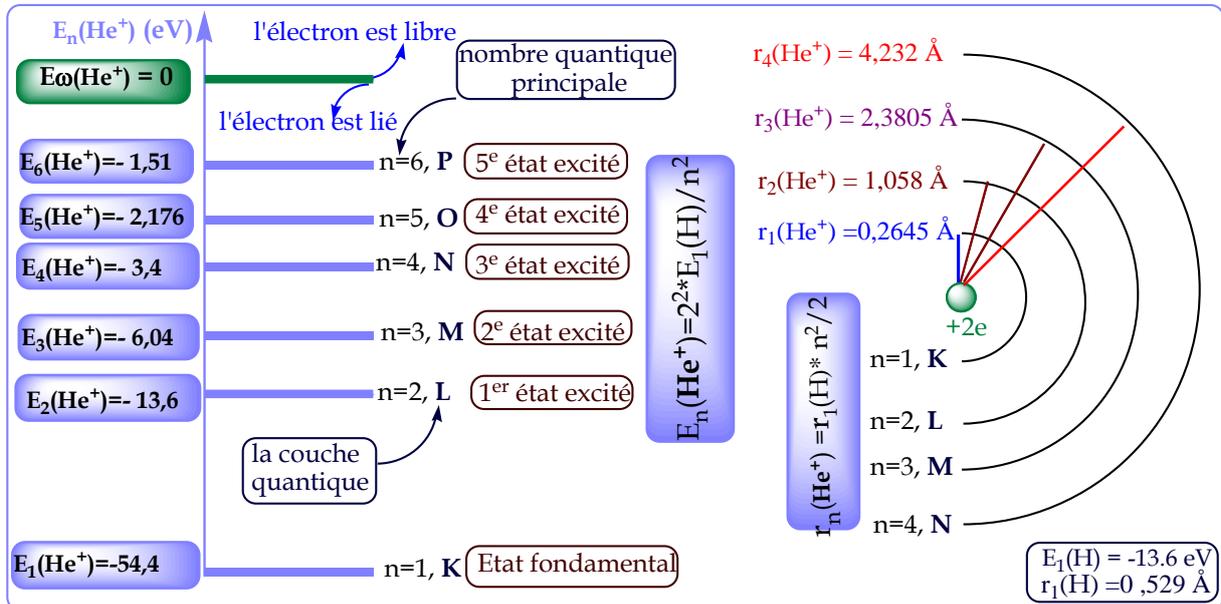
$$E_3(\text{He}^+) = -\frac{54,4}{9} = -6,04 \text{ eV} \quad r_3(\text{He}^+) = 2,3805 \text{ \AA}$$

$$E_4(\text{He}^+) = -\frac{54,4}{16} = -3,4 \text{ eV} \quad r_4(\text{He}^+) = 4,232 \text{ \AA}$$

$$E_5(\text{He}^+) = -\frac{54,4}{25} = -2,176 \text{ eV} \quad r_5(\text{He}^+) = 6,6125 \text{ \AA}$$

$$E_6(He^+) = -\frac{54,4}{36} = -1,51 \text{ eV}$$

$$r_6(He^+) = 9,522 \text{ \AA}$$



Exemple 02 : ${}_3Li^{2+}$ ($Z = 3$) :

$$E_n(Li^{2+}) = E_1(H) * \frac{9}{n^2} = -13,6 * \frac{9}{n^2} = -\frac{122,4}{n^2} \text{ eV}$$

$$r_n(Li^{2+}) = r_1(H) * \frac{n^2}{3} = n^2 * \frac{0,529}{3} \text{ \AA}$$

$$E_1(Li^{2+}) = -\frac{122,4}{1} = -122,4 \text{ eV} \quad r_1(Li^{2+}) = 0,176 \text{ \AA}$$

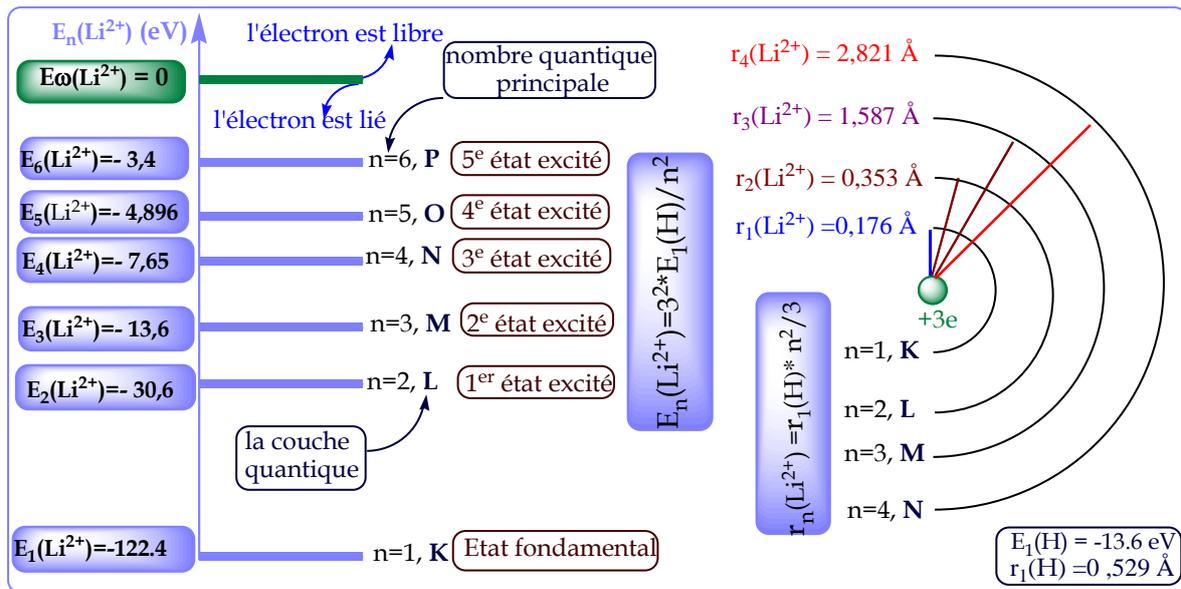
$$E_2(Li^{2+}) = -\frac{122,4}{4} = -30,6 \text{ eV} \quad r_2(Li^{2+}) = 0,353 \text{ \AA}$$

$$E_3(Li^{2+}) = -\frac{122,4}{9} = -13,6 \text{ eV} \quad r_3(Li^{2+}) = 1,587 \text{ \AA}$$

$$E_4(Li^{2+}) = -\frac{122,4}{16} = -7,65 \text{ eV} \quad r_4(Li^{2+}) = 2,821 \text{ \AA}$$

$$E_5(Li^{2+}) = -\frac{122,4}{25} = -4,896 \text{ eV} \quad r_5(Li^{2+}) = 4,408 \text{ \AA}$$

$$E_6(Li^{2+}) = -\frac{122,4}{36} = -3,4 \text{ eV} \quad r_6(Li^{2+}) = 6,348 \text{ \AA}$$



Exemple 03 : ${}^4\text{Be}^{3+}$ ($Z = 4$) :

$$E_n(\text{Be}^{3+}) = E_1(\text{H}) \cdot \frac{16}{n^2} = -13,6 \cdot \frac{16}{n^2} = -\frac{217,6}{n^2} \text{ eV}$$

$$r_n(\text{Be}^{3+}) = r_1(\text{H}) \cdot \frac{n^2}{4} = n^2 \cdot \frac{0,529}{4} \text{ \AA}$$

$$E_1(\text{Be}^{3+}) = -\frac{217,6}{1} = -217,6 \text{ eV} \quad r_1(\text{Be}^{3+}) = 0,13225 \text{ \AA}$$

$$E_2(\text{Be}^{3+}) = -\frac{217,6}{4} = -54,4 \text{ eV} \quad r_2(\text{Be}^{3+}) = 0,529 \text{ \AA}$$

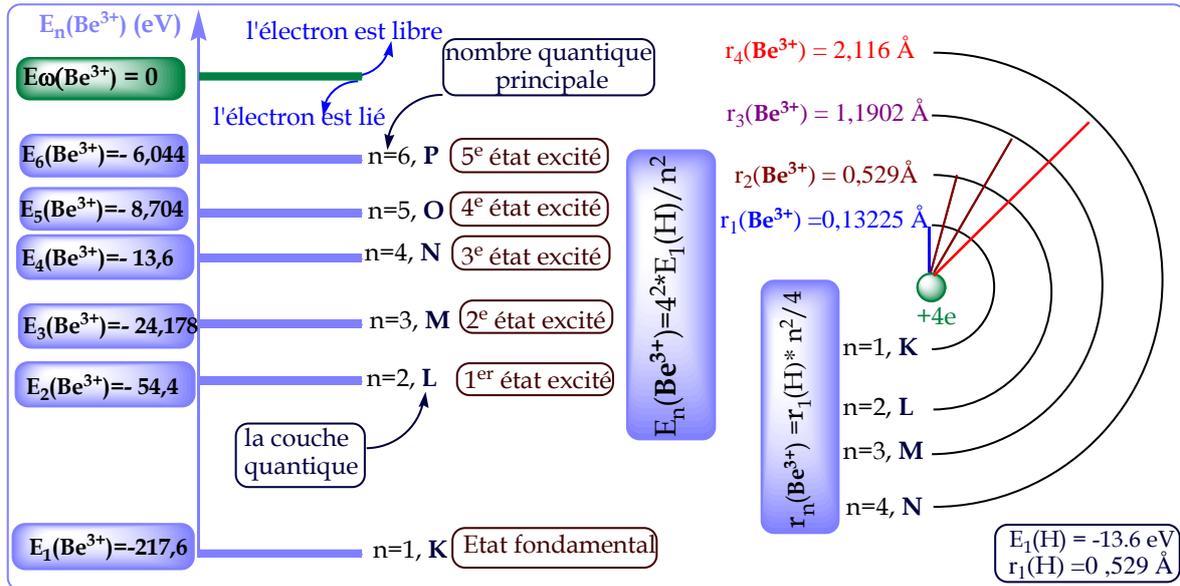
$$E_3(\text{Be}^{3+}) = -\frac{217,6}{9} = -24,178 \text{ eV} \quad r_3(\text{Be}^{3+}) = 1,19025 \text{ \AA}$$

$$E_4(\text{Be}^{3+}) = -\frac{217,6}{16} = -13,6 \text{ eV} \quad r_4(\text{Be}^{3+}) = 2,116 \text{ \AA}$$

$$E_5(\text{Be}^{3+}) = -\frac{217,6}{25} = -8,704 \text{ eV} \quad r_5(\text{Be}^{3+}) = 3,306 \text{ \AA}$$

$$E_6(Be^{3+}) = -\frac{217,6}{36} = -6,044 \text{ eV}$$

$$r_6(Be^{3+}) = 4,761 \text{ \AA}$$



Exemple 04 : ${}_5B^{4+}$ ($Z = 5$) :

$$E_n(B^{4+}) = E_1(H) * \frac{25}{n^2} = -13,6 * \frac{25}{n^2} = -\frac{340}{n^2} \text{ eV}$$

$$r_n(B^{4+}) = r_1(H) * \frac{n^2}{5} = n^2 * \frac{0,529}{5} \text{ \AA}$$

$$E_1(B^{4+}) = -\frac{340}{1} = -340 \text{ eV} \quad r_1(B^{4+}) = 0,1058 \text{ \AA}$$

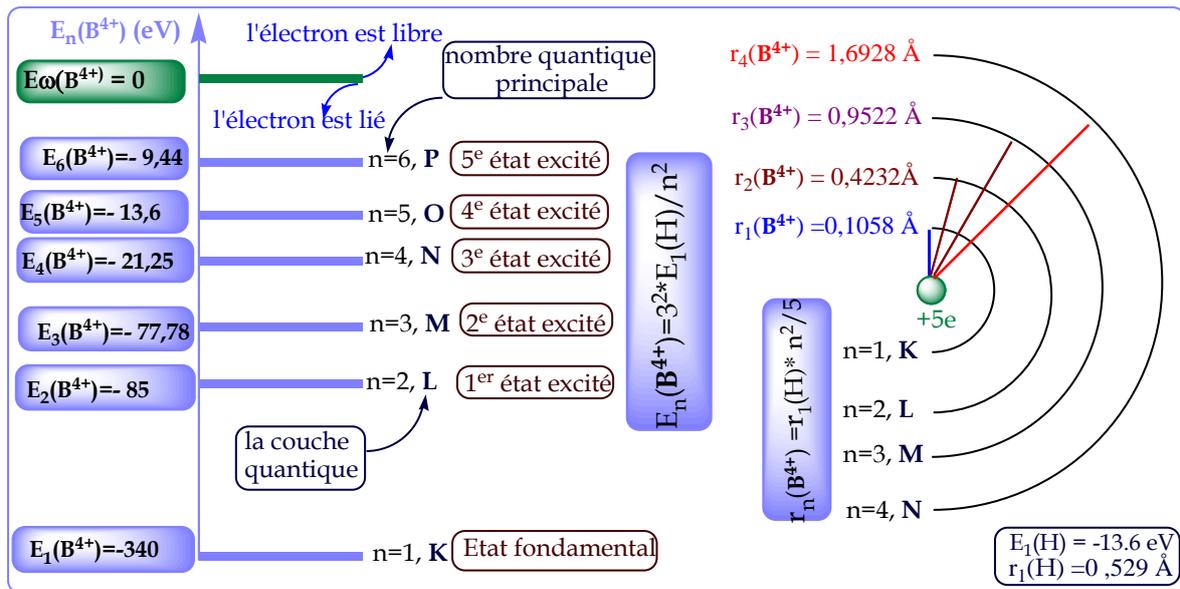
$$E_2(B^{4+}) = -\frac{340}{4} = -85 \text{ eV} \quad r_2(B^{4+}) = 0,4232 \text{ \AA}$$

$$E_3(B^{4+}) = -\frac{340}{9} = -77,78 \text{ eV} \quad r_3(B^{4+}) = 0,9522 \text{ \AA}$$

$$E_4(B^{4+}) = -\frac{340}{16} = -21,25 \text{ eV} \quad r_4(B^{4+}) = 1,6928 \text{ \AA}$$

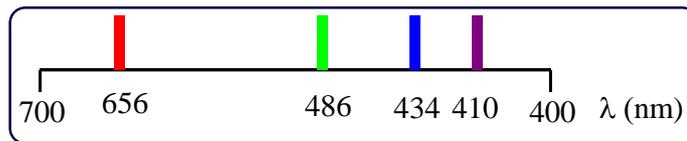
$$E_5(B^{4+}) = -\frac{340}{25} = -13,6 \text{ eV} \quad r_5(B^{4+}) = 2,645 \text{ \AA}$$

$$E_6(B^{4+}) = -\frac{340}{36} = -9,44 \text{ eV} \quad r_6(B^{4+}) = 3,8088 \text{ \AA}$$



2.5.5. Spectre d'émission d'hydrogène :

A. Angström avait découvert et mesuré les longueurs d'onde dans le domaine de visible



La théorie des quanta nous insiste de passer des longueurs d'ondes λ exprimées en (nm) aux énergies exprimées en (eV) :

$$E = h\nu = \frac{h(J.s) * c(m/s)}{\lambda(m)} (J) \quad \text{et} \quad 1eV = 1,6 \cdot 10^{-19}J$$

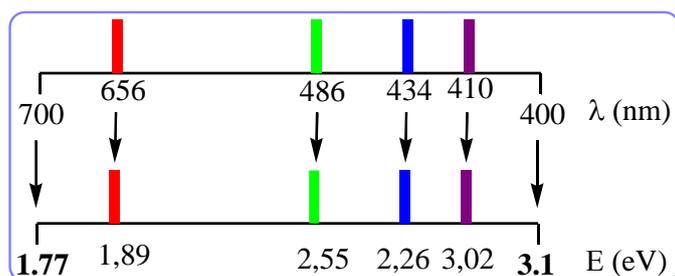
$$E = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} * 3 \cdot 10^8}{\lambda (nm) * 10^{-9} * 1.6 \cdot 10^{-19}} = \frac{1241.8125}{\lambda (nm)} eV$$

$$\text{Pour } \lambda = 656nm : E = \frac{1241.8125}{656} = 1.89 eV$$

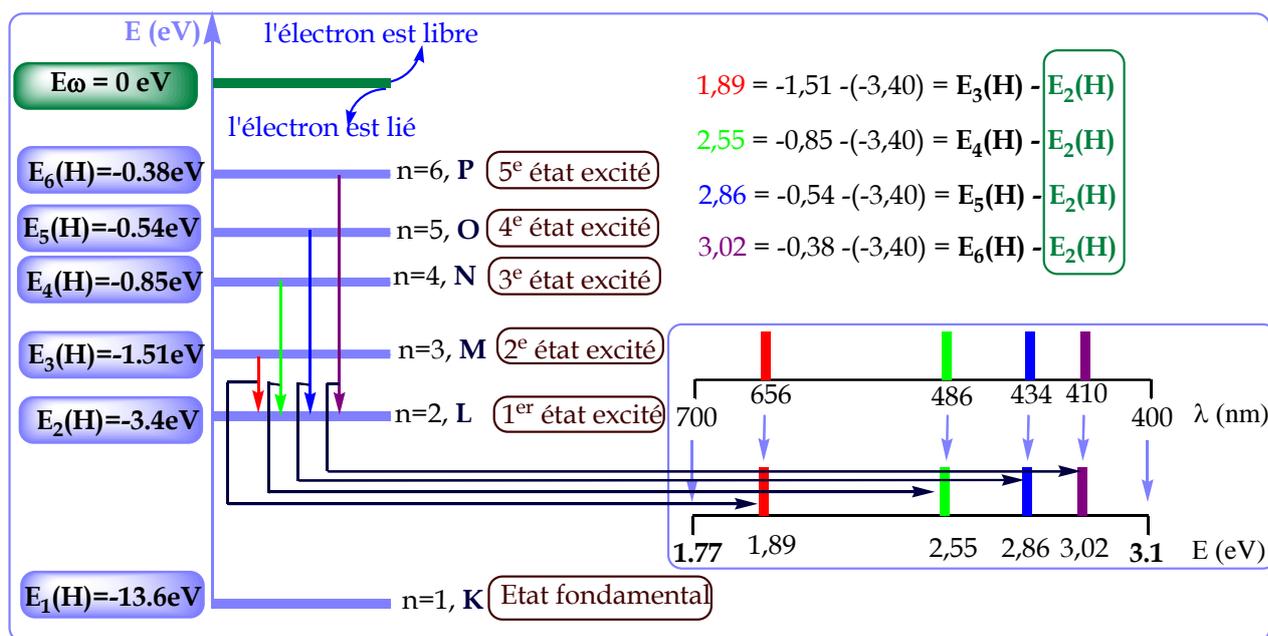
$$\text{Pour } \lambda = 486 nm : E = \frac{1241.8125}{486} = 2.55 eV$$

$$\text{Pour } \lambda = 434 nm: E = \frac{1241.8125}{434} = 2.86 eV$$

$$\text{Pour } \lambda = 410 nm: E = \frac{1241.8125}{410} = 3.02 eV$$



Interprétation :



Dans le cas du spectre d'émission de l'hydrogène, la formule empirique suivante a résulté des travaux de **Balmer** :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n'^2} \right) : n' > 2$$

$R_H = 1,096\,775\,8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ est la **constante expérimentale de Rydberg**.

La formule empirique (**formule de Ritz**) suivante a résulté des travaux de **Balmer** et de **Ritz** :

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

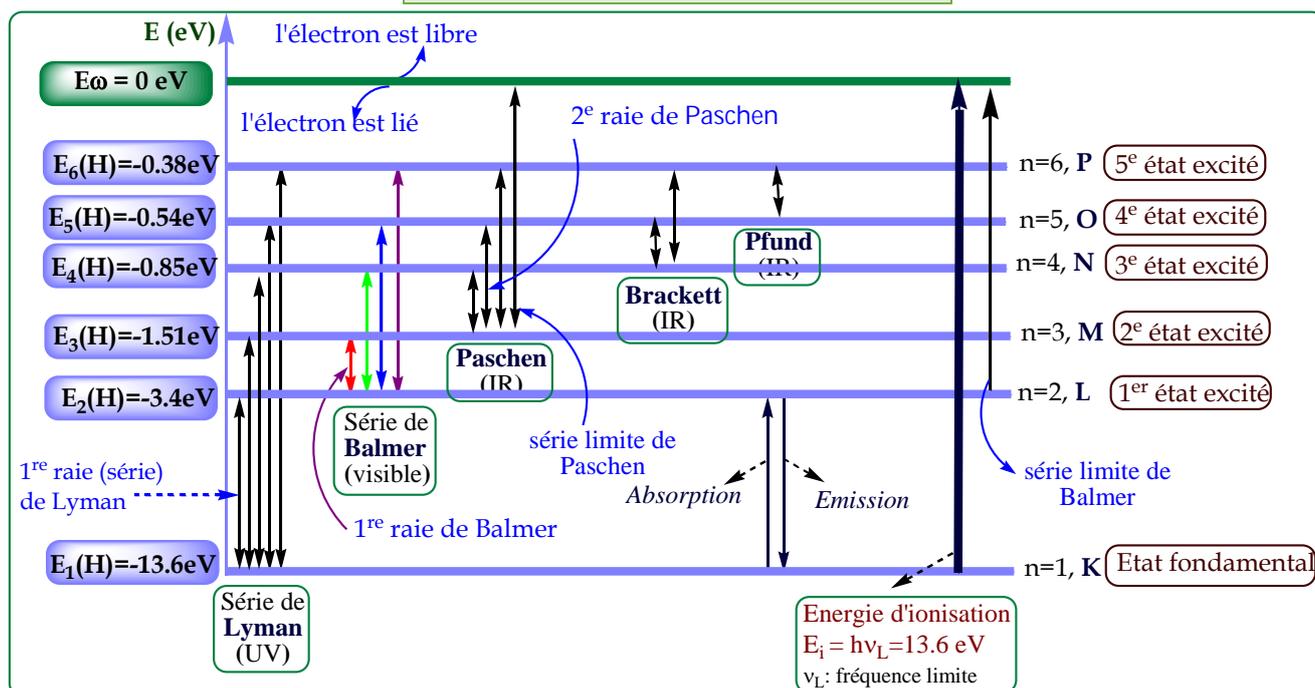
avec $n \geq 1$ et $n' > n$; $R_H = 1,096\,775\,8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

R_H est la constante expérimentale de Rydberg.

Chaque série spectrale est un ensemble de raies telles que, pour n donné, n' prend les valeurs successives $n' = n + 1 ; n + 2, n + 3, \text{ etc.}$

On distingue les séries de :

- Lyman** ($n = 1$, UV), $n' = 2, 3, 4, 5...$
- Balmer** ($n = 2$, visible), $n' = 3, 4, 5...$
- Paschen** ($n = 3$, IR), $n' = 4, 5, 6...$
- Brackett** ($n = 4$, IR), $n' = 5, 6...$
- Pfund** ($n = 5$, IR), $n' = 6, 7...$



2.5.6. Longueur d'onde de la première, 2^e, 3^e raie et de la raie limite :

On peut calculer les longueurs d'onde de la première raie et de la raie limite de chaque série en utilisant la formule de Ritz :

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

Avec :

Série	Première raie		Deuxième raie		Troisième raie		Raie limite	
	n	n'	n	n'	n	n'	n	n'
Lyman	1	2	1	3	1	4	1	∞
Balmer	2	3	2	4	2	5	2	∞
Paschen	3	4	3	5	3	6	3	∞

Brackett	4	5	4	6	4	7	4	∞
Pfund	5	6	5	7	-	-	5	∞

2.5.7. Energie d'absorption ou d'émission

Il existe deux façons pour calculer l'énergie d'absorption ou d'émission dans le cas l'atome d'hydrogène :

- Formule de Ritz :

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

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \text{ (J)}.$$

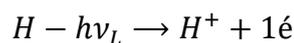
- Modèle de Bohr :

$$\Delta E = |E_F - E_I| = |E_{n'} - E_n| = \left| \frac{E_1(H)}{n'^2} - \frac{E_1(H)}{n^2} \right|$$

$$= \left| \frac{-13.6}{n'^2} - \frac{-13.6}{n^2} \right| \text{ (eV)}$$

2.5.8. Energie d'ionisation (raie limite de Lyman)

C'est l'énergie nécessaire pour amener l'électron de son état fondamental vers l'infinie :



Ionisation de l'atome d'hydrogène.

$$E_i = h\nu_L = E_\infty - E_1(H) = 13.6 \text{ eV}$$

Avec ν_L : fréquence limite.

2.5.9. Quantification de l'énergie

- Atome d'Hydrogène

$$\Delta E = |E_F - E_I| = |E_{n'} - E_n| = \left| \frac{E_1(H)}{n'^2} - \frac{E_1(H)}{n^2} \right| = \left| E_1(H) \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \right| = \frac{hc}{\lambda}$$

Avec $E_1(H) = -13.6 \text{ eV}$

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \left(\frac{-E_1(H)}{hc} \right)$$

Le calcul théorique de Bohr a conduit à formuler le facteur R_H , alors appelé « **constante infinie de Rydberg** » :

$$R_H = \left(\frac{-E_1(H)}{hc} \right) = 1.097373157 * 10^7 m^{-1}$$

- Ions hydrogénoïdes

$$\Delta E = |E_F - E_I| = |E_{n'} - E_n| = \left| \frac{Z^2 E_1(H)}{n'^2} - \frac{Z^2 E_1(H)}{n^2} \right| = \left| Z^2 E_1(H) \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \right| = \frac{hc}{\lambda}$$

Avec $E_1(H) = -13.6 eV$

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \left(\frac{-E_1(H)}{hc} \right) Z^2$$

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

2.6. LACUNES DU MODELE DE BOHR

Plusieurs lacunes sont vite apparues dans le modèle de Bohr, malgré certains raffinements apportés pour décrire les orbites électroniques elliptiques et pour tenir compte de la variation de la masse de l'électron avec sa vitesse (théorie de la relativité).

- Le modèle n'est valide en effet que pour les espèces chimiques comprenant un seul électron, soit l'atome d'hydrogène et les ions He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , etc.
- Il n'a pas pu expliquer la présence de raies additionnelles lorsque des spectroscopes plus raffinés furent mis au point.
- Il ne pouvait rendre compte du dédoublement de certaines raies spectrales en présence d'un champ magnétique intense.
- Enfin, il ne se fondait pas sur une théorie solide pour démontrer son principal postulat : le modèle ne pouvait expliquer pourquoi les orbites électroniques dont la quantité de mouvement angulaire est égale à $nh/2\pi$ sont stables et non radiantes.

Toutefois, deux postulats de Bohr ont servi à élaborer le modèle de la mécanique ondulatoire et de la mécanique quantique, modèle actuel de l'atome :

- Les niveaux d'énergie électronique sont quantifiés.

- L'énergie est émise ou absorbée lorsque survient un changement de niveau électronique.

3.1. INTRODUCTION

Le modèle de Bohr basé sur la mécanique classique ne permet pas de décrire correctement le comportement des atomes. Le début du 20^{ème} siècle a vu naître une nouvelle théorie mécanique appelée **mécanique ondulatoire** ou **mécanique quantique** capable d'étudier des systèmes microscopiques.

3.2. NOTION DE LA MECANIQUE QUANTIQUE (ONDULATOIRE)

3.2.1. Dualité onde - corpuscule : Postulat de De Broglie 1924

A toute particule (corpuscule) de masse m et de vitesse v est associée une onde de longueur λ . On applique ainsi à la matière (exemple : un électron) le caractère combiné *d'onde* et de *particule*.

La relation de De Broglie s'écrit :

$$\lambda = h/mv$$

h : Constante de Planck

mv : Quantité de mouvement

Exemple : Calculer les longueurs d'onde λ associées aux particules suivantes :

- **Particule macroscopique** : Balle de pistolet (9 mm parabellum) de masse 8 g et de vitesse moyenne 350 m/s.

$$\lambda = h/mv = \frac{6,62 \times 10^{-34}}{8 \cdot 10^{-3} \times 350} = 2,36 \times 10^{-34} m$$

\Rightarrow Elle n'a aucun sens.

- **Particule microscopique** : l'électron de l'atome d'Hydrogène au premier état excité :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

Postulat de Bohr : $mvr = n \hbar = \frac{h}{2\pi}$

$$mv r_2(H) = 2\hbar = \frac{h}{\pi} \Rightarrow mv = \frac{h}{\pi r_2(H)} \quad (2)$$

(2) dans (1): $\lambda = \pi r_2(H) = 4\pi r_1(H) = 4 \times 3,14 \times 0,529 = 6,64 \text{ \AA} = 0,664 \text{ nm}$

\Rightarrow résultat important.

Le postulat de Broglie est valable qu'à l'échelle microscopique

3.2.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg 1927

Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule (corpuscule). Cela se traduit par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq \hbar$$

Δx Incertitude sur la position

$\Delta P_x = m\Delta v$ Incertitude sur la quantité de mouvement

Exemple : Calculer Δx , L'erreur relative sur la vitesse étant supposée à 10^{-5} :

$$\Delta v = 10^{-5}v \Rightarrow \Delta P = 10^{-5}mv$$

$$\Delta x \cdot m \Delta v \geq \hbar \Rightarrow \Delta x = \frac{\hbar}{m \Delta v} = \frac{\hbar}{mv} 10^{-5} \Rightarrow \Delta x = \frac{h}{2\pi mv} 10^{-5} \quad (3)$$

- **Particule macroscopique :** Balle de pistolet (9 mm parabellum) de masse 8 g et de vitesse moyenne 350 m/s.

$$\Delta x = \frac{6,62 \times 10^{-34}}{2 \times 3,14 \times 8 \times 10^{-3} \times 350 \times 10^{-5}} = 3,76 \times 10^{-32}$$

\Rightarrow résultat inappréciable.

- **Particule microscopique :** l'électron de l'atome d'Hydrogène au premier état excité :

$$mv = \frac{h}{\pi r_2(\text{H})} \quad (2)$$

$$(2) \text{ dans } (3): \Delta x = \frac{h \pi r_2(\text{H})}{2 \pi h \times 10^{-5}} = \frac{r_2(\text{H})}{2} \times 10^5 = 2 r_1(\text{H}) \times 10^5 = 1,058 \times 10^{-5}m$$

\Rightarrow résultat important.

Le Principe d'incertitude d'Heisenberg est important à l'échelle microscopique

Exercice d'application :

Calculer les longueurs d'onde λ associées particules suivantes :

- L'électron de l'ion hydrogénoïde He^+ à l'état fondamental.
- L'électron de l'ion hydrogénoïde Be^{3+} au premier état excité.
- L'électron de l'atome d'Hydrogène à l'état fondamental.
- L'électron de l'atome d'Hydrogène au 3^e état excité.

Calculer pour ces deux électrons Δx , (l'erreur relative sur la vitesse étant supposée à 10^{-5}).

$$r_1(\text{H}) = 0,529 \text{ \AA}$$

- L'électron de l'ion hydrogénoïde He^+ à l'état fondamental.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

Postulat de Bohr : $mv r = 2 \cdot \hbar = \frac{h}{2\pi}$

$$mv r_1(\text{He}^+) = mv \frac{r_1(\text{H})}{2} = \frac{h}{2\pi} \Rightarrow mv = \frac{h}{\pi r_1(\text{H})} \quad (2)$$

(2) dans (1): $\lambda = \pi r_1(\text{H}) = 3,14 \times 0,529 = 1,587 \text{ \AA} = 0,1587 \text{ nm}$

$$\Delta v = 10^{-5} v \Rightarrow \Delta P = 10^{-5} mv$$

$$\Delta x \cdot m \Delta v \geq \hbar \Rightarrow \Delta x = \frac{\hbar}{m \Delta v} = \frac{\hbar}{mv} 10^{-5} \Rightarrow \Delta x = \frac{h}{2\pi mv} 10^{-5} \quad (3)$$

(2) dans (3): $\Delta x = \frac{r_1(\text{H})}{2} \times 10^5 = 2,645 \times 10^{-4} m$

- L'électron de l'ion hydrogénoïde Be^{3+} au premier état excité.

$$mv r_2(\text{Be}^{3+}) = mv r_1(\text{H}) = \frac{h}{2\pi} \Rightarrow mv = \frac{h}{2\pi r_1(\text{H})} \quad (2')$$

(2') dans (1): $\lambda = 2\pi r_1(\text{H}) = 2 \times 3,14 \times 0,529 = 3,32 \text{ \AA} = 0,332 \text{ nm}$

(2') dans (3): $\Delta x = r_1(\text{H}) \times 10^5 = 5,29 \times 10^{-4} m$

- L'électron de l'atome d'Hydrogène à l'état fondamental.

$$mv r_1(\text{H}) = \frac{h}{2\pi} \Rightarrow mv = \frac{h}{2\pi r_1(\text{H})} \quad (2'')$$

(2'') dans (1): $\lambda = 2\pi r_1(\text{H}) = 2 \times 3,14 \times 0,529 = 3,32 \text{ \AA} = 0,332 \text{ nm}$

(2'') dans (3): $\Delta x = r_1(\text{H}) \times 10^5 = 5,29 \times 10^{-4} m$

- L'électron de l'atome d'Hydrogène au 3^e état excité.

$$mv r_4(\text{H}) = mv \times 16 r_1(\text{H}) = \frac{h}{2\pi} \Rightarrow mv = \frac{h}{32\pi r_1(\text{H})} \quad (2''')$$

(2''') dans (1): $\lambda = 32\pi r_1(\text{H}) = 32 \times 3,14 \times 0,529 = 53,15 \text{ \AA} = 5,315 \text{ nm}$

(2''') dans (3): $\Delta x = 16 \times r_1(\text{H}) \times 10^5 = 8,46 \times 10^{-5} m$

⇒ résultats importants.

3.3. NOMBRES QUANTIQUES

3.3.1. Equation de Schrödinger

$$H \psi = E \psi$$

C'est le principe fondamental de la mécanique quantique (ondulatoire), avec :

ψ = fonction d'onde associée à la particule

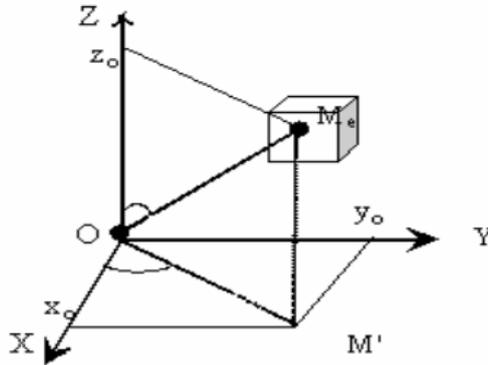
E = énergie de la particule

H = Opérateur Hamiltonien (l'ensemble des interactions exercées sur la particule)

La question qui se pose, quelle est la signification physique de ψ ? ψ Contient toutes les informations qu'on peut connaître sur l'atome (réponse de Schrödinger).

3.3.2. Probabilité de présence

Ψ n'a pas de signification physique. La valeur de $|\psi|^2$ ($\psi\psi^*$) en un point M détermine la probabilité dP de trouver l'électron dans un volume dv autour de ce point.



$$dP = |\psi|^2 dv \text{ avec } dv = dx \cdot dy \cdot dz$$

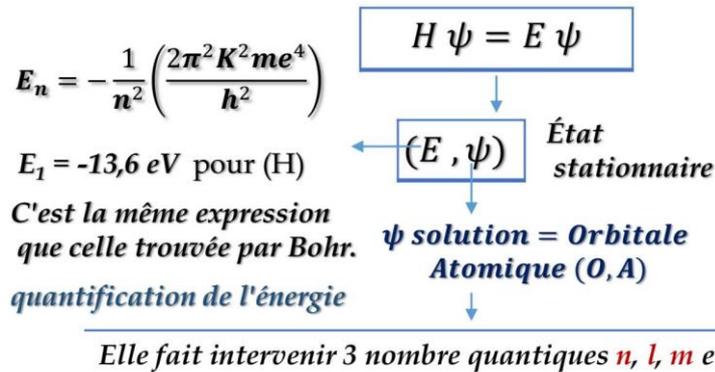
$$|\psi|^2 = \frac{dP}{dv}$$

Condition de normalisation : La fonction d'onde Ψ doit satisfaire une certaine condition de normalisation :

$$P = \int_{\text{espace}} |\psi|^2 dv = 1$$

Càd : Si on cherche l'électron dans tout l'espace on est certain de l'y trouver On dit que la fonction d'onde est normée.

3.3.3. Résolution de l'équation de Schrödinger : (Nombres quantiques)



a. **Nombres quantiques principal n** : il définit la couche quantique (ensemble des O,A).

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

$n \nearrow \Rightarrow \text{énergie } E \nearrow$

b. **Nombres quantiques secondaire l** : il définit la forme (type) de l'O,A \rightarrow sous couche comme suit :

l	0	1	2	3
O A	s	p	d	f

Il prend des valeurs :

$$0 \leq l \leq n$$

Cela nous permet de savoir quelles sont les OA qui existent sur une couche quantique :

n	l	Forme de l'O,A	n	l	Forme de l'O,A
1	0	s	4	0, 1, 2, 3	s, p, d, f
2	0	S	5		s, p, d, f
	1	p			
3	0	S	6		s, p, d, f
	1	P			
	2	d	7		s, p, d, f

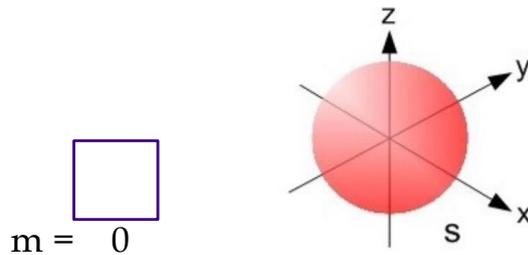
$l \nearrow \Rightarrow \text{énergie } E \nearrow$

c. *Nombres quantiques magnétique m* : il définit l'orientation de l'O,A dans l'espace et la case quantique.

Il prend des valeurs : $-l \leq m \leq +l$

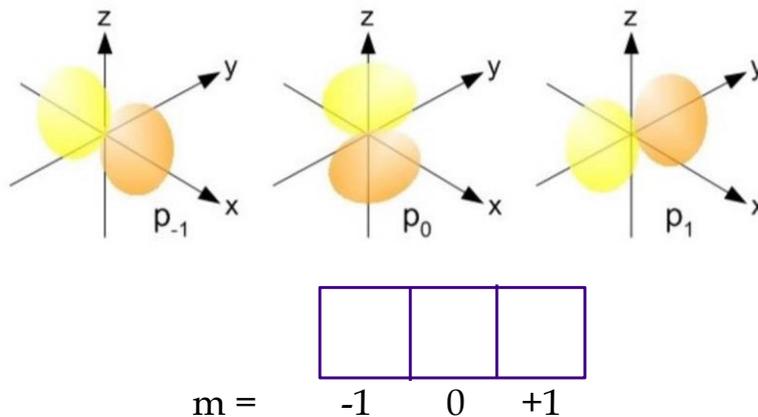
- L'orbitale atomique $n s$:

$l = 0 \rightarrow m = 0$ (une seule valeur) : une seule forme d'orientation dans l'espace (forme sphérique) et donc on le représente par une seule case quantique :



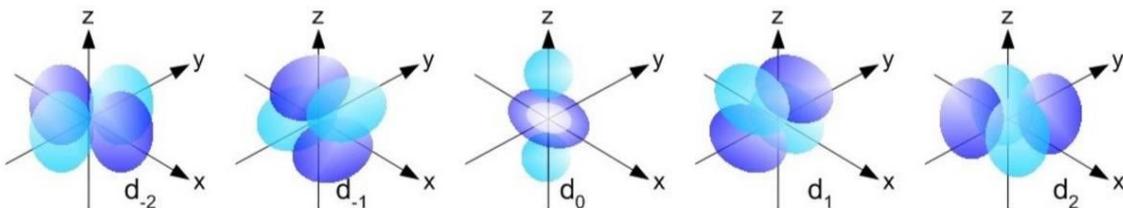
- L'orbitale atomique $n p$:

$l = 1 \rightarrow m = -1, 0, +1$ (3 valeurs) : trois formes d'orientation dans l'espace (forme d'haltère) et donc on le représente par trois cases quantiques :



- L'orbitale atomique $n d$:

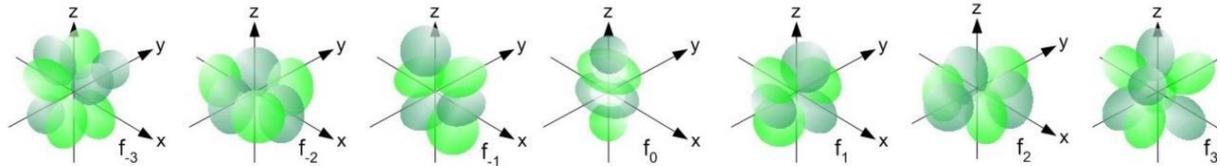
$l = 2 \rightarrow m = -2, -1, 0, +1, +2$ (5 valeurs) : 5 formes d'orientation dans l'espace et donc on le représente par cinq cases quantiques :



$m =$	-2	-1	0	+1	+2

- L'orbitale atomique nf :

$l = 3 \rightarrow m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ (7 valeurs) : 7 formes d'orientation dans l'espace et donc on le représente par 7 cases quantiques :



$m =$	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3

d. Nombres quantiques de spin s : Pour décrire totalement l'électron d'un atome, il faut lui attribuer un quatrième nombre quantique (noté s ou m_s) lié à la rotation autour de lui-même.

Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs :

$$S = +1/2 (\uparrow) \text{ ou } S = -1/2 (\downarrow)$$

Applications :

- Quelles sont les valeurs possibles pour m lorsque, simultanément, $n = 4$ et $l = 3$?

Les valeurs possibles pour m sont : -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3.

- Déterminez les valeurs possibles que peut prendre l lorsque la valeur du nombre quantique magnétique, m , est égale à +3.

La valeur possible de l est 3

- Lorsque le nombre quantique secondaire, l , d'un électron est 3, quelles sont les valeurs permises du nombre quantique principal, n ?

Les valeurs permises du nombre quantique principal, n sont : 4, 5, 6, 7

- Le nombre quantique principal, n , d'un électron est 3.
- a. Quelles sont les valeurs permises du nombre quantique secondaire, l ?
- 0, 1, 2
- b. Combien y a-t-il d'orbitales possibles lorsque l vaut 2 ? Justifiez votre réponse.
- 5 Orbitales car Les valeurs possibles pour m sont : -2, -1, 0, +1, +2.
- c. Combien d'états quantiques différents cet électron ($n = 3$) peut-il posséder ? Justifiez votre réponse.

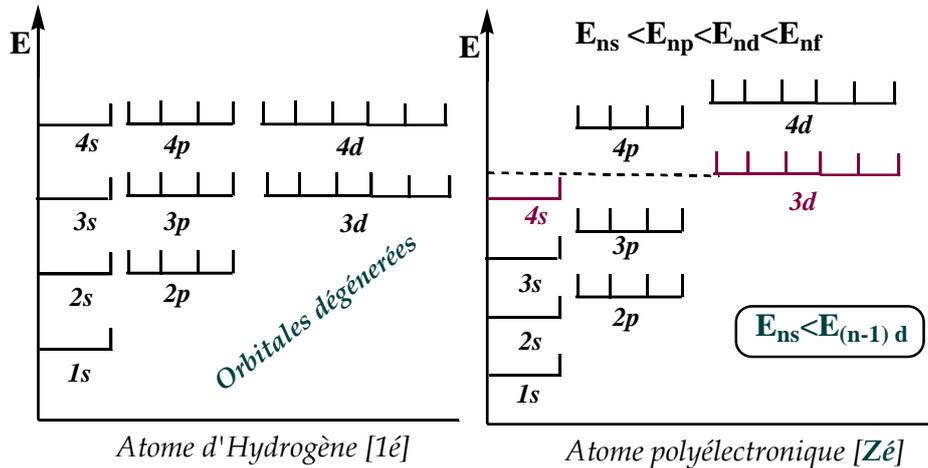
18 états quantiques

n	l	m	s
3	0	0	+1/2
			-1/2
3	1	-1	+1/2
			-1/2
		0	+1/2
			-1/2
		+1	+1/2
			-1/2
3	2	-2	+1/2
			-1/2
		-1	+1/2
			-1/2
		0	+1/2
			-1/2
		+1	+1/2
			-1/2
		+2	+1/2
			-1/2

3.4. ORDRE DE REMPLISSAGE DES ORBITALES ATOMIQUES

La configuration électronique d'un atome ou est la répartition de Z électrons dans un état fondamental sur les *Orbitales Atomiques*.

- Niveaux d'énergie :

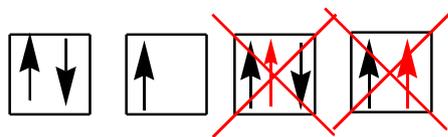


Pour établir la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental (énergie minimale) quatre règles doivent être respectées :

a. Principe de stabilité : On remplit toujours les orbitales atomiques de plus faibles énergie en premier (quand l'E diminue → la stabilité augmente).

L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est :
1s 2s 2p 3s 3p....

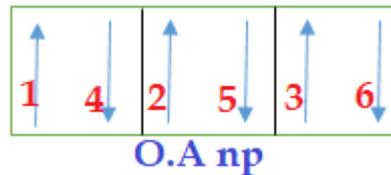
b. Principe d'exclusion de Pauli : Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques : n, l, m et $s \Rightarrow$ maximum 2 électrons par orbitale de spin (+1/2 et -1/2).



Et donc :

OA ns	OA np	OA nd	OA nf
2 é max	6 é max	10 é max	14 é max

- c. *Règle de Hound (autobus)* : à l'état fondamental, quand les électrons se placent dans une OA (p, d, f), ils occupent le maximum d'orbitales de même énergie avec des électrons célibataires qui ont des spins parallèles (même valeur de s) avant de placer un électron sur une orbitale qui a déjà un électron,



- d. *Règle de Klechkowski* :

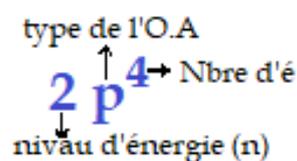
- L'ordre des énergies croissantes est l'ordre des valeurs croissantes de la somme $(n + l)$.
- Si deux sous-couches correspondent à la même valeur de $(n + l)$, la sous-couche, avec l à plus petite valeur de n , a l'énergie la plus basse.
- Les orbitales d'une même sous-couche ont la même énergie.

$n \setminus l$	0	1	2	3
K 1	1s			
L 2	2s	2p		
M 3	3s	3p	3d	
N 4	4s	4p	4d	4f
O 5	5s	5p	5d	5f
P 6	6s	6p	6d	
Q 7	7s	7p		

L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est :

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

Convention d'écriture :



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

Il est nécessaire de remettre les diverses couches et sous couches dans leurs ordres naturel par valeur croissante de n

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

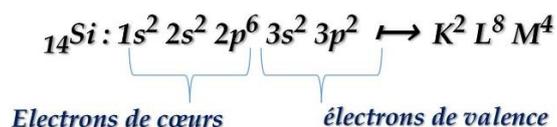
- **Exceptions de la règle de Klechkowski :**

La règle de Klechkowski est empirique, elle présente des exceptions :



Ces deux exemples s'expliquent par la stabilité particulière des sous-couches totalement ou demi-remplies.

- **Electrons de cœurs et électrons de valence :**



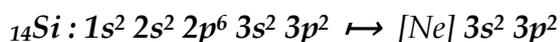
Ce sont les électrons de valence qui sont mis en jeu dans les réactions chimiques, liaisons chimiques, qui fixent les propriétés chimiques de l'atome etc...

- **Configuration électronique simplifiée :**

(Configuration du Gaz rare) + (couche de valence)

Le gaz rare sera celui dont le numéro atomique est le plus près possible du numéro atomique de l'élément considéré tout en lui restant inférieur :

Exemple :



${}_{2}\text{He}$	$2 < Z < 10$	$[\text{He}] + \text{C E couche de valence}$
${}_{10}\text{Ne}$	$10 < Z < 18$	$[\text{Ne}] + \text{C E couche de valence}$
${}_{18}\text{Ar}$	$18 < Z < 36$	$[\text{Ar}] + \text{C E couche de valence}$
${}_{36}\text{Kr}$	$36 < Z < 54$	$[\text{Kr}] + \text{C E couche de valence}$
${}_{54}\text{Xe}$	$54 < Z < 86$	$[\text{Xe}] + \text{C E couche de valence}$
${}_{86}\text{Rn}$	$86 < Z$	$[\text{Rn}] + \text{C E couche de valence}$

- *Mise en évidence des électrons de cœurs et électrons de valence :*

Les électrons de valence sont ceux dont le nombre quantique principal est le plus élevé et ceux qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage, néanmoins si une sous couche interne n'est pas totalement remplie, on la considéra comme faisant partie de la couche de valence :

Exemples :



- **Configuration électronique d'un ion**

La configuration électronique d'un ion dans son état fondamental se déduit de la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental (ajouter des é (anion) ou soustraire des é (cation)).

Lorsque, dans un atome, la dernière sous-couche occupée est une sous-couche (n - 1) d ou (n - 2) f, ce sont les électrons occupant la sous-couche ns qui sont arrachés en premier lors de la formation des cations correspondants.

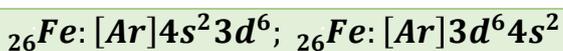
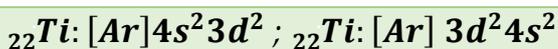
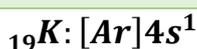
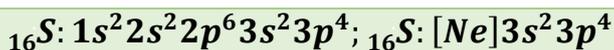
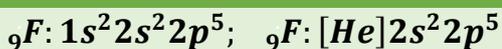
- *Propriétés magnétiques*

Diamagnétisme : Les atomes (ou molécules) ne possédant pas d'électrons célibataires sont dit diamagnétiques.

Paramagnétisme : Les atomes (ou molécules) possédant des électrons célibataires sont dit paramagnétiques.

- *Exemples de configurations électroniques :*

Configuration électronique C.E ; C.E Simplifiée

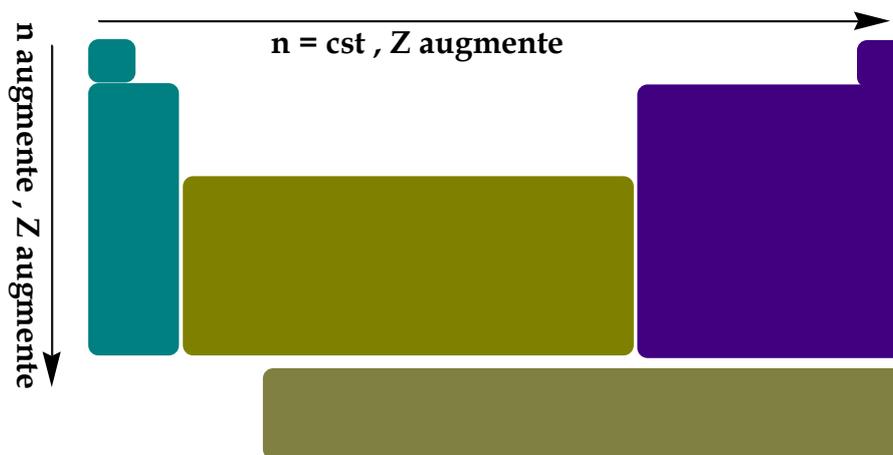


${}_{29}\text{Cu}: [\text{Ar}]4s^23d^9 \Rightarrow {}_{29}\text{Cu}: [\text{Ar}]4s^13d^{10}; {}_{29}\text{Cu}: [\text{Ar}]3d^{10}4s^1$
${}_{30}\text{Zn}: [\text{Ar}]4s^23d^{10}; {}_{30}\text{Zn}: [\text{Ar}]3d^{10}4s^2$
${}_{32}\text{Ge}: [\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^2; {}_{32}\text{Ge}: [\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$
${}_{35}\text{Br}: [\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^5; {}_{35}\text{Br}: [\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$
${}_{36}\text{Kr}: [\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6; {}_{36}\text{Kr}: [\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$
${}_{38}\text{Sr}: [\text{Kr}]5s^2$
${}_{42}\text{Mo}: [\text{Kr}]5s^24d^4 \Rightarrow {}_{42}\text{Mo}: [\text{Kr}]5s^14d^5; {}_{42}\text{Mo}: [\text{Kr}]4d^55s^1$
${}_{47}\text{Ag}: [\text{Kr}]5s^24d^9 \Rightarrow {}_{47}\text{Ag}: [\text{Kr}]5s^14d^{10}; {}_{47}\text{Ag}: [\text{Kr}]4d^{10}5s^1$
${}_{48}\text{Cd}: [\text{Kr}]5s^24d^{10}; {}_{48}\text{Cd}: [\text{Kr}]4d^{10}5s^2$
${}_{19}\text{K}^+: [\text{Ar}]$
${}_{35}\text{Br}^-: [\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6 \Rightarrow [\text{Kr}]$
${}_{16}\text{S}^{2-}: [\text{Ne}]3s^23p^6 \Rightarrow [\text{Ar}]$
${}_{22}\text{Ti}^{2+}: [\text{Ar}]3d^2$

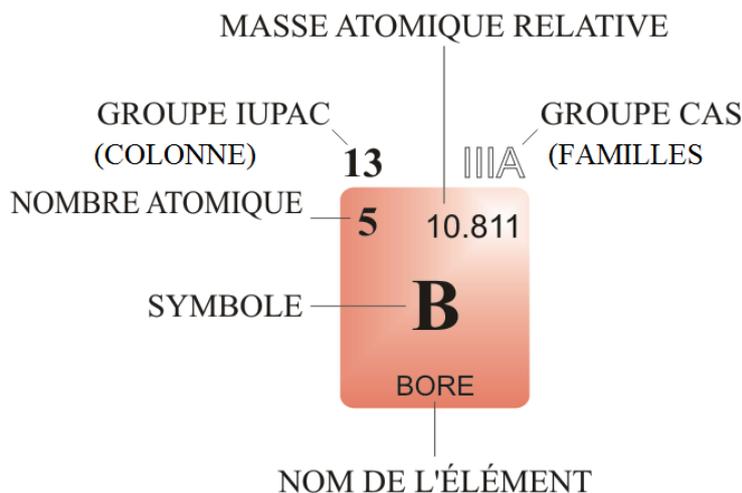
4.1. STRUCTURE DU TABLEAU PERIODIQUE

Le tableau périodique est composé de **18 colonnes (Groupes)** et **7 périodes** (actuellement 8 périodes).

- Dans le même période de gauche à droite, le nombre quantique principal n est constant et le nombre atomique Z augmente. Ainsi, dans le même groupe du haut en bas, le nombre atomique Z et le nombre quantique principal n augmentent.



- Un élément, dans le tableau périodique, est présenté de la façon suivante :



- Les éléments de même **groupe** ont la même configuration électronique de la couche externe (le même nombre d'électrons de valence). Ils partagent des propriétés physico-chimique similaires.

Exemple :

K	11
	Sodium
	Na
L	(Ne) 3s ¹
M	22,990
K	19
L	Potassium
M	K
N	(Ar) 4s ¹
	39,098

Nombre d'électrons de valence pour les deux est de 1.

La configuration électronique de la couche externe pour les deux est $n s^1$

- Les éléments de la même **période** ont la même couche externe.

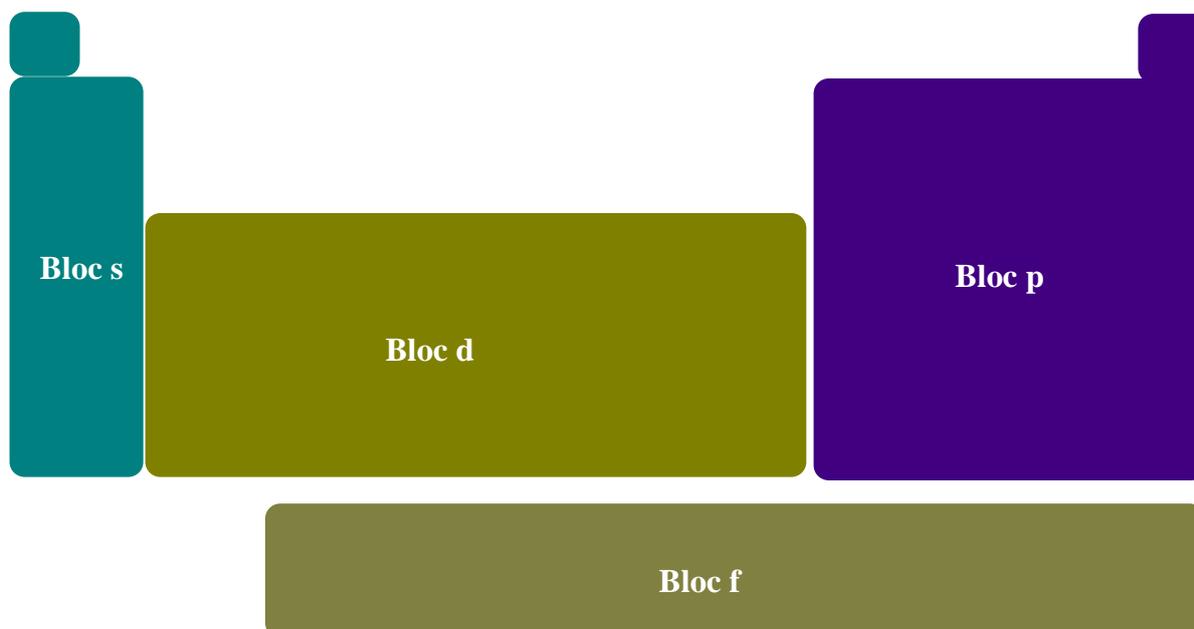
Exemple :

5	6	7	8	9	10
Bore	Carbone	Azote	Oxygène	Fluor	Néon
B	C	N	O	F	Ne
1s ² 2s ² 2p ¹	1s ² 2s ² 2p ²	1s ² 2s ² 2p ³	1s ² 2s ² 2p ⁴	1s ² 2s ² 2p ⁵	1s ² 2s ² 2p ⁶

Ces éléments de la 2^e période ont la même couche externe (L, n= 2).

En générale, le numéro de la période représente celui de la couche quantique.

- Le tableau périodique contient 4 blocs :



Bloc s : la configuration électronique selon [Klechkowski](#) de la couche externe pour les éléments du bloc s est : $n s^x$ (x=1 ou 2).

Bloc p : la configuration électronique selon **Klechkowski** de la couche externe pour les éléments du bloc p est : $n s^2 n p^x$ ($x=1$ à 6) ou $n s^2 (n-1) d^{10} n p^x$ ($x=1$ à 6)

Bloc d : la configuration électronique selon **Klechkowski** de la couche externe pour les éléments du bloc p est : $n s^2 (n-1) d^x$ ($x=1$ à 10) sauf exception.

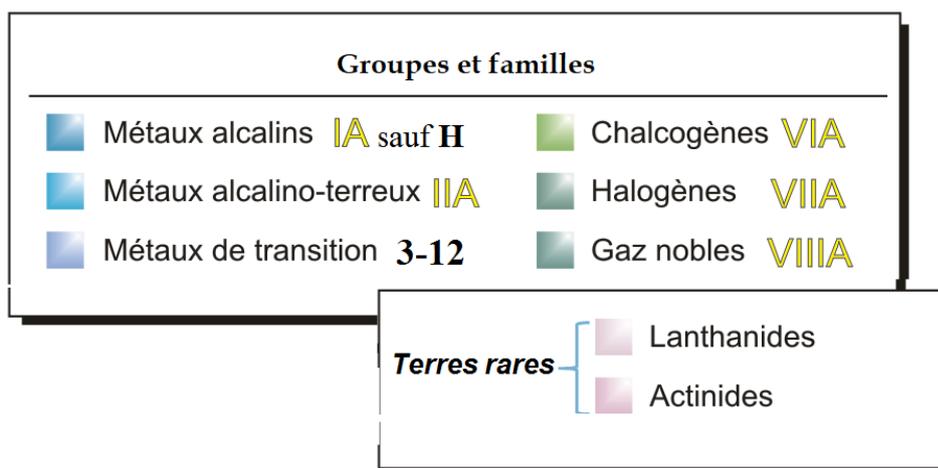
- Les indices (chiffres romains) IA, IIA, IIIB, VA... représente le groupe ou la famille de l'élément. Ils indiquent le **nombre d'électrons de valence**.

On ajoute l'indice A si la configuration électronique de la couche externe selon Klechkowski est **n s ou n p** et l'indice B si cette configuration est **(n-1) d** (bloc d).

Les groupes sont aussi représenté par des numéros arabes de 1 à 18.

4.1.1. Groupes et familles d'éléments :

Les principaux groupes et familles des éléments du tableau périodique sont :



Exemples :

Configuration électronique selon Klechkowski	Bloc	Période	Groupe CAS	Groupe IUPAC	Famille
${}_9F: [He]2s^2 2p^5$	p	2	VIIA	17	Halogènes
${}_{13}Al: [Ne]3s^2 3p^1$;	p	3	IIIA	13	-
${}_{16}S: [Ne]3s^2 3p^4$	p	3	VIA	16	Chalcogènes
${}_{19}K: [Ar]4s^1$	s	4	IA	1	Alcalins
${}_{22}Ti: [Ar] 4s^2 3d^2$	d	4	IVB	4	Métaux de transition
${}_{24}Cr: [Ar]4s^2 3d^4$ $\Rightarrow {}_{24}Cr: [Ar]4s^1 3d^5$	d	4	VIB	6	Métaux de transition
${}_{26}Fe: [Ar]4s^2 3d^6$	d	4	VIIIB	8	Métaux de transition

${}_{29}\text{Cu}: [\text{Ar}]4s^23d^9$ $\Rightarrow {}_{29}\text{Cu}: [\text{Ar}]4s^13d^{10}$	d	4	IB	11	Métaux de transition
${}_{30}\text{Zn}: [\text{Ar}]4s^23d^{10}$	d	4	IIB	12	Métaux de transition
${}_{32}\text{Ge}: [\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^2$	p	4	IVA	14	–
${}_{35}\text{Br}: [\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^5$	p	4	VIIA	17	Halogènes
${}_{36}\text{Kr}: [\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6$	p	4	VIIIA	18	Gaz nobles
${}_{38}\text{Sr}: [\text{Kr}]5s^2$	s	5	IIA	2	Alcalino-terreux
${}_{42}\text{Mo}: [\text{Kr}]5s^24d^4$ $\Rightarrow {}_{42}\text{Mo}: [\text{Kr}]5s^14d^5$	d	5	VIB	6	Métaux de transition
${}_{47}\text{Ag}: [\text{Kr}]5s^24d^9$ $\Rightarrow {}_{47}\text{Ag}: [\text{Kr}]5s^14d^{10}$	d	5	IB	11	Métaux de transition
${}_{48}\text{Cd}: [\text{Kr}]5s^24d^{10}$	d	5	IIB	12	Métaux de transition
${}_{19}\text{K}^+: [\text{Ar}]$	/	/	/	/	/
${}_{35}\text{Br}^-: [\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6$ $\Rightarrow [\text{Kr}]$	/	/	/	/	/
${}_{16}\text{S}^{2-}: [\text{Ne}]3s^23p^6 \Rightarrow [\text{Ar}]$	/	/	/	/	/
${}_{22}\text{Ti}^{2+}: [\text{Ar}]3d^2$	/	/	/	/	/

Note : le tableau périodique ne contient pas des ions.

GROUPE

1 IA

Z/n

Z/n

Z/n

Z/n

Z/n

Z/n

Z/n

Z/n

18 VIIIA

Tableau périodique

18 colonnes (GROUPES)

7 périodes

GROUPE : même configuration électronique de la couche externe

PÉRIODES : même couche externe

Les indices I, II, III, ... indiquent le nombre d'électrons de valence

* indice A si la couche externe est **ns np**

* indice B si la couche externe contient la sous **couche d**

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIA	IVA	VIA	VIIA	VIIIA											

MASSSE ATOMIQUE RELATIVE

GROUPE IUPAC (COLONNE)

NOMBRE ATOMIQUE

SYMBOLLE

NOM DE L'ÉLÉMENT

■ Métaux	■ Métalloïdes	■ Non-métaux
■ Métaux alcalins IA sauf H	■ Chalcogènes VIA	
■ Métaux alcalino-terreux IIA	■ Halogènes VIIA	
■ Métaux de transition 3-12	■ Gaz nobles VIIIA	

Terres rares

- Lanthanides
- Actinides

Triade

ETAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa)

Ne - gaz

Hg - liquide

Fe - solide

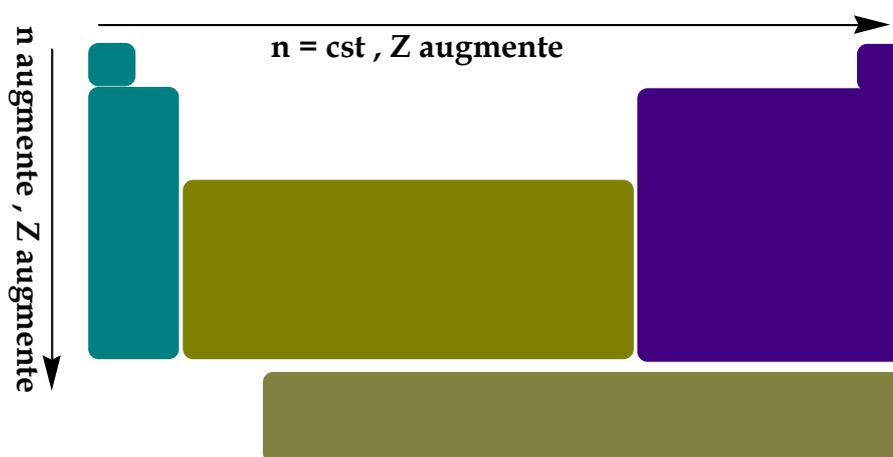
Tc - synthétique

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	<			

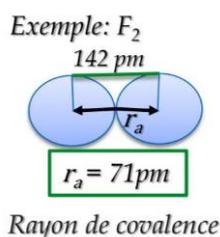
4.1.1. Organisation des éléments

Pour rappel, dans le même période de gauche à droite, le nombre quantique principal n est constant et le nombre atomique Z augmente, et cela veut dire le que le nombre de proton augmente pour la même couche (charge nucléaire effective augmente)

Ainsi, dans le même groupe du haut en bas, le nombre atomique et le nombre quantique principal n augmentent et cela veut dire que le nombre de couche augmente.

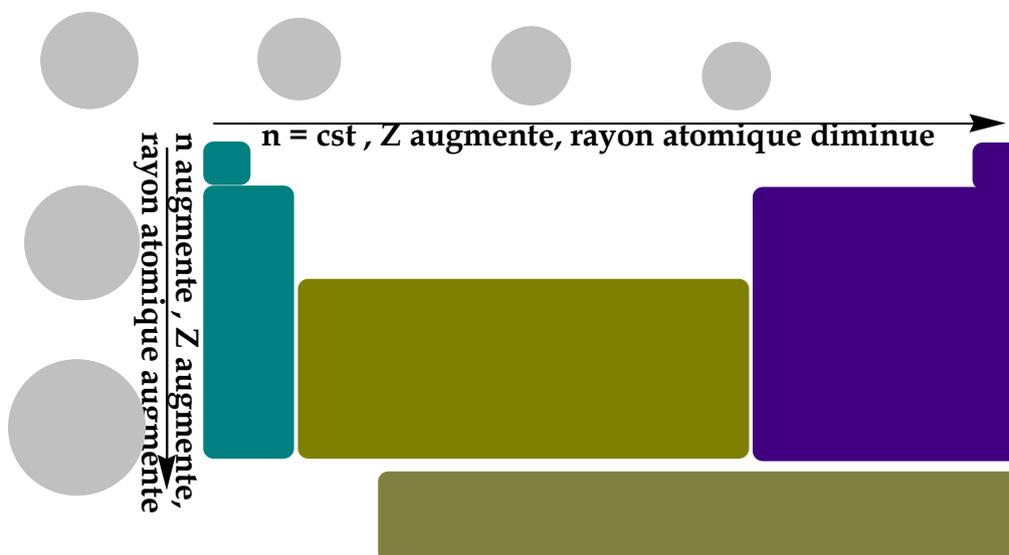
a. Rayon atomique r_a et ionique r_i

On peut définir le rayon atomique comme étant la moitié de la distance entre les centres des deux atomes liés par une liaison simple.



Dans le même période de gauche à droite, le nombre quantique principal n est constant et le nombre atomique Z augmente, et cela veut dire le que le nombre de proton augmente pour la même couche (charge nucléaire effective augmente) → **le rayon atomique diminue.**

Ainsi, dans le même groupe du haut en bas, le nombre atomique et le nombre quantique principal n augmentent et cela veut dire que le nombre de couche augmente → **le rayon atomique augmente.**



Rayon ionique : $r_i(\text{cation}) < r_a$ et $r_i(\text{anion}) > r_a$

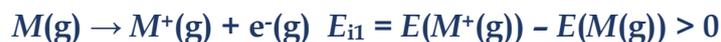
Espèces isoélectroniques (même nombre d'électrons) :

F^-	Ne	Na^+
${}_9F$	${}_{10}Ne$	${}_{11}Na$
9 p	10 p	11 p
10 é	10 é	10 é

→ $Z \uparrow \Rightarrow r \downarrow$

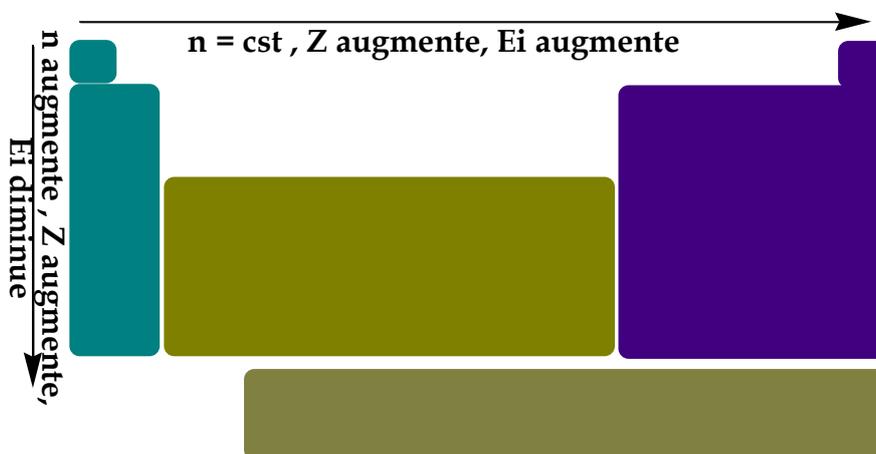
b. Énergie d'ionisation

L'énergie de première ionisation est l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome gazeux dans son état fondamental pour lui arracher un électron. Elle correspond à l'énergie E_{i1} mise en jeu lors du processus :



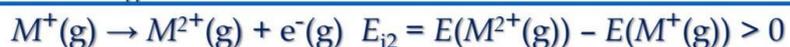
Dans le même période de gauche à droite, le nombre quantique principal n est constant et le nombre atomique Z augmente, et cela veut dire le que le nombre de proton augmente pour la même couche (charge nucléaire effective augmente) → **l'énergie d'ionisation augmente.**

Ainsi, dans le même groupe du haut en bas, le nombre atomique et le nombre quantique principal n augmentent et cela veut dire que le nombre de couche augmente → l'énergie d'ionisation diminue.

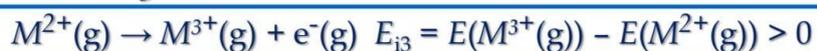


Autres ionisations :

Énergie de seconde ionisation



Énergie de troisième ionisation



$$E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} < E_{i4} \dots$$

c. Affinité électronique et énergie d'attachement

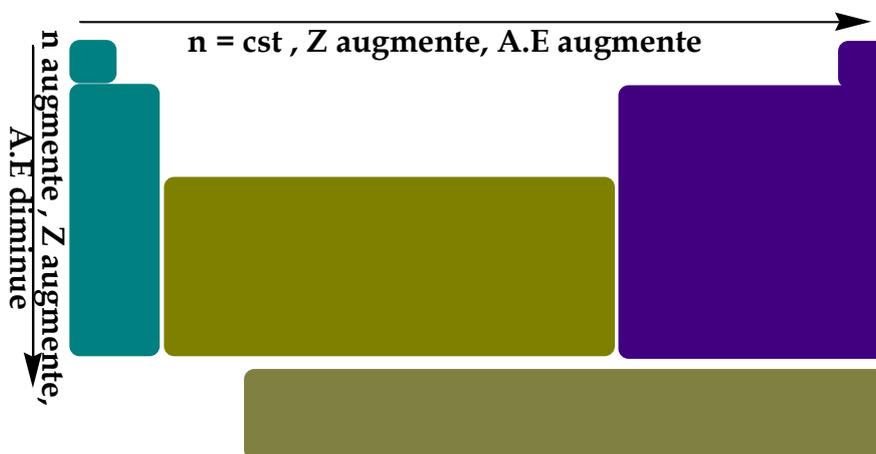
L'énergie de premier attachement électronique d'un atome M est l'énergie E_{att1} mise en jeu pour apporter à cet atome gazeux un électron supplémentaire selon le processus :



$$A.E. = -E_{att1}$$

Dans le même période de gauche à droite, le nombre quantique principal n est constant et le nombre atomique Z augmente, et cela veut dire le que le nombre de proton augmente pour la même couche (charge nucléaire effective augmente) → l'affinité électronique augmente.

Ainsi, dans le même groupe du haut en bas, le nombre atomique et le nombre quantique principal n augmentent et cela veut dire que le nombre de couche augmente → l'affinité électronique diminue.



Note : les gaz nobles n'ont pas d'affinité électronique.

d. L'électronégativité χ

L'électronégativité est une grandeur relative qui traduit l'aptitude d'un atome B à attirer vers lui le doublet électronique qui l'associe à un autre atome A.

- Échelle de Mulliken

$$\chi_M = k_M(E_{il}(X) + A.E.(X))/2$$

$$k_M = 1eV^{-1}$$

- Échelle d'Allred et Rochow

$$\chi = (0,359 * Z_{eff}^2 / r^2) + 0,744$$

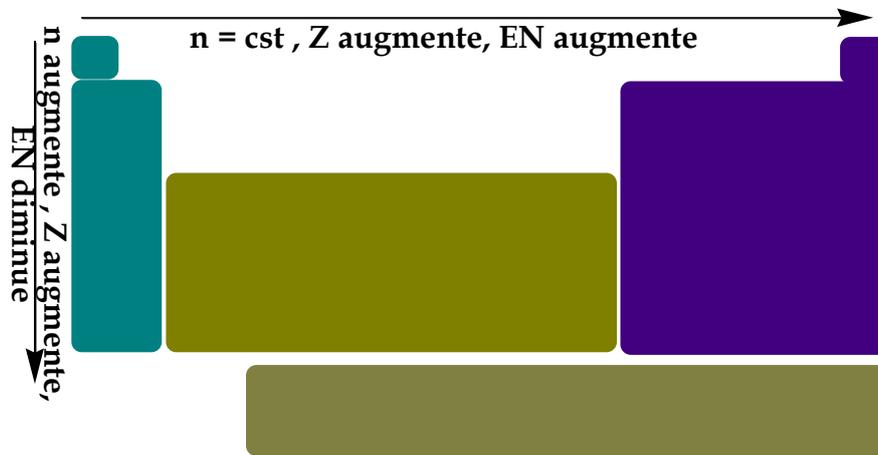
- Échelle de Pauling

$$\chi_B - \chi_A = \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} * E_{B-B}}}$$

E : énergie de dissociation en eV et $\chi_B > \chi_A$

L'électronégativité de gauche à droite, le nombre quantique principal n est constant et le nombre atomique Z augmente, et cela veut dire le que le nombre de proton augmente pour la même couche (charge nucléaire effective augmente) → l'électronégativité augmente.

Ainsi, dans le même groupe du haut en bas, le nombre atomique et le nombre quantique principal n augmentent et cela veut dire que le nombre de couche augmente
→ l'électronégativité diminue.

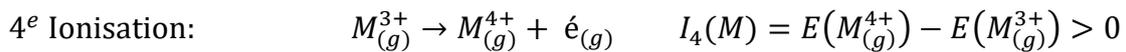
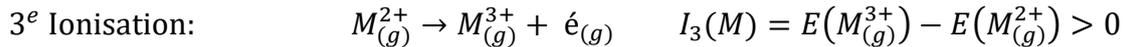
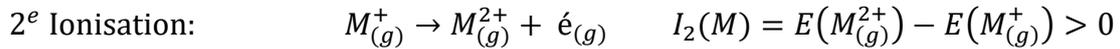
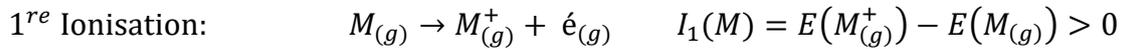


Note : les gaz nobles ne sont pas électronégatifs.

4.2. APPROXIMATION DE SLATER

4.2.1. Energie d'ionisation :

C'est l'énergie qu'il faut fournir à un atome à l'état gazeux pour lui arracher un électron (1^{re} ionisation). Il existe plusieurs ionisations (Z ionisations) :



Avec:

$$I_4(M) > I_3(M) > I_2(M) > I_1(M)$$

Pour calculer par exemple l'énergie de la première ionisation d'un atome M on doit calculer l'énergie de l'atome M et celle de l'ion M⁺:

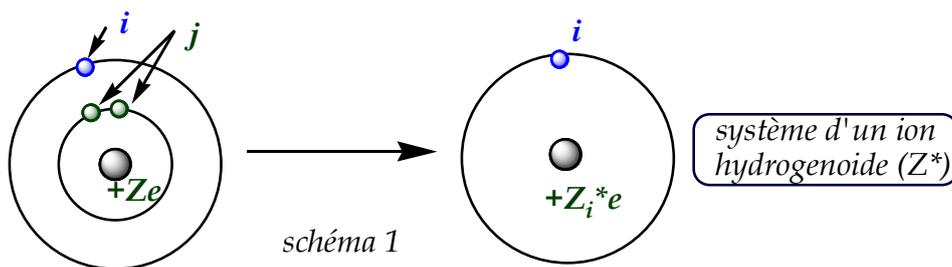
$$I_1 = E(M^+) - E(M)$$

4.2.2. Approximation de Slater : énergie d'une espèce polyélectronique :

L'énergie totale d'une espèce polyélectronique est la somme des énergies de ses électrons :

$$E_T(\text{espèce}) = \sum E_\epsilon$$

Selon Slater l'électron *i* est attiré par le noyau (+Ze) et repoussé par les électrons *j* (les électrons *j* exercent un effet d'écran sur l'électron *i*) (schéma 1)



La charge nucléaire effective Z_i^* tient compte à la fois de l'attraction du noyau (Z) et l'effet d'écran exercé par les électrons *j* sur l'électron *i* (σ_{ji}).

$$Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_{ji}$$

σ_{ji} : Cte d'écran due à l'é *j* sur l'é *i*

L'approximation de Slater, les électrons externes n'exercent pas d'effet d'écran sur les électrons internes. Par conséquent, la constante d'écran $\sigma_{2s/1s}$ est nulle. ⚠

L'énergie de l'électron i vaut :

$$E_i = \frac{Z_i^{*2}}{n^2} \times E_1(H)$$

Soit :

$$E_T(\text{espèce}) = \sum E_i$$

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

On considère les groupes de Slater suivant la disposition spatiale :

$$1s \ (2s \ 2p) \ (3s \ 3p) \ 3d \ (4s \ 4p) \ 4d \ 4f \ (5s \ 5p) \ 5d \ 5f \ (6s \ 6p)$$

Les e de même groupe de Slater ont la même énergie. ⚠

Le tableau ci-dessous résume l'effet d'écran (les constantes d'écran σ_{ji}) due aux électrons j sur l'électron i :

Groupe d'origine de l'électron i	Contributions des autres électrons j					Couches supérieures
	Couches $n-2, n-3, \dots$	Couche $n-1$	Couche n			
			s, p	d	f	
s, p	1,0	0,85	0,35*	0,0	0,0	0,0
d	1,0	1,0	1,0	0,35	0,0	0,0
f	1,0	1,0	1,0	1,0	0,35	0,0

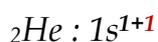
$$*\sigma_{1s/1s} = 0,31$$

a. Calcule de la charge nucléaire effective Z_i^* et l'énergie de l'électron E_i :

$$Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_{ji}$$

$$E_i = \frac{Z_i^{*2}}{n^2} \times E_1(H)$$

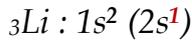
o Cas d'un électron du groupe (1s) de ${}^2\text{He}$:



$$Z_{1s}^* = 2 - [1 \times 0,31] = 1,69$$

$$E_{1s} = -13,6 \times \frac{1,69^2}{1^2} = -38,84 \text{ eV}$$

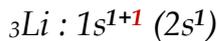
- Cas d'un électron du groupe (2s) de ${}^3\text{Li}$:



$$Z_{2s}^* = 3 - [2 \times 0,85] = 1,3$$

$$E_{2s} = -13,6 \times \frac{1,3^2}{2^2} = -5,74 \text{ eV}$$

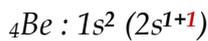
- Cas d'un électron du groupe (1s) de ${}^3\text{Li}$:



$$Z_{1s}^* = 3 - [1 \times 0,31] = 2,69$$

$$E_{1s} = -13,6 \times \frac{2,69^2}{1^2} = -98,41 \text{ eV}$$

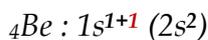
- Cas d'un électron du groupe (2s) de ${}^4\text{Be}$:



$$Z_{2s}^* = 4 - [1 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 1,95$$

$$E_{2s} = -13,6 \times \frac{1,95^2}{2^2} = -12,92 \text{ eV}$$

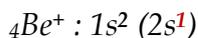
- Cas d'un électron du groupe (1s) de ${}^4\text{Be}$:



$$Z_{1s}^* = 4 - [1 \times 0,31] = 3,69$$

$$E_{1s} = -13,6 \times \frac{3,69^2}{1^2} = -185,17 \text{ eV}$$

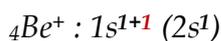
- Cas d'un électron du groupe (2s) de ${}^4\text{Be}^+$:



$$Z_{2s}^* = 4 - [2 \times 0,85] = 2,3$$

$$E_{2s} = -13,6 \times \frac{2,3^2}{2^2} = -17,98 \text{ eV}$$

- Cas d'un électron du groupe (1s) de ${}^4\text{Be}^+$:

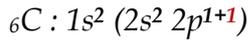


$$Z_{1s}^* = 4 - [1 \times 0,31] = 3,69$$

$$E_{1s} = -13,6 \times \frac{3,69^2}{1^2} = -185,17 \text{ eV}$$

On remarque que : $Z_{1s}^*(\text{Be}) = Z_{1s}^*(\text{Be}^+)$ ⚠

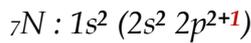
- Cas d'un électron du groupe (2s 2p) de ${}^6\text{C}$:



$$Z_{2s2p}^* = 6 - [3 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 3,25$$

$$E_{2s2p} = -13,6 \times \frac{3,25^2}{2^2} = -35,91 \text{ eV}$$

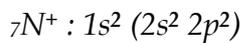
- Cas d'un électron du groupe (2s 2p) de ${}_7\text{N}$:



$$Z_{2s2p}^* = 7 - [4 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 3,9$$

$$E_{2s2p} = -13,6 \times \frac{3,9^2}{2^2} = -51,71 \text{ eV}$$

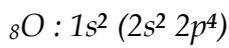
- Cas d'un électron du groupe (2s 2p) de ${}_7\text{N}^+$:



$$Z_{2s2p}^* = 7 - [3 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 4,25$$

$$E_{2s2p} = -13,6 \times \frac{4,25^2}{2^2} = -61,41 \text{ eV}$$

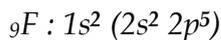
- Cas d'un électron du groupe (2s 2p) de ${}_8\text{O}$:



$$Z_{2s2p}^* = 8 - [5 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 4,55$$

$$E_{2s2p} = -13,6 \times \frac{4,55^2}{2^2} = -70,39 \text{ eV}$$

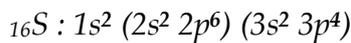
- Cas d'un électron du groupe (2s 2p) de ${}_9\text{F}$:



$$Z_{2s2p}^* = 9 - [6 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 5,2$$

$$E_{2s2p} = -13,6 \times \frac{5,2^2}{2^2} = -91,936 \text{ eV}$$

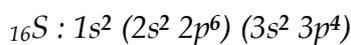
- Cas d'un électron du groupe (3s 3p) de ${}_{16}\text{S}$:



$$Z_{3s3p}^* = 16 - [5 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1] = 5,54$$

$$E_{3s3p} = -13,6 \times \frac{5,54^2}{3^2} = -46,37 \text{ eV}$$

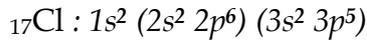
- Cas d'un électron du groupe (2s 2p) de ${}_{16}\text{S}$:



$$Z_{2s2p}^* = 16 - [7 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 11,85$$

$$E_{2s2p} = -13,6 \times \frac{11,85^2}{2^2} = -477,43 \text{ eV}$$

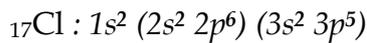
- Cas d'un électron du groupe (3s 3p) de ${}_{17}\text{Cl}$:



$$Z_{3s3p}^* = 17 - [6 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1] = 6,1$$

$$E_{3s3p} = -13,6 \times \frac{6,1^2}{3^2} = -56,22 \text{ eV}$$

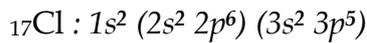
- Cas d'un électron du groupe (2s 2p) de ${}_{17}\text{Cl}$:



$$Z_{2s2p}^* = 17 - [7 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 12,85$$

$$E_{2s2p} = -13,6 \times \frac{12,85^2}{2^2} = -561,41 \text{ eV}$$

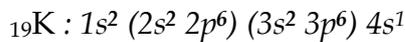
- Cas d'un électron du groupe 1s de ${}_{17}\text{Cl}$:



$$Z_{1s}^* = 17 - [1 \times 0,31] = 16,69$$

$$E_{1s} = -13,6 \times \frac{16,69^2}{1^2} = -3788,36 \text{ eV}$$

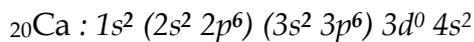
- Cas d'un électron du groupe 4s de ${}_{19}\text{K}$:



$$Z_{4s}^* = 19 - [8 \times 0,85 + 10 \times 1] = 2,2$$

$$E_{4s} = -13,6 \times \frac{2,2^2}{4^2} = -4,114 \text{ eV}$$

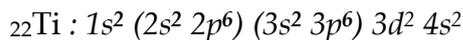
- Cas d'un électron du groupe 4s de ${}_{20}\text{Ca}$:



$$Z_{4s}^* = 20 - [1 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 10 \times 1] = 2,85$$

$$E_{4s} = -13,6 \times \frac{2,85^2}{4^2} = -6,9 \text{ eV}$$

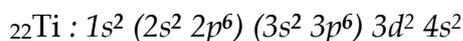
- Cas d'un électron du groupe 4s de ${}_{22}\text{Ti}$:



$$Z_{4s}^* = 22 - [1 \times 0,35 + 10 \times 0,85 + 10 \times 1] = 3,15$$

$$E_{4s} = -13,6 \times \frac{3,15^2}{4^2} = -8,43 \text{ eV}$$

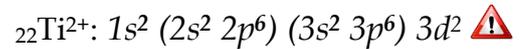
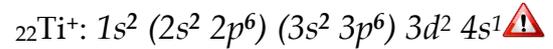
- Cas d'un électron du groupe 3d de ${}_{22}\text{Ti}$:



$$Z_{3d}^* = 22 - [1 \times 0,35 + 18 \times 1] = 3,65$$

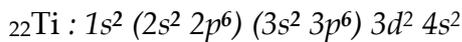
$$E_{3d} = -13,6 \times \frac{3,65^2}{3^2} = -20,13 \text{ eV}$$

$$Z_{3d}^*(Ti) > Z_{4s}^*(Ti)$$



$$Z_{(n-1)d}^* > Z_{ns}^*$$

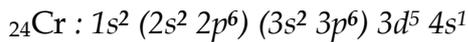
- Cas d'un électron du groupe (3s 3p) de ${}_{22}\text{Ti}$:



$$Z_{3d}^* = 22 - [7 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1] = 10,75$$

$$E_{3s3p} = -13,6 \times \frac{10,75^2}{3^2} = -174,62 \text{ eV}$$

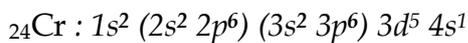
- Cas d'un électron du groupe 4s de ${}_{24}\text{Cr}$:



$$Z_{4s}^* = 24 - [13 \times 0,85 + 10 \times 1] = 2,95$$

$$E_{4s} = -13,6 \times \frac{2,95^2}{4^2} = -7,39 \text{ eV}$$

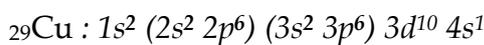
- Cas d'un électron du groupe 3d de ${}_{24}\text{Cr}$:



$$Z_{3d}^* = 24 - [4 \times 0,35 + 18 \times 1] = 4,6$$

$$E_{3d} = -13,6 \times \frac{4,6^2}{3^2} = -31,97 \text{ eV}$$

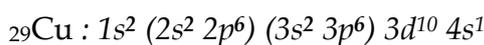
- Cas d'un électron du groupe 4s de ${}_{29}\text{Cu}$:



$$Z_{4s}^* = 29 - [18 \times 0,85 + 10 \times 1] = 3,7$$

$$E_{4s} = -13,6 \times \frac{3,7^2}{4^2} = -11,63 \text{ eV}$$

- Cas d'un électron du groupe 3d de ${}_{29}\text{Cu}$:

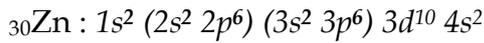


$$Z_{3d}^* = 29 - [9 \times 0,35 + 18 \times 1] = 7,85$$

$$E_{3d} = -13,6 \times \frac{7,85^2}{3^2} = -93,11 \text{ eV}$$

$$Z_{3d}^*(Cu) > Z_{4s}^*(Cu)$$

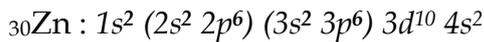
- Cas d'un électron du groupe 4s de ${}_{30}\text{Zn}$:



$$Z_{4s}^* = 30 - [1 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 10 \times 1] = 4,35$$

$$E_{4s} = -13,6 \times \frac{4,35^2}{4^2} = -66,08 \text{ eV}$$

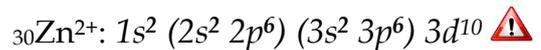
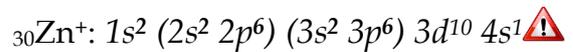
- Cas d'un électron du groupe 3d de ${}_{30}\text{Zn}$:



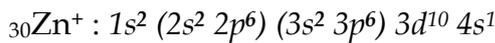
$$Z_{3d}^* = 30 - [9 \times 0,35 + 18 \times 1] = 8,85$$

$$E_{3d} = -13,6 \times \frac{8,85^2}{3^2} = -118,35 \text{ eV}$$

$$Z_{3d}^*(\text{Zn}) > Z_{4s}^*(\text{Zn})$$



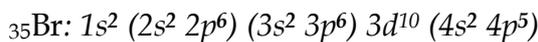
- Cas d'un électron du groupe 4s de ${}_{30}\text{Zn}^+$:



$$Z_{4s}^* = 30 - [18 \times 0,85 + 10 \times 1] = 4,7$$

$$E_{4s} = -13,6 \times \frac{4,7^2}{4^2} = -18,77 \text{ eV}$$

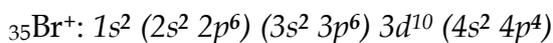
- Cas d'un électron du groupe (4s 4p) de ${}_{35}\text{Br}$:



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

$$E_{4s4p} = -13,6 \times \frac{7,6^2}{4^2} = -49,096 \text{ eV}$$

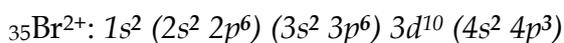
- Cas d'un électron du groupe (4s 4p) de ${}_{35}\text{Br}^+$:



$$Z_{4s4p}^* = 35 - [5 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 10 \times 1] = 7,95$$

$$E_{4s4p} = -13,6 \times \frac{7,95^2}{4^2} = -53,72 \text{ eV}$$

- Cas d'un électron du groupe (4s 4p) de ${}_{35}\text{Br}^{2+}$:



$$Z_{4s4p}^* = 35 - [4 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 10 \times 1] = 8,3$$

$$E_{4s4p} = -13,6 \times \frac{8,3^2}{4^2} = -58,55 \text{ eV}$$

b. Calcul de l'énergie d'une espèce polyélectronique et énergies d'ionisation :

$$Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_{ji}$$

$$E_i = \frac{Z_i^{*2}}{n^2} \times E_1(H)$$

$$E_T(\text{espèce}) = \sum E_i$$

○ Energie de l'atome de l'Hélium ${}_2\text{He}$:

${}_2\text{He} : 1s^2$

$$Z_{1s}^*(\text{He}) = 2 - [1 \times 0,31] = 1,69$$

$$E_{1s}(\text{He}) = -13,6 \times \frac{1,69^2}{1^2} = -38,84 \text{ eV}$$

$$E(\text{He}) = 2 \times E_{1s}(\text{He}) = -2 \times 38,84 = -77,68 \text{ eV}$$

○ Energie de l'ion ${}_2\text{He}^+$:

${}_2\text{He}^+ : 1s^1$

$$Z_{1s}^*(\text{He}) = Z = 2$$

$$E_{1s}(\text{He}^+) = -13,6 \times \frac{2^2}{1^2} = -54,4 \text{ eV}$$

$$E(\text{He}^+) = E_{1s}(\text{He}^+) = -54,4 \text{ eV}$$

○ Energie de 1^{re} ionisation de l'Hélium ${}_2\text{He}$:



$$I_1(\text{He}) = E(\text{He}^+) - E(\text{He}) = -54,4 + 77,68 = 23,28 \text{ eV}$$

$$I_2(\text{He}) = 0 - E(\text{He}^+) = 54,4 \text{ eV} \quad \triangle$$

○ Energie de l'atome de Lithium ${}_3\text{Li}$:

${}_3\text{Li} : 1s^2 (2s^1)$

$$E(\text{Li}) = E_{2s}(\text{Li}) + 2 \times E_{1s}(\text{Li})$$

$E_{2s}(\text{Li})$:

$$Z_{2s}^*(\text{Li}) = 3 - [2 \times 0,85] = 1,3$$

$$E_{2s}(\text{Li}) = -13,6 \times \frac{1,3^2}{2^2} = -5,74 \text{ eV}$$

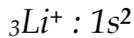
$E_{1s}(\text{Li})$:

$$Z_{1s}^*(\text{Li}) = 3 - [1 \times 0,31] = 2,69$$

$$E_{1s}(\text{Li}) = -13,6 \times \frac{2,69^2}{1^2} = -98,41 \text{ eV}$$

$$E(\text{Li}) = E_{2s}(\text{Li}) + 2 \times E_{1s}(\text{Li}) = -5,74 - 2 \times 98,41 = -202,56 \text{ eV}$$

○ Energie de l'ion ${}_3\text{Li}^+$:



$$E(\text{Li}^+) = 2E_{1s}(\text{Li}^+)$$

$$Z_{1s}^*(\text{Li}^+) = 3 - [1 \times 0,31] = 2,69$$

$$E_{1s}(\text{Li}^+) = -13,6 \times \frac{2,69^2}{1^2} = -98,41 \text{ eV} = \mathbf{E_{1s}(\text{Li})} \triangleleft$$

$$E(\text{Li}^+) = 2 \times E_{1s}(\text{Li}^+) = -2 \times 98,41 = -196,82 \text{ eV}$$

○ Energie de 1^{re} ionisation du Lithium ${}_3\text{Li}$:

$$1^{\text{re}} \text{ Ionisation: } \text{Li}_{(g)} \rightarrow \text{Li}_{(g)}^+ + e_{(g)} \quad I_1 = E(\text{Li}_{(g)}^+) - E(\text{Li}_{(g)}) > 0$$

$$I_1(\text{Li}) = E(\text{Li}^+) - E(\text{Li}) = -169,82 + 202,56 = 5,74 \text{ eV}$$

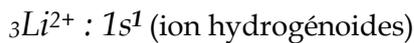
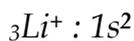
Remarque :

$2E_{1s}(\text{Li}^+) = 2E_{1s}(\text{Li})$: Car on n'a pas touché au groupe $1s$ (on n'a pas enlevé un électron du groupe), et donc l'énergie ne change pas.

$$I_1(\text{Li}) = E(\text{Li}^+) - E(\text{Li}) = 2E_{1s}(\text{Li}^+) - E_{2s}(\text{Li}) - 2E_{1s}(\text{Li}) = -E_{2s}(\text{Li}) = 5,74 \text{ eV}$$

○ Energie de 2^e ionisation du Lithium ${}_3\text{Li}$:

$$2^{\text{e}} \text{ Ionisation: } \text{Li}_{(g)}^+ \rightarrow \text{Li}_{(g)}^{2+} + e_{(g)} \quad I_2 = E(\text{Li}_{(g)}^{2+}) - E(\text{Li}_{(g)}^+) > 0$$



$$I_2(\text{Li}) = E(\text{Li}^{2+}) - E(\text{Li}^+) = E_{1s}(\text{Li}^{2+}) - 2E_{1s}(\text{Li}^+)$$

$$E_{1s}(\text{Li}^+) = -98,41 \text{ eV}$$

$$E_{1s}(\text{Li}^{2+}) = -13,6 \times \frac{3^2}{1^2} = -122,4 \text{ eV}$$

$$I_2(\text{Li}) = E_{1s}(\text{Li}^{2+}) - 2 \times E_{1s}(\text{Li}^+) = -122,4 + 2 \times 98,41 = 74,42 \text{ eV}$$

$$I_3(\text{Li}) = 0 - E(\text{Li}^{2+}) = 122,4 \text{ eV} \triangleleft$$

○ Energies d'ionisation du Bore ${}_5\text{B}$:

$$1^{\text{re}} \text{ Ionisation: } \text{B}_{(g)} \rightarrow \text{B}_{(g)}^+ + e_{(g)} \quad I_1 = E(\text{B}_{(g)}^+) - E(\text{B}_{(g)}) > 0$$

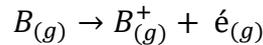
$$2^{\text{e}} \text{ Ionisation: } \text{B}_{(g)}^+ \rightarrow \text{B}_{(g)}^{2+} + e_{(g)} \quad I_2 = E(\text{B}_{(g)}^{2+}) - E(\text{B}_{(g)}^+) > 0$$

$$3^{\text{e}} \text{ Ionisation: } \text{B}_{(g)}^{2+} \rightarrow \text{B}_{(g)}^{3+} + e_{(g)} \quad I_3 = E(\text{B}_{(g)}^{3+}) - E(\text{B}_{(g)}^{2+}) > 0$$

$$4^{\text{e}} \text{ Ionisation: } \text{B}_{(g)}^{3+} \rightarrow \text{B}_{(g)}^{4+} + e_{(g)} \quad I_4 = E(\text{B}_{(g)}^{4+}) - E(\text{B}_{(g)}^{3+}) > 0$$

$$5^e \text{ Ionisation: } B_{(g)}^{4+} \rightarrow B_{(g)}^{5+} + e_{(g)} \quad I_5 = E(B_{(g)}^{5+}) - E(B_{(g)}^{4+}) = -E(B_{(g)}^{4+}) > 0$$

- Energie de 1^{re} ionisation de $_5B$:



$$_5B: 1s^2 (2s^2 2p^1)$$

$$_5B^+: 1s^2 (2s^2)$$

$$I_1(B) = E(B_{(g)}^+) - E(B_{(g)})$$

$$I_1(B) = 2E_{2s}(B^+) + 2E_{1s}(B^+) - 3E_{2s2p}(B) - 2E_{1s}(B)$$

$$I_1(B) = 2E_{2s}(B^+) - 3E_{2s2p}(B)$$

$E_{2s}(B^+) :$

$$Z_{2s}^*(B^+) = 5 - [0,35 + 2 \times 0,85] = 2,95$$

$$E_{2s}(B^+) = -13,6 \times \frac{2,95^2}{2^2} = -29,5885 \text{ eV}$$

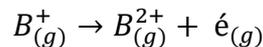
$E_{2s2p}(B) :$

$$Z_{2s2p}^*(B) = 5 - [2 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 2,6$$

$$E_{2s2p}(B) = -13,6 \times \frac{2,6^2}{2^2} = -22,984 \text{ eV}$$

$$I_1(B) = 2 \times E_{2s}(B^+) - 3 \times E_{2s2p}(B) = 9,775 \text{ eV}$$

- Energie de 2^e ionisation de $_5B$:



$$_5B^+: 1s^2 (2s^2)$$

$$_5B^{2+}: 1s^2 (2s^1)$$

$$I_2(B) = E(B_{(g)}^{2+}) - E(B_{(g)}^+) = E_{2s}(B^{2+}) + 2E_{1s}(B^{2+}) - 2E_{2s}(B^+) - 2E_{1s}(B^+)$$

$$I_2 = E_{2s}(B^{2+}) - 2 \times E_{2s}(B^+)$$

$E_{2s}(B^{2+}) :$

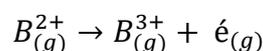
$$Z_{2s}^*(B^{2+}) = 5 - [2 \times 0,85] = 3,3$$

$$E_{2s}(B^{2+}) = -13,6 \times \frac{3,3^2}{2^2} = -37,026 \text{ eV}$$

$$E_{2s}(B^+) = -29,5885 \text{ eV}$$

$$I_2(B) = E_{2s}(B^{2+}) - 2 \times E_{2s}(B^+) = 22,151 \text{ eV}$$

- Energie de 3^e ionisation de $_5B$:



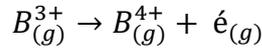
$$_5B^{2+}: 1s^2 (2s^1)$$

${}_5\text{B}^{3+}: 1s^2$

$$I_3(B) = E(B_{(g)}^{3+}) - E(B_{(g)}^{2+}) = 2E_{1s}(B^{3+}) - E_{2s}(B^{2+}) - 2E_{1s}(B^{2+})$$

$$I_3(B) = -E_{2s}(B^{2+}) = 37,026 \text{ eV}$$

- Energie de 4^e ionisation de ${}_5\text{B}$:



${}_5\text{B}^{3+}: 1s^2$

${}_5\text{B}^{4+}: 1s^1$

$$I_4(B) = E(B_{(g)}^{4+}) - E(B_{(g)}^{3+}) = E_{1s}(B^{4+}) - 2E_{1s}(B^{3+})$$

$E_{1s}(B^{3+})$:

$$Z_{1s}^*(B^{3+}) = 5 - [0,31] = 4,69$$

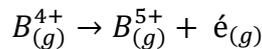
$$E_{1s}(B^{3+}) = -13,6 \times \frac{4,69^2}{1^2} = -299,14696 \text{ eV}$$

$E_{1s}(B^{4+})$:

$$Z_{1s}^*(B^{4+}) = Z = 5 \quad E_{1s}(B^{4+}) = -13,6 \times \frac{5^2}{1^2} = -340 \text{ eV}$$

$$I_4(B) = E_{1s}(B^{4+}) - 2 \times E_{1s}(B^{3+}) = 258,29 \text{ eV}$$

- Energie de 5^e ionisation de ${}_5\text{B}$:



$$I_5(B) = E(B_{(g)}^{5+}) - E(B_{(g)}^{4+}) = -E(B_{(g)}^{4+}) = -E_{1s}(B^{4+}) = 340 \text{ eV}$$

o Energies d'ionisation du Potassium ${}_{19}\text{K}$:

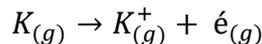
$$1^{\text{re}} \text{ Ionisation:} \quad K_{(g)} \rightarrow K_{(g)}^+ + e_{(g)} \quad I_1 = E(K_{(g)}^+) - E(K_{(g)}) > 0$$

$$2^{\text{e}} \text{ Ionisation:} \quad K_{(g)}^+ \rightarrow K_{(g)}^{2+} + e_{(g)} \quad I_2 = E(K_{(g)}^{2+}) - E(K_{(g)}^+) > 0$$

$$3^{\text{e}} \text{ Ionisation:} \quad K_{(g)}^{2+} \rightarrow K_{(g)}^{3+} + e_{(g)} \quad I_3 = E(K_{(g)}^{3+}) - E(K_{(g)}^{2+}) > 0$$

$$4^{\text{e}} \text{ Ionisation:} \quad K_{(g)}^{3+} \rightarrow K_{(g)}^{4+} + e_{(g)} \quad I_4 = E(K_{(g)}^{4+}) - E(K_{(g)}^{3+}) > 0$$

- Energie de 1^{re} ionisation de ${}_{19}\text{K}$:



${}_{19}\text{K}: 1s^2 (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) 4s^1$

${}_{19}\text{K}^+: 1s^2 (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6)$

$$I_1(K) = E(K^+) - E(K)$$

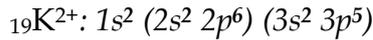
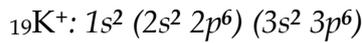
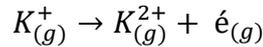
$$I_1(K) = 8E_{3s3p}(K^+) + 8E_{2s2p}(K^+) + 2E_{1s}(K^+) - E_{4s}(K) - 8E_{3s3p}(K) - 8E_{2s2p}(K) - 2E_{1s}(K) = -E_{4s}(K)$$

$$Z_{4s}^* = 19 - [8 \times 0,85 + 10 \times 1] = 2,2$$

$$E_{4s} = -13,6 \times \frac{2,2^2}{4^2} = -4,114 \text{ eV}$$

$$I_1(K) = -E_{4s}(K) = 4,114 \text{ eV}$$

- Energie de 2^e ionisation de ¹⁹K :



$$I_2(K) = E(K^{2+}) - E(K^+)$$

$$I_2(K) = 7E_{3s3p}(K^{2+}) + 8E_{2s2p}(K^{2+}) + 2E_{1s}(K^{2+}) - 8E_{3s3p}(K^+) - 8E_{2s2p}(K^+) - 2E_{1s}(K^+) = 7E_{3s3p}(K^{2+}) - 8E_{3s3p}(K^+)$$

$E_{3s3p}(K^{2+})$:

$$Z_{3s3p}^*(K^{2+}) = 19 - [6 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1] = 8,1$$

$$E_{3s3p}(K^{2+}) = -13,6 \times \frac{8,1^2}{3^2} = -99,144 \text{ eV}$$

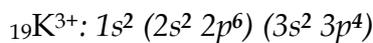
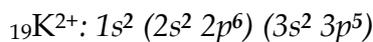
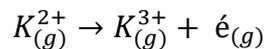
$E_{3s3p}(K^+)$:

$$Z_{3s3p}^*(K^+) = 19 - [7 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1] = 7,75$$

$$E_{3s3p}(K^+) = -13,6 \times \frac{7,75^2}{3^2} = -90,76 \text{ eV}$$

$$I_2(K) = 7 \times E_{3s3p}(K^{2+}) - 8 \times E_{3s3p}(K^+) = -7 \times 99,144 + 8 \times 90,76 = 32,072 \text{ eV}$$

- Energie de 3^e ionisation de ¹⁹K :



$$I_3(K) = E(K^{3+}) - E(K^{2+})$$

$$I_3(K) = 6E_{3s3p}(K^{3+}) + 8E_{2s2p}(K^{3+}) + 2E_{1s}(K^{3+}) - 7E_{3s3p}(K^{2+}) - 8E_{2s2p}(K^{2+}) - 2E_{1s}(K^{2+}) = 6E_{3s3p}(K^{3+}) - 7E_{3s3p}(K^{2+})$$

$$E_{3s3p}(K^{2+}) = -99,144 \text{ eV}$$

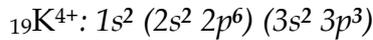
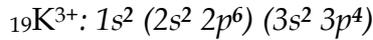
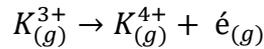
$E_{3s3p}(K^{3+})$:

$$Z_{3s3p}^*(K^{3+}) = 19 - [5 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1] = 8,45$$

$$E_{3s3p}(K^{3+}) = -13,6 \times \frac{8,45^2}{3^2} = -107,897 \text{ eV}$$

$$I_3(K) = 6 \times E_{3s3p}(K^{3+}) - 7 \times E_{3s3p}(K^{2+}) = -6 \times 107,897 + 7 \times 99,144 = \mathbf{46,626 eV}$$

- Energie de 4^e ionisation de ${}_{19}K$:



$$I_4(K) = E(K^{4+}) - E(K^{3+})$$

$$I_4(K) = 5E_{3s3p}(K^{4+}) + 8E_{2s2p}(K^{4+}) + 2E_{1s}(K^{4+}) - 6E_{3s3p}(K^{3+}) - 8E_{2s2p}(K^{3+})$$

$$- 2E_{1s}(K^{3+}) = 5E_{3s3p}(K^{4+}) - 6E_{3s3p}(K^{3+})$$

$$E_{3s3p}(K^{3+}) = -107,897 eV$$

$E_{3s3p}(K^{4+})$:

$$Z_{3s3p}^*(K^{4+}) = 19 - [4 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1] = 8,8$$

$$E_{3s3p}(K^{4+}) = -13,6 \times \frac{8,8^2}{3^2} = -117,02 eV$$

$$I_4(K) = 5 \times E_{3s3p}(K^{4+}) - 6 \times E_{3s3p}(K^{3+}) = -5 \times 117,02 + 6 \times 107,897 = \mathbf{62,282 eV}$$

$$I_4(K) > I_3(K) > I_2(K) > I_1(K)$$

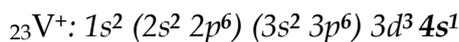
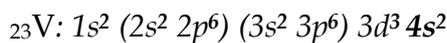
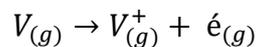
o Energies d'ionisation du Vanadium ${}_{23}V$:

$$1^{re} \text{ Ionisation: } V_{(g)} \rightarrow V_{(g)}^+ + e_{(g)} \quad I_1 = E(V_{(g)}^+) - E(V_{(g)}) > 0$$

$$2^{e} \text{ Ionisation: } V_{(g)}^+ \rightarrow V_{(g)}^{2+} + e_{(g)} \quad I_2 = E(V_{(g)}^{2+}) - E(V_{(g)}^+) > 0$$

$$3^{e} \text{ Ionisation: } V_{(g)}^{2+} \rightarrow V_{(g)}^{3+} + e_{(g)} \quad I_3 = E(V_{(g)}^{3+}) - E(V_{(g)}^{2+}) > 0$$

Energie de la 1^e ionisation de ${}_{23}V$:



$$I_1 = E(V_{(g)}^+) - E(V_{(g)})$$

$$I_1(V) = E_{4s}(V^+) + 3E_{3d}(V^+) + 8E_{3s3p}(V^+) + 8E_{2s2p}(V^+) + 2E_{1s}(V^+) - 2E_{4s}(V) - 3E_{3d}(V)$$

$$- 8E_{3s3p}(V) - 8E_{2s2p}(V) - 2E_{1s}(V) = E_{4s}(V^+) - 2E_{4s}(V)$$

$E_{4s}(V^+) :$

$$Z_{4s}^*(V^+) = 23 - [11 \times 0,85 + 10 \times 1] = 3,65$$

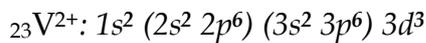
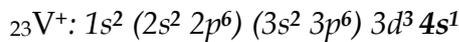
$$E_{4s}(V^+) = -13,6 \times \frac{3,65^2}{4^2} = -11,32 \text{ eV}$$

 $E_{4s}(V) :$

$$Z_{4s}^*(V) = 23 - [1 \times 0,35 + 11 \times 0,85 + 10 \times 1] = 3,3$$

$$E_{4s}(V) = -13,6 \times \frac{3,3^2}{4^2} = -9,2565 \text{ eV}$$

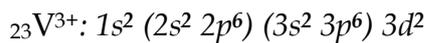
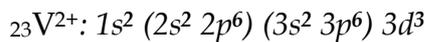
$$I_1(V) = E_{4s}(V^+) - 2 \times E_{4s}(V) = 7,193 \text{ eV}$$

Energie de la 2^e ionisation de ${}_{23}\text{V}$:

$$I_2(V) = E(V^{2+}) - E(V^+)$$

$$I_2(V) = 3E_{3d}(V^{2+}) + 8E_{3s3p}(V^{2+}) + 8E_{2s2p}(V^{2+}) + 2E_{1s}(V^{2+}) - 3E_{3d}(V^+) - 8E_{3s3p}(V^+) - 8E_{2s2p}(V^+) - 2E_{1s}(V^+) - E_{4s}(V^+) = -E_{4s}(V^+)$$

$$I_2(V) = -E_{4s}(V^+) = 11,32 \text{ eV}$$

Energie de la 3^e ionisation de ${}_{23}\text{V}$:

$$I_3(V) = E(V^{3+}) - E(V^{2+})$$

$$I_3(V) = 2E_{3d}(V^{3+}) + 8E_{3s3p}(V^{3+}) + 8E_{2s2p}(V^{3+}) + 2E_{1s}(V^{3+}) - 3E_{3d}(V^{2+}) - 8E_{3s3p}(V^{2+}) - 8E_{2s2p}(V^{2+}) - 2E_{1s}(V^{2+}) = 2E_{3d}(V^{3+}) - 3E_{3d}(V^{2+})$$

 $E_{3d}(V^{3+}) :$

$$Z_{3d}^*(V^{3+}) = 23 - [1 \times 0,35 + 18 \times 1] = 4,65$$

$$E_{3d}(V^{3+}) = -13,6 \times \frac{4,65^2}{3^2} = -32,674 \text{ eV}$$

 $E_{3d}(V^{2+}) :$

$$Z_{3d}^*(V^{2+}) = 23 - [2 \times 0,35 + 18 \times 1] = 4,3$$

$$E_{3d}(V^{2+}) = -13,6 \times \frac{4,3^2}{3^2} = -27,94 \text{ eV}$$

$$I_3(V) = 2 \times E_{3d}(V^{3+}) - 3 \times E_{3d}(V^{2+}) = 18,47 \text{ eV}$$

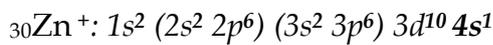
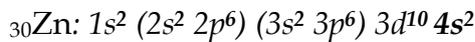
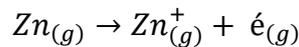
○ Energies d'ionisation du Zinc ${}_{30}\text{Zn}$:

$$1^{\text{re}} \text{ Ionisation: } \quad \text{Zn}_{(g)} \rightarrow \text{Zn}_{(g)}^+ + \acute{e}_{(g)} \quad I_1 = E(\text{Zn}_{(g)}^+) - E(\text{Zn}_{(g)}) > 0$$

$$2^{\text{e}} \text{ Ionisation: } \quad \text{Zn}_{(g)}^+ \rightarrow \text{Zn}_{(g)}^{2+} + \acute{e}_{(g)} \quad I_2 = E(\text{Zn}_{(g)}^{2+}) - E(\text{Zn}_{(g)}^+) > 0$$

$$3^{\text{e}} \text{ Ionisation: } \quad \text{Zn}_{(g)}^{2+} \rightarrow \text{Zn}_{(g)}^{3+} + \acute{e}_{(g)} \quad I_3 = E(\text{Zn}_{(g)}^{3+}) - E(\text{Zn}_{(g)}^{2+}) > 0$$

Energie de la 1^e ionisation de ${}_{30}\text{Zn}$:



$$I_1 = E(V_{(g)}^+) - E(V_{(g)})$$

$$I_1(\text{Zn}) = E_{4s}(\text{Zn}^+) + 10E_{3d}(\text{Zn}^+) + 8E_{3s3p}(\text{Zn}^+) + 8E_{2s2p}(\text{Zn}^+) + 2E_{1s}(\text{Zn}^+) - 2E_{4s}(\text{Zn}) \\ - 10E_{3d}(\text{Zn}) - 8E_{3s3p}(\text{Zn}) - 8E_{2s2p}(\text{Zn}) - 2E_{1s}(\text{Zn}) = E_{4s}(\text{Zn}^+) - 2E_{4s}(\text{Zn})$$

$$E_{4s}(\text{Zn}^+) :$$

$$Z_{4s}^*(\text{Zn}^+) = 30 - [18 \times 0,85 + 10 \times 1] = 4,7$$

$$E_{4s}(\text{Zn}^+) = -13,6 \times \frac{4,7^2}{4^2} = -18,77 \text{ eV}$$

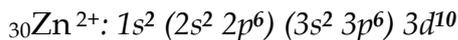
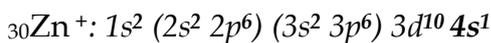
$$E_{4s}(\text{Zn}) :$$

$$Z_{4s}^*(\text{Zn}) = 30 - [1 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 10 \times 1] = 4,35$$

$$E_{4s}(\text{Zn}) = -13,6 \times \frac{4,35^2}{4^2} = -16,084 \text{ eV}$$

$$I_1(\text{Zn}) = E_{4s}(\text{Zn}^+) - 2 \times E_{4s}(\text{Zn}) = 13,398 \text{ eV}$$

Energie de la 2^e ionisation de ${}_{30}\text{Zn}$:

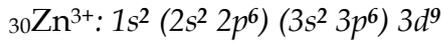
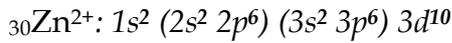


$$I_2(\text{Zn}) = E(\text{Zn}^{2+}) - E(\text{Zn}^+)$$

$$I_2(\text{Zn}) = 10E_{3d}(\text{Zn}^{2+}) + 8E_{3s3p}(\text{Zn}^{2+}) + 8E_{2s2p}(\text{Zn}^{2+}) + 2E_{1s}(\text{Zn}^{2+}) - 10E_{3d}(\text{Zn}^+) \\ - 8E_{3s3p}(\text{Zn}^+) - 8E_{2s2p}(\text{Zn}^+) - 2E_{1s}(\text{Zn}^+) - E_{4s}(\text{Zn}^+) = -E_{4s}(\text{Zn}^+)$$

$$I_2(\text{Zn}) = -E_{4s}(\text{Zn}^+) = 18,77 \text{ eV}$$

Energie de la 3^e ionisation de ${}_{30}\text{Zn}$:



$$I_3(\text{Zn}) = E(\text{Zn}^{3+}) - E(\text{Zn}^{2+})$$

$$I_3(V) = 9E_{3d}(\text{Zn}^{3+}) + 8E_{3s3p}(\text{Zn}^{3+}) + 8E_{2s2p}(\text{Zn}^{3+}) + 2E_{1s}(\text{Zn}^{3+}) - 10E_{3d}(\text{Zn}^{2+}) \\ - 8E_{3s3p}(\text{Zn}^{2+}) - 8E_{2s2p}(\text{Zn}^{2+}) - 2E_{1s}(\text{Zn}^{2+}) = 9E_{3d}(\text{Zn}^{3+}) - 10E_{3d}(\text{Zn}^{2+})$$

$E_{3d}(\text{Zn}^{3+}) :$

$$Z_{3d}^*(\text{Zn}^{3+}) = 30 - [8 \times 0,35 + 18 \times 1] = 9,2$$

$$E_{3d}(\text{Zn}^{3+}) = -13,6 \times \frac{9,2^2}{3^2} = -124,138 \text{ eV}$$

$E_{3d}(\text{Zn}^{2+}) :$

$$Z_{3d}^*(\text{Zn}^{2+}) = 30 - [9 \times 0,35 + 18 \times 1] = 8,85$$

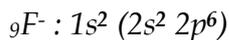
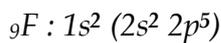
$$E_{3d}(\text{Zn}^{2+}) = -13,6 \times \frac{8,85^2}{3^2} = -114,873 \text{ eV}$$

$$I_3(\text{Zn}) = 9 \times E_{3d}(\text{Zn}^{3+}) - 10 \times E_{3d}(\text{Zn}^{2+}) = 31,488 \text{ eV}$$

Affinité électronique de ${}_{9}\text{F}$:

$$E. d'attachement: \quad F_{(g)} + e_{(g)} \rightarrow F_{(g)}^- \quad E_{att}(F) = E(F_{(g)}^-) - E(F_{(g)}) < 0$$

$$A. E(F) = -E_{att}(F)$$



$$E_{att}(F) = E(F_{(g)}^-) - E(F_{(g)})$$

$$E_{att}(F) = 8E_{2s2p}(F^-) + 2E_{1s}(F^-) - 7E_{2s2p}(F) - 2E_{1s}(F)$$

$$E_{att}(F) = 8E_{2s2p}(F^-) - 7E_{2s2p}(F)$$

$E_{2s2p}(F) :$

$$Z_{2s2p}^*(F) = 9 - [6 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 5,2$$

$$E_{2s2p}(F) = -13,6 \times \frac{5,2^2}{2^2} = -91,936 \text{ eV}$$

$E_{2s2p}(F^-) :$

$$Z_{2s2p}^*(F^-) = 9 - [7 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 4,85$$

$$E_{2s2p}(F^-) = -13,6 \times \frac{4,85^2}{2^2} = -79,9765 \text{ eV}$$

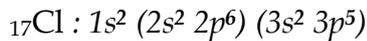
$$E_{att}(F) = 8 \times E_{2s2p}(F^-) - 7 \times E_{2s2p}(F) = 3,73 \text{ eV} \triangle$$

Exercice d'application :

Soit l'élément chimique ${}_{17}\text{Cl}$. En utilisant les approximations de Slater, calculer :

- Le rayon orbitélaire, ainsi que l'énergie orbitélaire de l'atome.
- L'énergie de la première ionisation.
- L'affinité électronique.
- L'électronégativité selon l'échelle de Mulliken.
- L'électronégativité selon l'échelle d'Alred et Rochow.

- **Le rayon de covalence, ainsi que l'énergie orbitélaire de l'atome :**

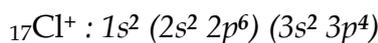
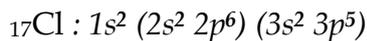
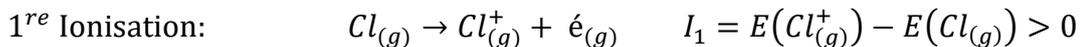


$$Z_{3s3p}^*(\text{Cl}) = 17 - [6 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1] = 6,1$$

$$E_{3s3p}(\text{Cl}) = -13,6 \times \frac{6,1^2}{3^2} = -56,22 \text{ eV}$$

$$R(\text{Å}) = 0,215 \frac{n^2}{Z^*} + 0,145n + 0,223 = 0,215 \times \frac{3^2}{6,1} + 0,145 \times 3 + 0,223 = 0,975 \text{ Å}$$

- **L'énergie de la première ionisation :**



$$I_1(\text{Cl}) = E(\text{Cl}_{(g)}^+) - E(\text{Cl}_{(g)})$$

$$\begin{aligned} I_1(\text{Cl}) &= 6E_{3s3p}(\text{Cl}^+) + 8E_{2s2p}(\text{Cl}^+) + 2E_{1s}(\text{Cl}^+) - 7E_{3s3p}(\text{Cl}) - 8E_{2s2p}(\text{Cl}) - 2E_{1s}(\text{Cl}) \\ &= 6E_{3s3p}(\text{Cl}^+) - 7E_{3s3p}(\text{Cl}) \end{aligned}$$

$E_{3s3p}(\text{Cl}) :$

$$Z_{3s3p}^*(\text{Cl}) = 17 - [6 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1] = 6,1$$

$$E_{3s3p}(\text{Cl}) = -13,6 \times \frac{6,1^2}{3^2} = -56,22 \text{ eV}$$

$E_{3s3p}(\text{Cl}^+) :$

$$Z_{3s3p}^*(\text{Cl}^+) = 17 - [5 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1] = 6,45$$

$$E_{3s3p}(\text{Cl}^+) = -13,6 \times \frac{6,45^2}{3^2} = -62,866 \text{ eV}$$

$$I_1(\text{Cl}) = 6E_{3s3p}(\text{Cl}^+) - 7E_{3s3p}(\text{Cl}) = 16,344 \text{ eV}$$

- **L'affinité électronique :**

$$E. d'attachement: \quad \text{Cl}_{(g)} + e_{(g)} \rightarrow \text{Cl}_{(g)}^- \quad E_{att}(\text{Cl}) = E(\text{Cl}_{(g)}^-) - E(\text{Cl}_{(g)}) < 0$$

$$A. E(\text{Cl}) = -E_{att}(\text{Cl})$$

$${}_{17}\text{Cl}: 1s^2 (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^5)$$

$${}_{17}\text{Cl}^- : 1s^2 (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6)$$

$$E_{att}(\text{Cl}) = E(\text{Cl}_{(g)}^-) - E(\text{Cl}_{(g)})$$

$$\begin{aligned} E_{att}(\text{Cl}) &= 8E_{3s3p}(\text{Cl}^-) + 8E_{2s2p}(\text{Cl}^-) + 2E_{1s}(\text{Cl}^-) - 7E_{3s3p}(\text{Cl}) - 8E_{2s2p}(\text{Cl}) - 2E_{1s}(\text{Cl}) \\ &= 8E_{3s3p}(\text{Cl}^-) - 7E_{3s3p}(\text{Cl}) \end{aligned}$$

$$E_{3s3p}(\text{Cl}) :$$

$$Z_{3s3p}^*(\text{Cl}) = 17 - [6 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1] = 6,1$$

$$E_{3s3p}(\text{Cl}) = -13,6 \times \frac{6,1^2}{3^2} = -56,22 \text{ eV}$$

$$E_{3s3p}(\text{Cl}^-) :$$

$$Z_{3s3p}^*(\text{Cl}^-) = 17 - [7 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1] = 5,75$$

$$E_{3s3p}(\text{Cl}^-) = -13,6 \times \frac{5,75^2}{3^2} = -49,96 \text{ eV}$$

$$E_{att}(\text{Cl}) = 8E_{3s3p}(\text{Cl}^-) - 7E_{3s3p}(\text{Cl}) = -6,14 \text{ eV}$$

$$A. E(\text{Cl}) = -E_{att}(\text{Cl}) = 6,14 \text{ eV}$$

- **L'électronégativité selon l'échelle de Mulliken :**

$$\chi(\text{Cl}) = 0,21 [I_1(\text{Cl}) + A. E(\text{Cl})] = 4,7$$

5.1. La théorie de Lewis - Kossel - Langmuir

Les molécules, les ions polyatomiques et les cristaux sont des exemples d'édifices chimiques. Une molécule est une entité chimique électriquement neutre, formée d'un nombre limité d'atomes.

5.1.1. Diagramme de Lewis, règle de l'octet, les ions les plus stables des éléments

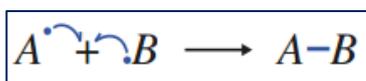
1 IA		2 IIA										13 IIIA					14 IVA				15 VA			16 VIA		17 VIIA	18 VIIIA
1 1.0079 H 1s ¹ HYDROGÈNE	X ⁺ ← ions plus stables * Notation de Lewis ← la valence (nombre de valence) N _v ** 1 H- $\bar{\cdot}$ F H est monovalent											** la valence d'un atome, c'est-à-dire le nombre x de liaisons covalentes auxquelles peut participer cet atome. pour N _v > 4: x = 8 - N _v					Inerte (stable) $\bar{\cdot}$ 18 4.0026 He 1s ² (duet) HÉLIUM										
3 6.941 Li 2s ¹ LITHIUM	4 9.0122 Be 2s ² BÉRYLLIUM	couche de valence *- les métaux donnent des cations et pas des anions. -les semi-métaux donnent des cations et des anions (Sb)										5 10.811 B 2s ² 2p ¹ BORE	6 12.011 C 2s ² 2p ² CARBONE	7 14.007 N 2s ² 2p ³ AZOTE	8 15.999 O 2s ² 2p ⁴ OXYGÈNE	9 18.998 F 2s ² 2p ⁵ FLUOR	10 20.180 Ne NÉON	11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNÉSIIUM	13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICIUM	15 30.974 P PHOSPHORE	16 32.065 S SOUFRE	17 35.453 Cl CHLORE	18 39.948 Ar ARGON		
19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	Représentation de Lewis d'une molécule: H- $\bar{\cdot}$ O- $\bar{\cdot}$ H doublet non liant doublet liant										Règle de l'octet : Les atomes d'un édifice polyatomique tendent à partager autant de doublets d'électrons qu'il leur en est nécessaire pour la réalisation de leurs octets (ns ² np ⁶) ou duets pour l'Hydrogène 1s ² (règle de duet). duet (2 é) octet (8 é)					36 83.798 Kr KRYPTON										

5.1.2. La liaison chimique

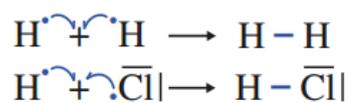
La constitution d'une paire électronique entre deux atomes A et B peut en fait résulter de deux types d'association différents :

a. La liaison covalente :

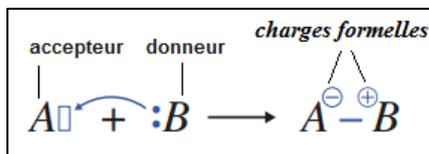
Les deux atomes, A et B, apportent chacun un électron (schématisé par un point) à la liaison chimique (schématisée par un tiret) :



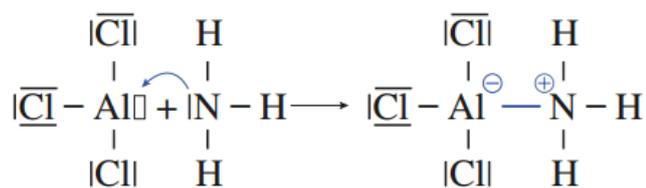
Les molécules de dihydrogène H₂ et de chlorure d'hydrogène HCl résultent d'une telle association :



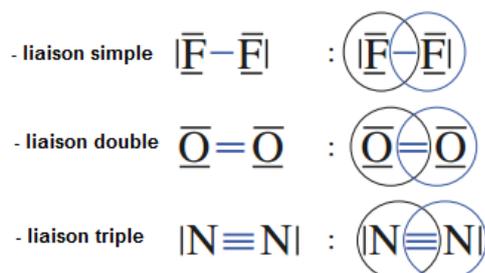
b. La liaison de coordination (dative)



Une telle liaison est établie lors de la réaction entre le chlorure d'aluminium AlCl_3 et l'ammoniac NH_3 :



c. Liaisons covalentes simple ou multiples

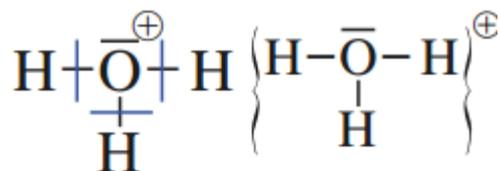


5.1.3. Établissement de la formule de Lewis d'une molécule

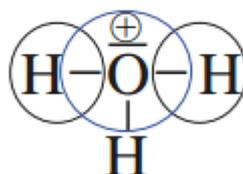
Nous nous bornerons à décrire ici une méthode systématique permettant d'écrire des représentations de Lewis :

	H O Cl	H C O ₂ H	
1/	$N_e = 1 + 6 + 7$ $= 14$	$N_e = 2 + 4 + 2 \times 6$ $= 18$	N_e: nombre totale des é de valence
2/	$D = 7$	$D = 9$	Le nombre D de doublets
3/	H O Cl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H C O H} \end{array}$	choisir l'atome central placer les atomes
4/	H-O-Cl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$	Envisager les liaisons simple
5/	H- $\overline{\text{O}}$ - $\overline{\text{Cl}}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{O}} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\overline{\text{O}}-\text{H} \end{array}$	Compléter l'octet avec des doublets non liants
6/	H- $\overline{\text{O}}$ - $\overline{\text{Cl}}$	$\begin{array}{c} \hat{\text{O}} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\overline{\text{O}}-\text{H} \end{array}$	Envisager des liaisons multiples pour satisfaire la règle de l'octet
7/	H- $\overline{\text{O}}$ - $\overline{\text{Cl}}$	$\begin{array}{c} \hat{\text{O}} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\overline{\text{O}}-\text{H} \end{array}$	Attribuer à chaque atome sa charge formelle éventuelle.

- Espèces présentant des charges formelles



Attribution des électrons pour la détermination des charges formelles.

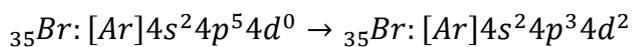
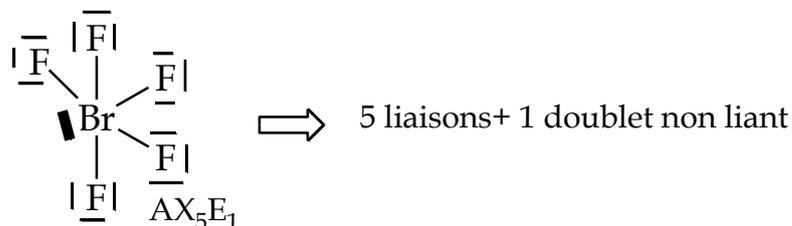
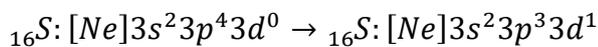
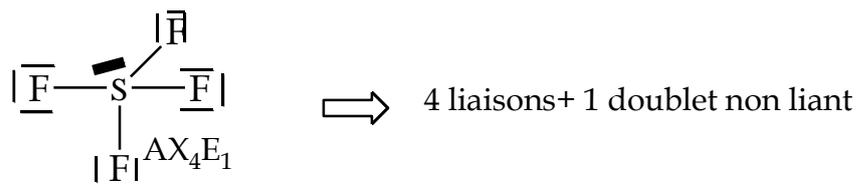
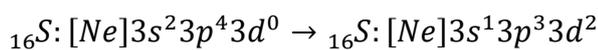
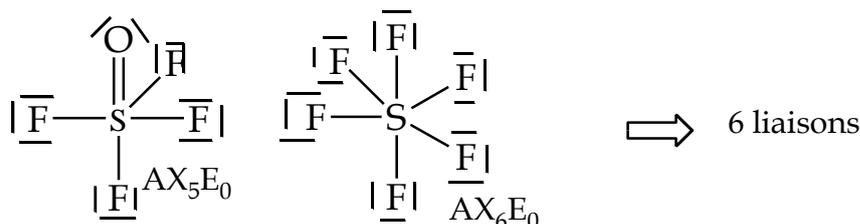
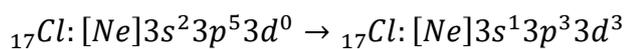
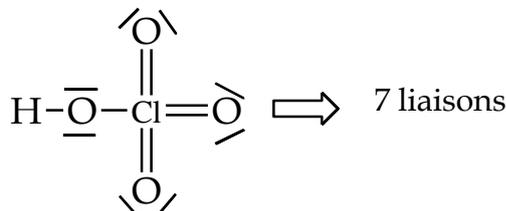


Vérification des règles de l'octet pour l'oxygène et du duet pour l'hydrogène.

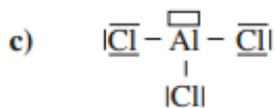
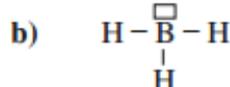
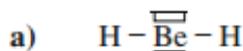
Charge formelle de l'ion oxonium H_3O^+ .

5.1.4. Limites du modèle de l'octet

- **Composés hypervalents** : nous allons expliquer la formation des composés HClO_4 , SF_6 , SOF_4 , SF_4 , PCl_5 , BrF_5 qui sont hypervalents.



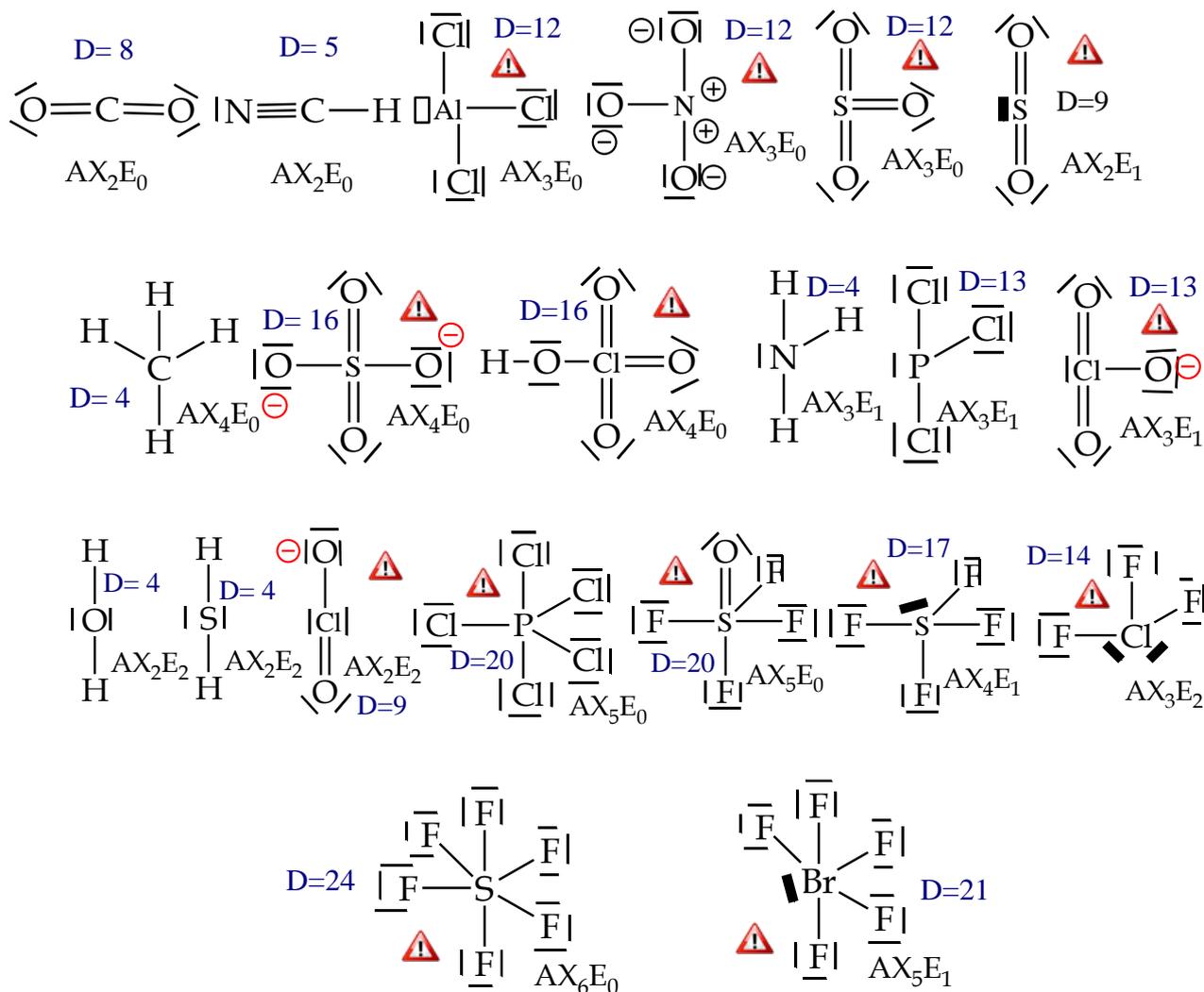
- **Composés déficients en électrons**



La règle de l'octet n'est pas suivie par les atomes de béryllium dans BeH_2 (a) ; de bore dans BH_3 (b) ; d'aluminium dans AlCl_3 (c).

Exercice d'application :

1. Etablir la configuration de Lewis des molécules et ions suivants (l'atome central est représenté en gras) : CO_2 , HCN , $AlCl_3$, NO_3^- , SO_3 , SO_2 , CH_4 , SO_4^{2-} , $HClO_4$, NH_3 , PCl_3 , ClO_3^- , H_2O , ClO_2^- , PCl_5 , SOF_4 , SF_4 , ClF_3 , SF_6 , BrF_5 .



⚠ Les composés qui ne respectent pas la règle de l'Octet

5.2. Géométrie des espèces polyatomiques : Modèle V.S.E.P.R.

5.2.1. Principe

Toutes les paires liantes et libres de la couche externe d'un atome A considéré comme central se trouvent statistiquement à la même distance du noyau de cet atome à la surface d'une sphère dont le noyau occuperait le centre. Les électrons correspondants se localisent le plus loin possible les uns des autres afin de minimiser les répulsions.

En première approximation

- Les liaisons multiples sont traitées comme des liaisons simples ;
- Un électron célibataire est traité comme un doublet libre

5.2.2. Formulation V.S.E.P.R

- Etablir la structure de Lewis.
- Écriture symbolique de type AX_mE_n qui précise les nombres m d'atomes X liés à l'atome central A et n celui de ses propres doublets ou électron célibataire. La somme $(m + n)$ définit la géométrie de la molécule.

• Géométrie des édifices selon leur formulation V.S.E.P.R. AX_mE_n

$m + n = 2$	AX_2E_0 linéaire			
$m + n = 3$	AX_3E_0 triangulaire		AX_2E_1 coudé	
$m + n = 4$	AX_4E_0 tétraédrique	AX_3E_1 pyramidal à base triangulaire	AX_2E_2 coudé	
$m + n = 5$	AX_5E_0 bipyramidal à base triangulaire	AX_4E_1 tétraédrique irrégulier papillon	AX_3E_2 en T	AX_2E_3 linéaire
$m + n = 6$	AX_6E_0 octaédrique	AX_5E_1 pyramidal à base carrée	AX_4E_2 carré	

5.2.3. Les angles de liaison peuvent être modifiés et les structures géométriques prévues définies par le fait que :

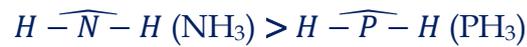
- Les répulsions électroniques entre doublets se classent ainsi :

$$\text{Non liant / non liant} > \text{non liant / liant} > \text{liant / liant}$$

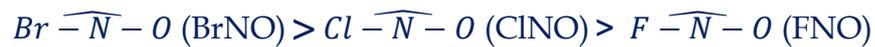
- Un électron célibataire est moins répulsif qu'un doublet ;
- Une liaison multiple est plus répulsive qu'une liaison simple.



- Électronégativité de l'atome central :

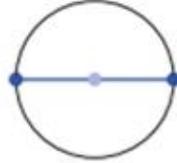


- Électronégativité de l'atome latéral :

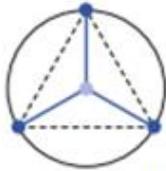


V.S.E.P.R.: Répulsion des Paires électroniques de la couche de valence
(Valence Shell Electronic Pair repulsion)

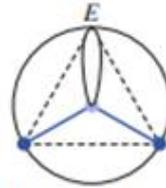
Architecture moléculaire

L'édifice AX_mE_n ■ $m + n = 2$ 

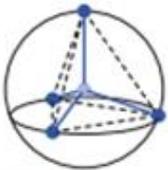
AX_2E_0 : l'édifice est linéaire ; $BeH_2, CO_2, HCN, CH_2=C=CH_2$

■ $m + n = 3$: doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un triangle

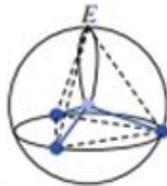
AX_3E_0 : l'édifice triangulaire ;
 $AlCl_3, NO_3^-, SO_3, BH_3, CH_2CH_2, CH_2NH...$



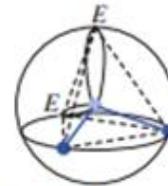
AX_2E_1 : édifice coudé ;
 $SnCl_2, O_3, SO_2, ...$

■ $m + n = 4$: doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un tétraèdre

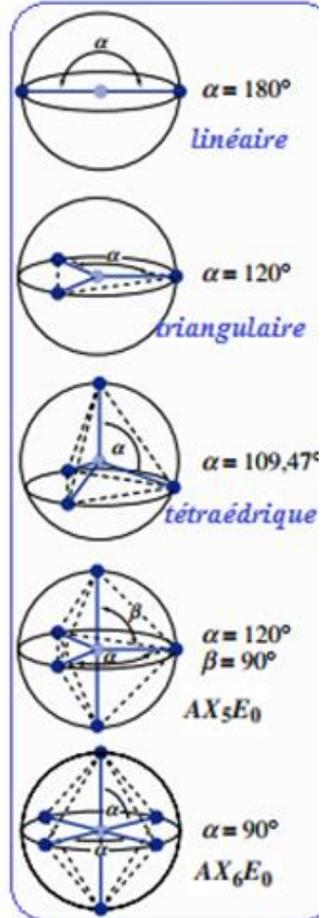
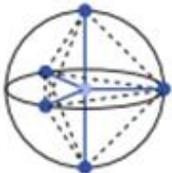
AX_4E_0 : édifice tétraédrique ;
 $CH_4, SO_4^{2-}, OPCl_3, SnCl_4, NH_4^+, ...$
 $HClO_4$



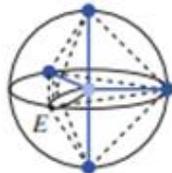
AX_3E_1 : édifice pyramidal
à base triangulaire ;
 $NH_3, OSCl_2, PCl_3, H_3O^+, HClO_3,$
 ClO_3^- ...



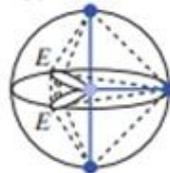
AX_2E_2 : édifice coudé ;
 $H_2O, SCl_2, ClO_2^-, ...$
 $HClO_2$

■ $m + n = 5$: doublets d'électrons pointant vers les sommets d'une bipyramide à base triangulaire

AX_5E_0 : édifice bipyramidal
à base triangulaire
 $PCl_5, SOF_4, ...$



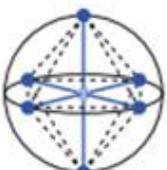
AX_4E_1 : édifice tétraédrique
irrégulier en papillon
 $SF_4, XeF_2O_2, ...$



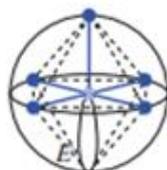
AX_3E_2 : édifice en T ;
 $ClF_3, ...$



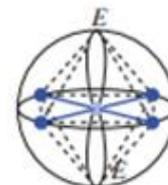
AX_2E_3 : édifice
linéaire ;
 I_3^- , ...

■ $m + n = 6$: doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un octaèdre

AX_6E_0 : édifice octaédrique ;
 $SF_6, PCl_6^-, IF_5O, ...$



AX_5E_1 : édifice pyramidal
à base carrée, $BrF_5, XeF_4O, ...$



AX_4E_2 : édifice carré ;
 $BrF_4^-, XeF_4, ...$

Formules V.S.E.P.R., géométries correspondantes et exemples. Les atomes centraux sont représentés en gras. Les formules des édifices polyatomiques ne mettant en jeu que des liaisons simples sont écrites en noir et celles comportant au moins une liaison multiple sont écrites en bleu.

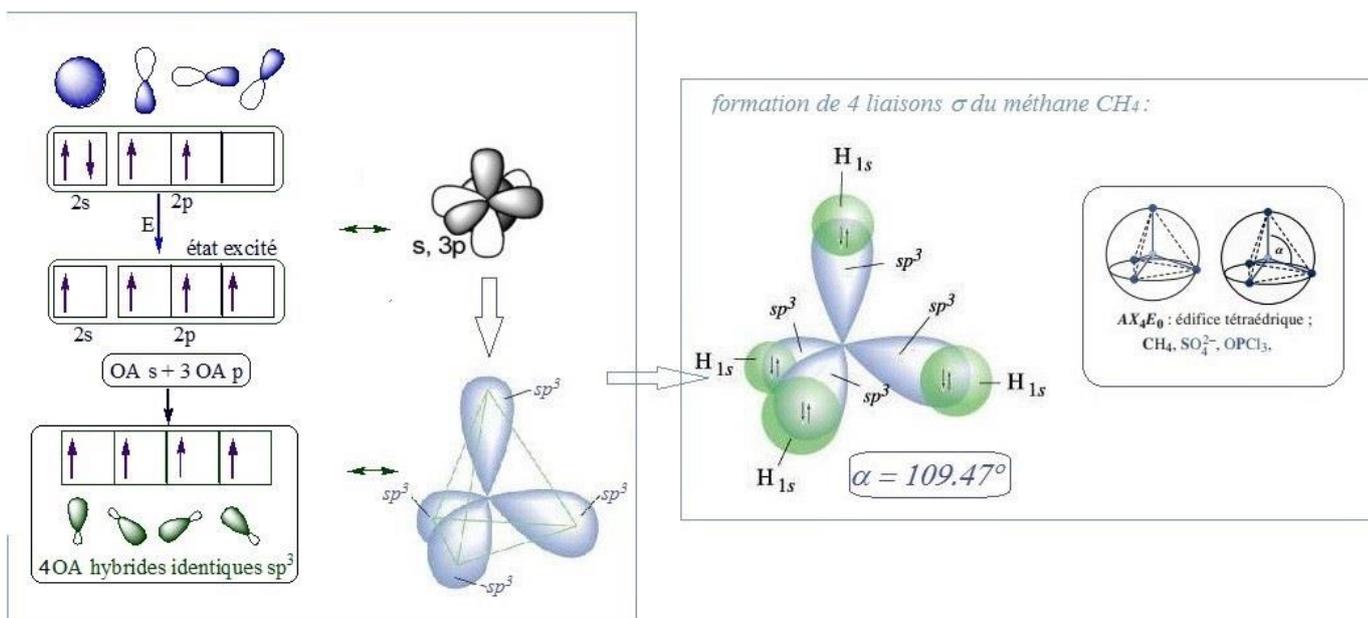
5.3. Théorie de l'hybridation5.3.1. Introduction

Le modèle des orbitales hybrides permet de simuler la déformation des orbitales. Il consiste à exprimer les orbitales atomiques déformées comme des combinaisons linéaires des orbitales atomiques de valence appartenant à des sous-couches différentes (pour un même atome). Les nouvelles orbitales sont à ce titre appelées orbitales hybrides. Ce mélange d'orbitales de symétries différentes mais **appartenant à la même couche électronique** permet de modifier l'orientation des nouvelles orbitales afin de mieux décrire qualitativement les liaisons entre atomes.

5.3.2. Hybridation sp^3

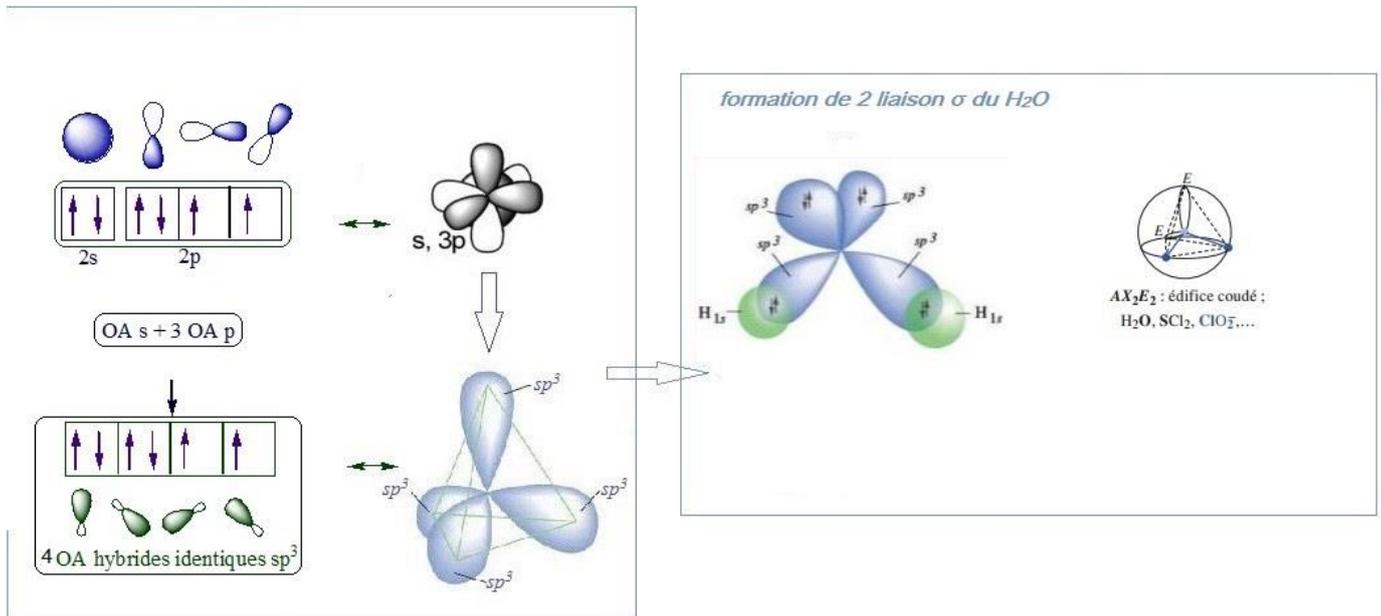
Elle résulte de la combinaison linéaire d'une **orbitale s** avec **3 orbitales p** d'un même atome. Pour décrire une molécule **tétraédrique** telle que CH_4 (AX_4E_0), **pyramidale** avec une paire non liante comme NH_3 (AX_3E_1) ou **angulaire** avec deux paires non liantes comme H_2O (AX_2E_2).

En général : (AX_mE_n) avec $m + n = 4$

Exemple : CH_4 ${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$ 

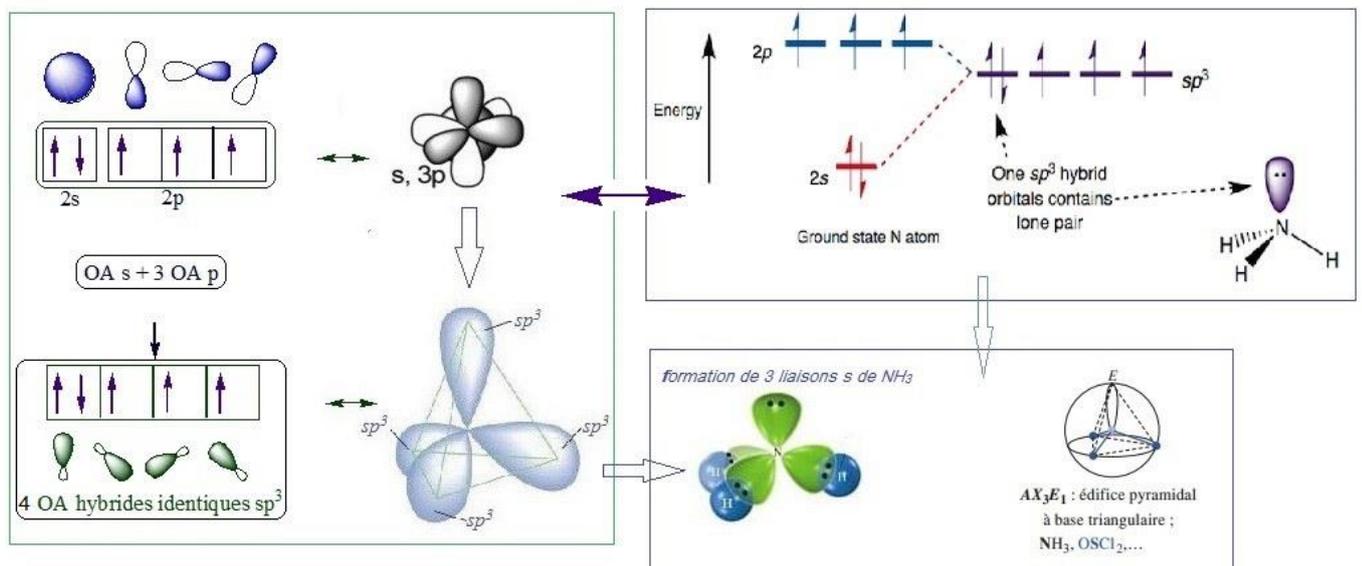
Exemple 02: H_2O

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



Exemple 03 : NH_3

${}_7N: 1s^2 2s^2 2p^3$

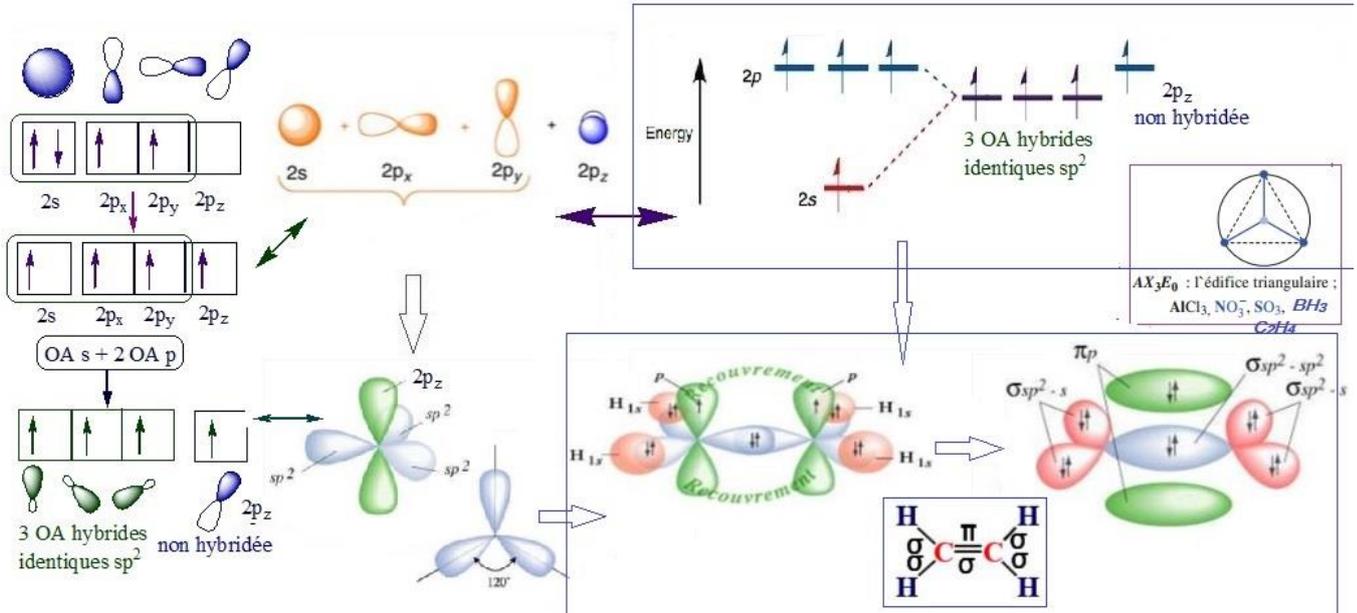


5.3.3. Hybridation sp^2

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec 2 orbitales p d'un même atome. Pour décrire une molécule trigonale telle que BH_3 ; l'autre orbitale p est inchangée et sera à l'origine de la liaison π de l'éthylène.

En général : (AX_mE_n) avec $m + n = 3$

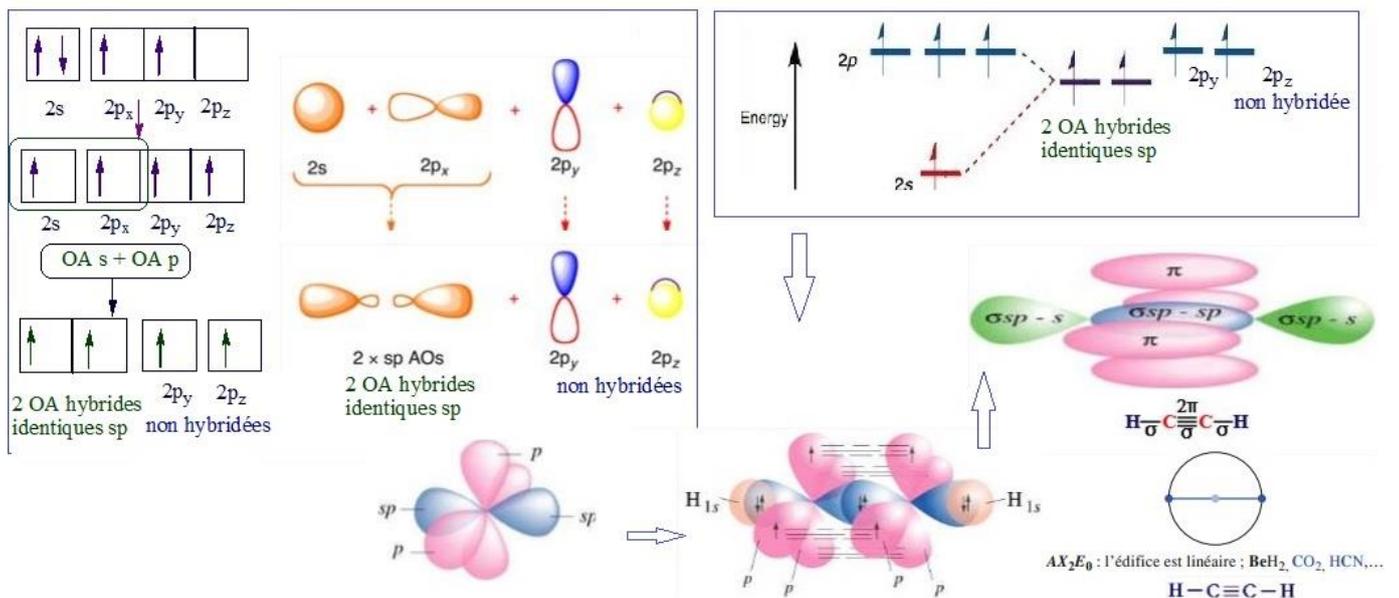
Exemple : C_2H_4 ${}_6C : 1s^2 2s^2 2p^2$



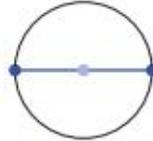
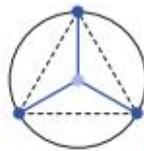
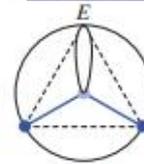
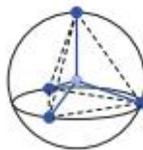
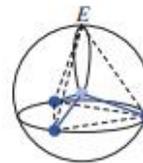
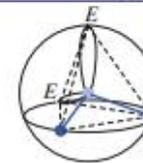
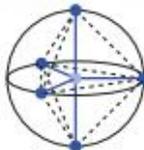
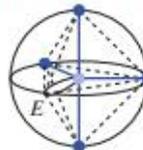
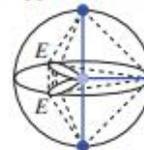
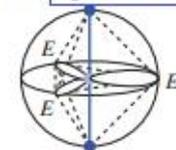
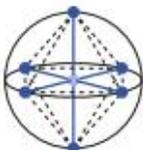
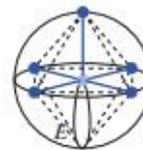
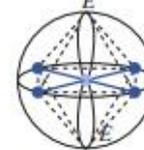
5.3.4. Hybridation sp

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec 2 orbitales p d'un même atome. Pour décrire une molécule linéaire telle que BeH_2 ; les deux autres orbitales p sont inchangées et seront à l'origine, par exemple, des deux liaisons π dans l'acétylène. Exemple : C_2H_2 .

En général : (AX_mE_n) avec $m + n = 2$



Lien avec la VSEPR :

L'édifice AX_mE_n ■ $m + n = 2$ **Hybridation sp**  AX_2E_0 : l'édifice est linéaire ; BeH_2 , CO_2 , HCN , C_2H_2 ...■ $m + n = 3$: doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un triangle **Hybridation sp^2**  AX_3E_0 : l'édifice triangulaire ; $AlCl_3$, NO_3^- , SO_3 , BH_3 , CH_2CH_2 , CH_2NH , AX_2E_1 : édifice coudé ; $SnCl_2$, O_3 , SO_2 ,...■ $m + n = 4$: doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un tétraèdre **Hybridation sp^3**  AX_4E_0 : édifice tétraédrique ; CH_4 , SO_4^{2-} , $OPCl_3$, NH_4^+ , $HClO_4$ à base triangulaire ; AX_3E_1 : édifice pyramidal NH_3 , $OSCl_2$, $HClO_3$, H_3O^+ , PCl_3  AX_2E_2 : édifice coudé ; H_2O , SCl_2 , ClO_2 , $HClO_2$ ■ $m + n = 5$: doublets d'électrons pointant vers les sommets d'une bipyramide à base triangulaire **Hybridation sp^3d**  AX_5E_0 : édifice bipyramidal
à base triangulaire PCl_5 , SOF_4 ,... AX_4E_1 : édifice tétraédrique
irrégulier en papillon SF_4 , XeF_2O_2 ,... AX_3E_2 : édifice en T ; ClF_3 ,... AX_2E_3 : édifice
linéaire ; I_3 ,...■ $m + n = 6$: doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un octaèdre **Hybridation sp^3d^2**  AX_6E_0 : édifice octaédrique ; SF_6 , PCl_6 , IF_5O ,... AX_5E_1 : édifice pyramidal
à base carrée, BrF_5 , XeF_4O ,... AX_4E_2 : édifice carré ; BrF_4 , XeF_4 ,...

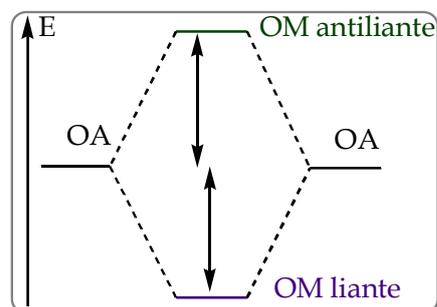
5.4. THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES : Méthode C.L.O.A(Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques5.4.1. Introduction

Le modèle de Lewis est insuffisant pour expliquer ou interpréter :

- L'existence de H_2^+ (la liaison est assurée par un seul électron).
- Le paramagnétisme de O_2 .
- Pourquoi He_2 et Ne_2 n'existent pas.

La méthode C.L.O.A consisté à considérer que la fonction d'onde (orbitale) moléculaire est une combinaison linéaire de deux orbitales atomique (O.A) :

- Une orbitale **liante** d'énergie plus basse que celle des deux Orbitales Atomiques (OA).
- Une orbitale **antiliante** d'énergie plus haute que celle des deux Orbitales Atomiques (OA).

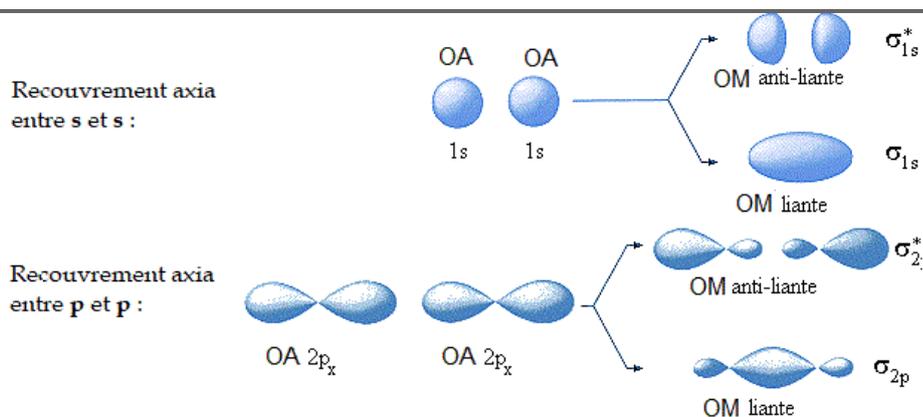


5.4.2. LIAISON σ (SIGMA) ET π (PI) : Les orbitales moléculaires qui peuvent se former lors du recouvrement des orbitales s-s ; s-p et p-p sont :

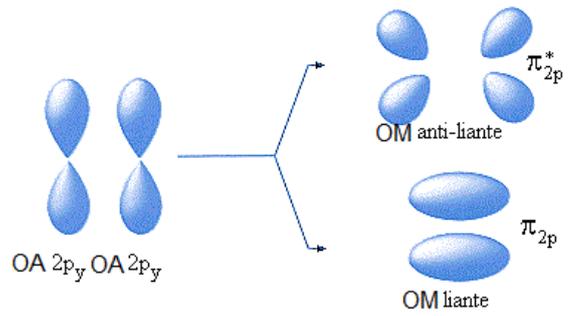
- Recouvrement axial : Si le recouvrement est axial \Rightarrow il s'agit d'une liaison σ .

Les recouvrements des orbitales atomiques s-s et s-p permettent la formation des liaisons σ (orbitales moléculaires de type σ)

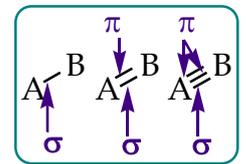
Il y a aussi le recouvrement axial entre deux OA de type p.



- **Recouvrement latéral** : ce recouvrement ne peut s'effectuer qu'entre deux orbitales atomiques **p** où les orbitales atomiques sont orientées perpendiculairement à l'axe internucléaire ⇒ Il s'agit d'une **liaison π** (orbitales moléculaire de type π):

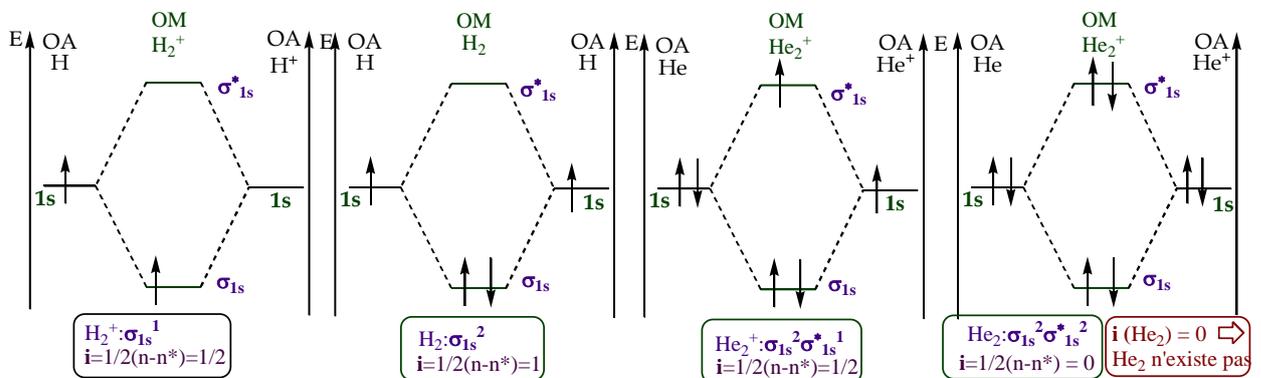


Conclusion : toutes les liaisons simples sont du type σ , alors que les liaisons doubles ont une de type σ et une de type π , Les liaisons triples ont une de type σ et deux de type π .



5.4.3. DIAGRAMME ENERGETIQUE ET STRUCTURE ELECTRONIQUE MOLECULAIRE

DES ESPECES CHIMIQUES SUIVANTES : H_2^+ , H_2 , He_2^+ , He_2 .



Ordre de liaison (indice de liaison) :

$$O.L = i = 0,5 \times (n - n^*)$$

Indice de liaison $\nearrow \Rightarrow$ longueur de liaison (l) $\searrow \Rightarrow$ l'énergie de dissociation (ΔH_d) $\nearrow \Rightarrow$ stabilité \nearrow

5.4.4. DIAGRAMME ENERGETIQUE SANS INTERACTION s-p

Dans ce cas le niveau d'énergie de l'OM σ_{p_z} se trouve plus bas par rapport à l'OM $\pi_x \pi_y$.

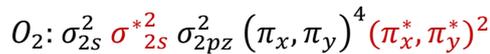
Seules les OA de valence qui interviennent dans la formation de la liaison chimique.

Ce diagramme est valable pour les **molécules mononucléaires (de type A_2)** [$n=2, Z>7$] comme O_2 , F_2 , Ne_2 .

Diagramme énergétique de la molécule O₂: ${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$

Comme les atomes, la structure électronique des molécules est écrite dans l'ordre énergétique croissant en respectant les règles de *stabilité de Hund et de Pauli*.

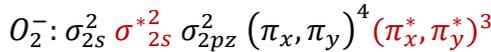
La structure électronique de la molécule O₂ est :



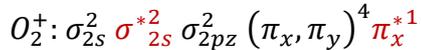
$$O.L(\text{O}_2) = 0,5 \times (n - n^*) = 0,5 \times (8 - 4) = 2$$

La molécule est **paramagnétique**.

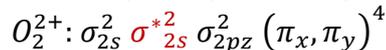
On peut alors déduire la C.E des ions O₂⁻, O₂⁺, O₂²⁺ :



$$O.L(\text{O}_2^-) = 0,5 \times (n - n^*) = 0,5 \times (8 - 5) = 1,5$$

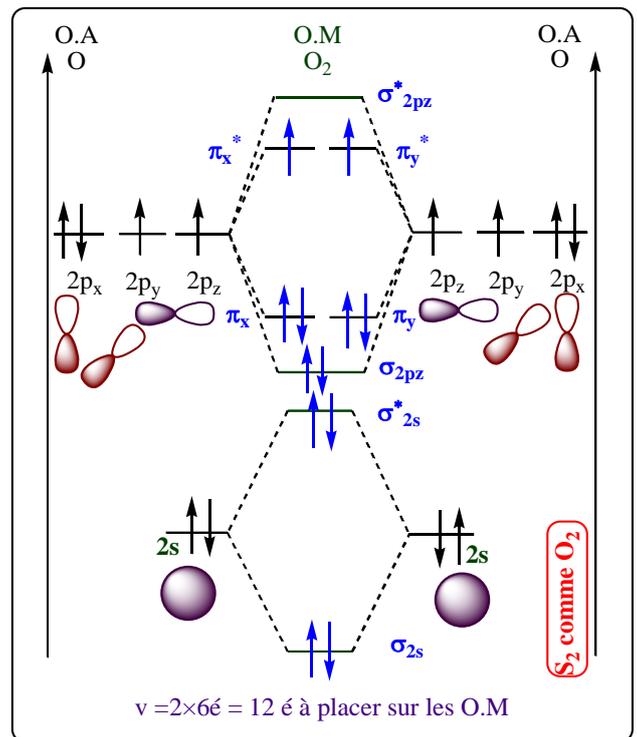


$$O.L(\text{O}_2^+) = 0,5 \times (n - n^*) = 0,5 \times (8 - 3) = 2,5$$



$$O.L(\text{O}_2^{2+}) = 0,5 \times (n - n^*) = 0,5 \times (8 - 2) = 3$$

$$O.L(\text{O}_2^{2+}) > O.L(\text{O}_2^+) > O.L(\text{O}_2) > O.L(\text{O}_2^-)$$

5.4.5. DIAGRAMME ENERGETIQUE AVEC INTERACTION S-P

Dans ce cas le niveau d'énergie de l'OM $\pi_x \pi_y$ se trouve plus bas / l'OM σ_{pz}

Ce diagramme est valable pour les **molécules mononucléaires (de type A₂)** [$n=2, Z \leq 7$] comme N₂, C₂, B₂.

Exemple : D. E de N₂ :



La structure électronique de la molécule N₂ est :

$$N_2: \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} (\pi_x, \pi_y)^4 \sigma_{2pz}^2$$

$$O.L(N_2) = 0,5 \times (n - n^*) = 0,5 \times (8 - 2) = 3$$

La molécule est **diamagnétique**.

$$N_2^+: \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} (\pi_x, \pi_y)^4 \sigma_{2pz}^1$$

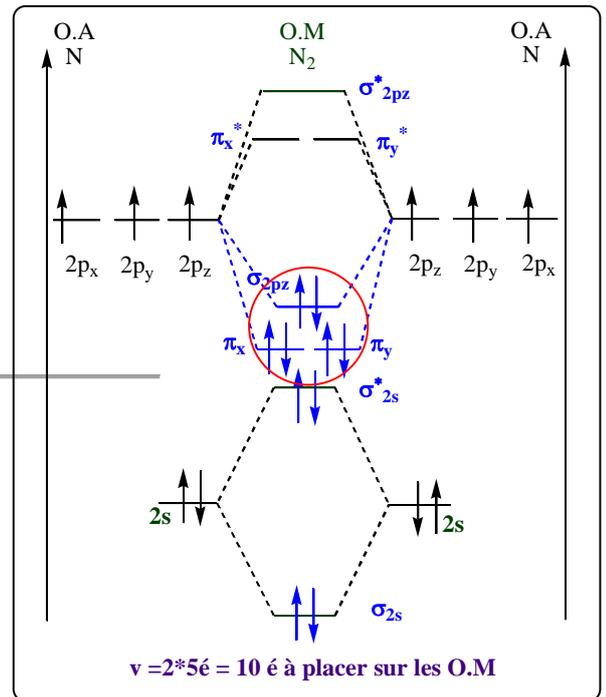
$$O.L(N_2^+) = 0,5 \times (n - n^*) = 0,5 \times (7 - 2) = 2,5$$

$$O.L(N_2) > O.L(N_2^+)$$

Rappel : Pour les molécules hétéronucléaires formées à partir d'atomes de la deuxième période du tableau périodique (n=2), le diagramme énergétique des orbitales moléculaire pour les molécules homonucléaires (de type A₂) :

Quand Z > 7 (O₂, F₂, Ne₂) ⇒ D. E sans interaction s-p.

Quand Z ≤ 7 (N₂, C₂, B₂) ⇒ D. E avec interaction s-p.



5.4.6. DIAGRAMME ENERGETIQUE DES MOLECULES HETERONUCLÉAIRES

Pour les molécules hétéronucléaires formées à partir d'atomes de la deuxième période du tableau périodique (n=2) comme CN, NO, CO..., il y a des **interactions entre les orbitales atomiques s et p** qui impliquent une inversion des orbitales moléculaires $\pi_x \pi_y$ avec l'orbitale moléculaire σ_{pz} .

- Diagramme énergétique de CN:

$${}_6C: 1s^2 (2s^2 2p^2)$$

$$Z_{2s2p}^*(C) = 6 - [3 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 3,25$$

$$E_{2s2p}(C) = -13,6 \times \frac{3,25^2}{2^2} = -35,91 \text{ eV}$$

$${}_7N: 1s^2 (2s^2 2p^3)$$

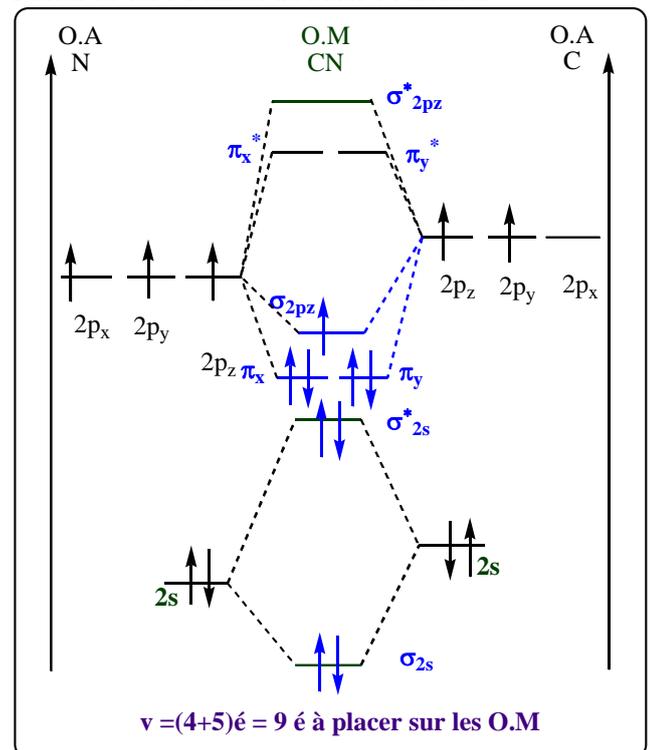
$$Z_{2s2p}^*(C) = 7 - [4 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 3,9$$

$$E_{2s2p}(N) = -13,6 \times \frac{3,9^2}{2^2} = -51,71 \text{ eV}$$

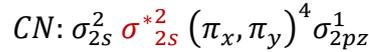
$$E_{2s2p}(N) < E_{2s2p}(C)$$

Le diagramme énergétique, dans ce cas, est asymétrique.

$$\chi(N) > \chi(C) \Rightarrow E_{2s2p}(N) < E_{2s2p}(C) \quad \triangle!$$

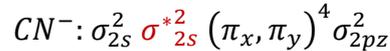


La structure électronique de la molécule **CN** est :



$$O.L(\text{CN}) = 0,5 \times (n - n^*) = 0,5 \times (7 - 2) = 2,5$$

La molécule est **paramagnétique**.



$$O.L(\text{CN}^-) = 0,5 \times (n - n^*) = 0,5 \times (8 - 2) = 3$$

$$O.L(\text{CN}^-) > O.L(\text{CN})$$

- Diagramme énergétique de HF :

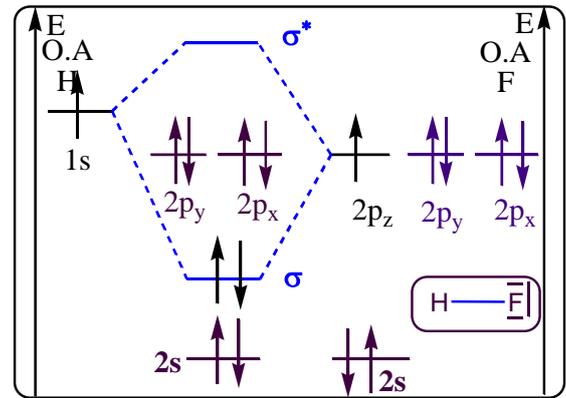


$$Z_{2s2p}^*(\text{F}) = 9 - [6 \times 0,35 + 2 \times 0,85] = 5,2$$

$$E_{2s2p}(\text{F}) = -13,6 \times \frac{5,2^2}{2^2} = -91,936 \text{ eV}$$

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

$$E_{1s}(\text{H}) > E_{2s2p}(\text{F})$$



La structure électronique de la molécule **HF** est :



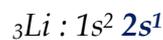
La molécule est **diamagnétique**.

$$O.L(\text{HF}) = 0,5 \times (n - n^*) = 0,5 \times 2 = 1 \Rightarrow \text{Une liaison simple de type } \sigma$$

Les électrons 2s, 2px, 2py du fluor forment trois doublets non liants :



- Diagramme énergétique de LiH :

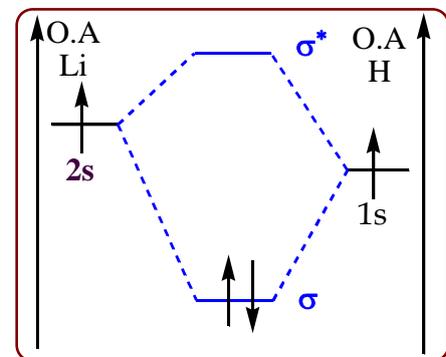


$$Z_{2s}^*(\text{Li}) = 3 - [2 \times 0,85] = 1,3$$

$$E_{2s}(\text{Li}) = -13,6 \times \frac{1,3^2}{2^2} = -5,746 \text{ eV}$$

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

$$E_{2s}(\text{Li}) > E_{1s}(\text{H})$$



La structure électronique de la molécule **LiH** est :



La molécule est **diamagnétique**.

$$O.L(LiH) = 0,5 \times (n - n^*) = 0,5 \times 2 = 1 \Rightarrow \text{Une liaison simple de type } \sigma$$

Exercice d'application :

Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) des molécules mononucléaires **F₂**, **Ne₂**, **S₂**, **C₂**, **B₂**.

- Donner leur structure électronique.
- Calculer leur indice de liaisons.
- Indiquer leur propriété magnétique.
- Classer ces espèces chimiques par ordre de stabilité croissant.

Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) des molécules et ions suivants : **CO**, **CO⁺**, **CO⁻**.

- En déduire leur configuration électronique et leur indice de liaison.
- Indiquer leur propriété magnétique.
- Laquelle, parmi ces espèces, celle qui a la plus courte liaison ?

Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule hétéronucléaire **HCl**.

- En déduire la structure électronique, et l'indice de liaison

Bibliographie

Schott, M. M., Valentin, M. J., Magadur, M. G., Clède, M. S., Lefevre, M. A. (2015). Chimie PCSI/MPSI - 1re année: Tout-en-un. Belgique: De Boeck Supérieur.

Arnaud, P., Rouquérol, F., Chambaud, G., Lissillour, R., Boucekkine, A., Bouchet, R., Boulc'h, F., Hornebecq, V. (2016). Les cours de Paul Arnaud - 4e éd.: Exercices résolus de Chimie générale. France: Dunod.

Arnaud, P., George, B., Mutelet, F., Ziegler, I., Chambaud, G., Lissillour, R., Boucekkine, A., Bouchet, R., Boulc'h, F., Hornebecq, V. (2023). Chimie générale: les cours de Paul Arnaud. France: Dunod.

Durupthy, A., Durupthy, O., Fanguet, R., Giacino, M. (2008). Objectif prépa Chimie: Pour bien démarrer sa prépa. France: Hachette éducation.
Chimie MPSI. (n.d.). (n.p.): Editions Bréal.

Brown, T. L., Brown, T., LeMay, H., Bursten, B., Murphy, C., Woodward, P., Stoltzfus, M. (2017). Chemistry: The Central Science. Royaume-Uni: Pearson.