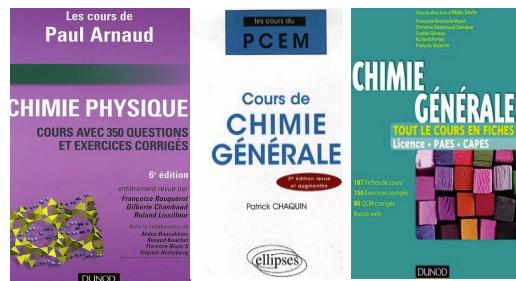


*Evolution des notes de cours de S. Vinai 2013/2014*

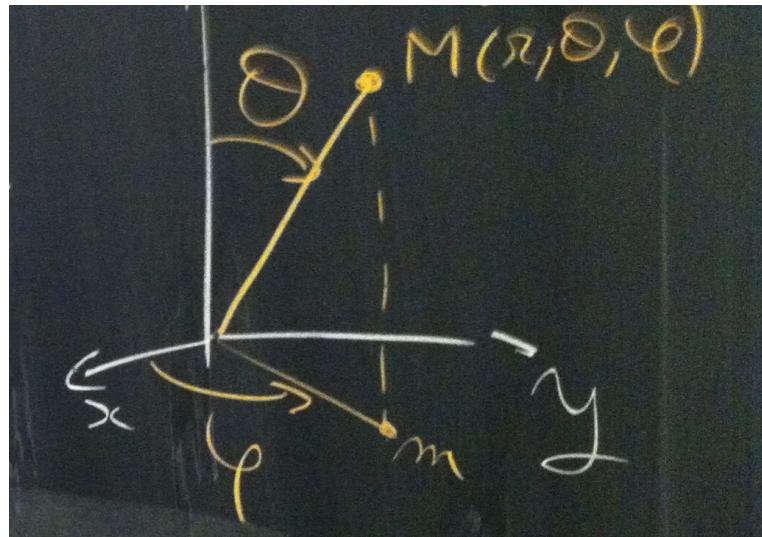
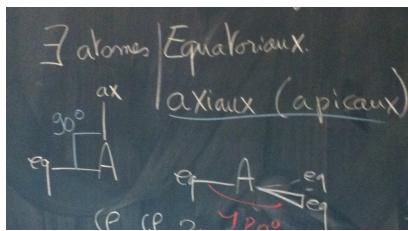
*Version 2016-2017*

*Ces notes de cours ont été vérifiées (S. Humbel). En principe, il n'y reste aucune erreur. Des imprécisions peuvent se rencontrer ça et là, m'en prévenir ([stephane.humbel@univ-amu.fr](mailto:stephane.humbel@univ-amu.fr))*

*Livres recommandés :*



- Paul Arnaud *Chimie Physique* (Dunod):
- Patrick Chaquin *Cours de chimie Physique* (Ellipse)
- Alain Sevin *tout le cours en fiche* (Dunod)



# I. Chapitre I

## Structures de Lewis et mésomérie

### 1. Structure électronique des atomes et tableau périodique

#### a. Tableau périodique

Les lignes correspondent aux périodes , les colonnes aux familles.

H						He
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
<i>Alcalin</i>	<i>Alcalino terreux</i>					<i>Halogène</i>

Le numéro atomique augmente dans la ligne ; il correspond au nombre de protons . Il est aussi égal au nombre d'électrons. Il y a aussi des neutrons ( super )

Selon le nombre de neutrons on a différents isotopes.

On rappelle  $Z = \text{charge}$  ,  $A = \text{masse} (= Z + \text{neutrons})$

A	12
X	C
Z	6

*Dans le carbone 14 ; 14 = 6 + 8 neutrons.*

**1° : Alcalin :** perdent un électron ( deviennent  $\text{H}^+$  ,  $\text{Li}^+$   $\text{Na}^+$  )

**2° : Alcalino terreux :** perdent deux électrons ( deviennent  $\text{Be}^{2+}$  ,  $\text{Mg}^{2+}$  )

**7° : Halogène :** gagnent un électron ( deviennent  $\text{F}^-$  ,  $\text{Cl}^-$  )

**8° : Gaz rare :** ils ne forment pas de liaisons et ne se cassent pas, ils sont stables

Dans le tableau périodique complet il n'y a pas 18 éléments mais 110 .

#### L'électronégativité :

C'est une grandeur créée par l'homme , elle permet d'évaluer la capacité à attirer les électrons quand l'atome est lié .

Plus un atome est électronégatif plus il va attirer les électrons. L'atome le plus électronégatif attire les électrons vers lui . ( on rappelle que les électrons forment les liaisons et que donc ils les polarisent )

Si B , plus électronégatif que A :



L'électronégativité ( notée  $X_{\text{atome}}$  ) augmente de la gauche vers la droite , et du bas vers le haut .

L'atome le plus électronégatif est donc le fluor :  $X_F = 4$

C'est une notion non définie pour les gaz rare.

$$X_H = 2,20$$

$$X_C = 2,55$$

Dans une liaison C – H c'est donc le carbone qui attire les électrons. En général H est toujours  $\delta+$  sauf si il est avec des atomes de sa colonne.

### b. Orbitales

Ce tableau périodique est compris comme un remplissage non pas de couches ( K,L,M ) mais au sein d'une ligne on va remplir des sous couches ( les orbitales ) a cet égard l'hélium est mal placé dans le tableau.

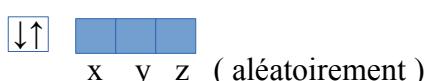
Le mot orbitale vient de la compréhension qu'on avait y'a longtemps d'un électron qui tourne en orbite autour d'un noyau.

La couche K correspond à 1s

La couche L correspond à 2s et 2p

La couche M correspond à 3s et 3p

Le 1 2 3 correspond au numéro de la ligne . Les couches sont représentées par une case quantique unique dans laquelle on peut mettre deux électrons au maximum sauf les cases p qui sont triples

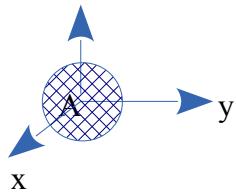


Les orbitales de type « s » sont des sphères

Les orbitales de type « p » sont selon les axes x , y et z .

La mécanique quantique considère que l'électron est une onde ( le nom de ces ondes est s , p , d ). L'électron n'est pas localisé exactement dans l'espace ; dans un atome il ne « tourne » pas et n'a pas de trajectoire, on peut l'assimiler à un « gaz probabiliste ».

On utilise un atome A dans le repère x , y , z : L'orbitale s est une sphère autour de l'atome.



$2p_z$	$-2p_z$
$2p_y$	$-2p_y$
$2p_x$	$-2p_x$

L'électron est décrit par la fonction d'onde = « l'orbitale ». Rien ne l'interdit d'être loin de l'atome.... Le rond à priori pourrait être infini, mais on coupe arbitrairement, on fait la taille qu'on veut parce qu'on sait que de toute façon l'électron est en principe partout. L'onde a une phase  $>0$  ou  $<0$  représentée.

Les électrons ont des énergies, et **on associe une orbitale à une énergie** ( énergie potentielle , énergie cinétique tousa tousa )

Exemple :

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

$$E_{1s} ( C )$$

Certaines énergies sont identiques , en particulier  $E_{2px} = E_{2py} = E_{2pz}$  ( il en va de même pour  $3p_i$ , etc... ). On dit que ces orbitales sont « dégénérées ». Lorsque c'est le cas on les représente par des cases quantiques groupées (ou « collées »).

### c .Ordre énergétique des orbitales

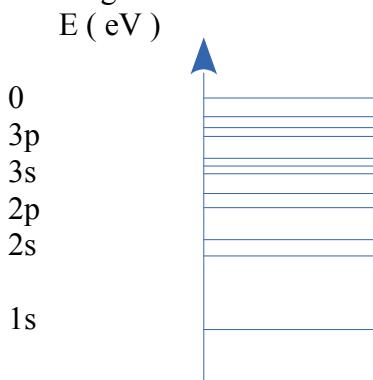
On représente aussi les orbitales sur des ordres énergétiques ; c'est ce qu'on appellera la règle Klechkowski.

L'ordre pour un atome donné est :

**1s 2s 2p 3s 3p**

C'est l'ordre du tableau périodique.

On les représente également de manière verticale



On trace par un trait les énergies des orbitales ; les traits se resserrent au fur et à mesure qu'on monte . L'énergie évolue grossièrement tel quel :  $1/n^2$  , où n est ns , np

Chaque atome a des énergies qui lui sont propres ( par exemple une couche 1s peut être à -200 )  
Toutes les orbitales sont définies pour tous les atomes .

Exemple :

L'atome d'hydrogène a une orbitale 1s , mais il a aussi 2s 2p(xyz) 3s 3p .

### d. Configuration électronique

#### 1. Les 3 règles de remplissage :

- La règle de Pauli : pas plus de deux électrons par orbitale
- La règle de Klechkowski : l'électron se met automatiquement dans la position la plus stable, on classe donc par énergie croissante.
- La règle de Hund : si les orbitales sont dégénérées, on les remplit toutes avec des flèches vers le haut.

Les flèches représentent le spin de l'électron. On remplit automatiquement les cases spin vers le haut. C'est une grandeur qu'on retrouve aussi pour des noyaux , on s'en sert par exemple pour la RMN en biologie. C'est un nombre quantique qu'on ne perçoit pas sans appareillage. Il peut être soit vers le haut soit vers le bas.

On note cette configuration électronique de manière compacte :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

#### **La configuration électronique abrégée ou de Valence :**

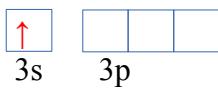
(Couche de valence = partiellement remplie )

Dans la configuration abrégée on rappelle le gaz rare d'avant ( tous ses électrons représentés par le gaz rare d'avant c'est le cœur, ce sont les électrons de cœur ; puis les électrons de valence ) avec sa couche remplie [Ne] 3s<sup>1</sup> ( la valence )

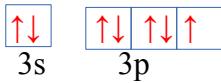
Exemple : le souffre ( 16 électrons ) 1s<sup>2</sup> 1s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>, on le note [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>

On peut aussi représenter les cases quantiques de la couche de valence :

Pour Na



Pour S



Pour des cations ( atome auquel il manque un ou plusieurs électrons, c'est l'inverse d'un anion )

Pour Na +: 

Pour S +: 

## 2. Multiplicité de spin

pour 1 électron i,

à une flèche « up » est associé un nombre quantique Moment magnétique de spin  $\mathbf{m}_s(\mathbf{i}) = + \frac{1}{2}$   
à une « down » est associé un nombre quantique Moment magnétique de spin  $\mathbf{m}_s(\mathbf{i}) = - \frac{1}{2}$

Pour une configuration électronique donnée, on définit un nombre Moment Magnétique de spin total étant égal à la somme de tous les nombres Magnétiques de spin des électrons :

$$M_s = \sum m_s(i)$$

Etablir la valeur de S est difficile. Pour nous S est la valeur que l'on a pour le plus grand Ms :

$$S = M_s (\text{max})$$

La multiplicité de spin d'une configuration est notée :

$m$	$2S + 1$	Multiplicité de spin de l'état
0	1	SINGULET
1	2	DOUBLET
2	3	TRIPLET

On dit que la configuration de l'hydrogène correspond à un état doublet .

*$m = m_b$  d'é celles*

### Exemples :

- $_{11}^{23}\text{Na}$  [Ne] 3s1



$$M_S = +\frac{1}{2} \quad (\text{on rappelle qu'une case pleine} = 0)$$

$2S + 1 = 2$  : doublet , il existe deux façon de mettre l'électron dans une case .

- Be



$$M_S = 0$$

$2S + 1 = 1$  : singulet , il n'existe qu'une seule façon de mettre l'électron dans une case

- C



$$M_S = 1$$

$2S + 1 = 3$  : triplet

- Azote  $_{7}^{15}\text{N}$



$$M_S = 3/2$$

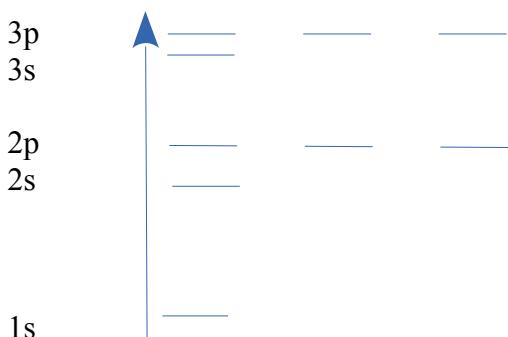
$2S + 1 = 4$  : quadruplet de spin qui sous entent qu'il y a quatre façon de répartir ces spins dans 3 orbitales différentes.

### e. État excité

Les 3 règles si elles sont respectées conduisent à un état fondamental. Un électron de l'état fondamental peut **monter en énergie** ( sur un autre niveau d'énergie plus haut ) ou alors il peut retourner son spin , on va avoir une transition électronique ( l'électron quitte son état fondamental) et on obtient un **état excité**.

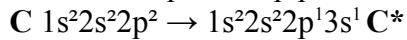
Le premier état excité est le plus facile auquel accéder pour un électron .

Si un électron a la configuration électronique suivante ( voir schéma 2 )



Les transitions se font soit par chauffage soit par photochimie On envoie de la lumière sur un

échantillon. Si l'énergie incidente du photon correspond à la différence d'énergie entre 2p et 3s, un électron va quitter 2p pour monter en 3s.



Transitions sur les atomes ou sur des molécules sont basées sur le même principe (deviennent ajustables).

**Remarque 1:** les transitions électroniques donnent ou absorbent la lumière. Applications multiples : processus de détection de lumière, de couleur (absorption) comme la vision, la photochimie, UV-A ou -B, ou processus liés à l'émission de lumière : luminescence naturelle ou artificielle, fluo-phosphorescence, lasers.

**Remarque 2:** les transitions de spin sont sensibles à la température. Exemple de matériaux : INVAR a dilatation ~nulle. Application (horlogerie de précision, bilames, cuves des méthanier, ...)

### f. Ionisation

Si l'énergie du photon amène un électron à 0 eV , il y a une ionisation.

L'électron part avec une **énergie cinétique résiduelle** (toute l'énergie est absorbée pour l'arracher et le reste est absorbé en partant )

## 2. Structures de Lewis

C'est une représentation des électrons de valence des molécules. On utilise les électrons de valences des atomes . Chaque atome de molécule cherche à « s'entourer » de 8 ou de 2 électrons ( règle de l'octet et du duet)

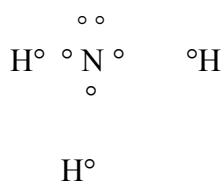
On va représenter les électrons par des points (  $e = \circ$  ) on se souvient autant que possible que les électrons s'apparent ; au lieu d'avoir  $H^\circ \circ H$  on a  $H - H$  ; et pareil pour deux électrons au dessus d'un seul atome ( rappelle-toi N ) on met une barre dessus.

On peut avoir une **paire liante** ( exemple :  $H - H$  ) ou **non liante ( libre )** lorsque la paire n'est pas entre deux atomes mais collée ( cf les deux points dessus ).

### Exemple :

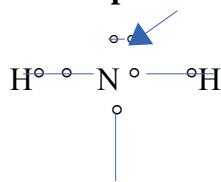


Chaque hydrogène a un électron de valence , et l'azote c'est la configuration électronique de l'hélium puis  $2s^2 2p^3$  donc 5 . On a 8 électrons à mettre en tout.



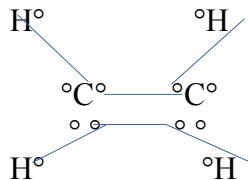
### Structure de Lewis :

#### paire non liante





- $\text{C}_2\text{H}_4$



Voilà une très belle molécule d'éthylène. On a 6 paires de liaison.

### a. Décomptes

#### 1. de l'octet

Pour compter si on a bien 8 électrons, on compte les paires d'électrons qui touchent l'atome ( chaque paire compte pour 2 .

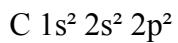
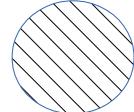
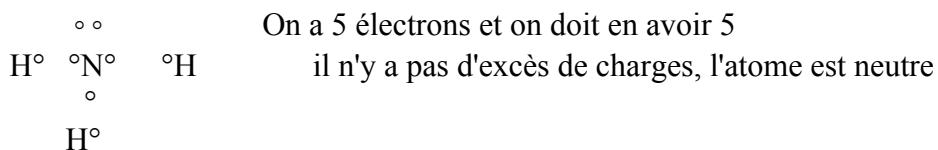
**Octet = 2 x le nombre de paires touchant l'atome.**

Exemple :

- Ammoniac  $\text{NH}_3$  : Autour de l'azote on a 4 doublets ( ou paire ), l'octet est bien respecté.
- Ammoniac  $\text{NH}_3$  Autour de l'H on a une paire, ce qui fait un duet .
- Autour du carbone de l'éthylène on a 4 paires (voir schéma 3 )

#### 2. de la charge nette d'un atome

On casse les paires et on compte uniquement les électrons étant sur l'atome (touchant l'atome sur le dessin ) et on compare ce chiffre à celui de l'atome neutre . Si on tombe sur 4 alors que l'atome en a 5 on a une charge + ; et inversement.



La charge nette est nulle ( on fait le cercle mentalement , on coupe les liaisons en deux )

H C N ( schéma 4 )

( schéma 5 ) Si on s'intéresse à l'azote, on compte 4 électrons au lieu de 5 , on a perdu un électron et on a donc une charge +

Si on s'intéresse au carbone on a 5 électrons au lieu de 4 , on a donc une charge – associée au carbone.

La structure de Lewis inclus les charges nettes.

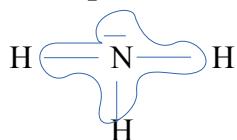
**Remarque :** la somme des charges nettes égale la charge de la molécule.

### 3. du degré d'oxydation

C'est une autre façon de compter les électrons , il est noté DO .

On attribue les paires liantes au plus électronégatif.

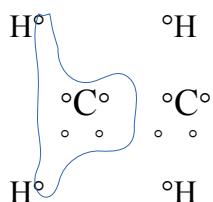
**Exemple :**



On va attribuer les paires au plus électronégatif, ici l'azote. Et on va comparer au nombre d'électron qu'on devrait avoir.

Au lieu de 5 ; on a 8 électrons. On est à une charge de (-3) , ça se note – III

L'azote est au degré d'oxydation - III , et chaque H est + I



Cas d'égalité, on coupe en deux . On trouve 6 électrons au lieu de 4 , le carbone est – II

(Schéma 6)

La somme des degré d'oxydation est égale à la charge totale ( sous entendu de la molécule )

**nO ALCALINS = + I**

**nO Halogènes = - I**

### b. Méthodes pour trouver une structure de Lewis

Il y a autant de façons de faire que l'on veut. L'essentiel est de donner une structure de Lewis correcte (voir bonnes pratiques plus loin)

Approche « instinctive » la plus rapide, si on est à l'aise

on place les atomes + électrons de valence (points) sur la feuille et on fait le max de liaisons, en respectant l'octet.

### Approche systématique

Elle se fait à partir du squelette d'une molécule ( l'arrangement des atomes, leur connectivité )

1. Trouver  $n_1$  ( nombre d'électrons de Valence du système )
2. Imposer l'octet ( ou le duet pour les hydrogènes ) sur tous les atomes et compter  $n_2$  (= le nombre d'électron de cette étape )
3. Comparer  $n_1$  et  $n_2$ , et corriger l'étape 2 avec soit des liaisons multiples soit l'hypervalence ( lorsqu'on met plus de 8 électron sur un atome ))
4. Compter et dessiner les charges nettes , dessiner le résultat

La plupart des systèmes peuvent être déterminés sans passer par les 4 étapes...

**Quand  $n_2 > n_1$  il y a des liaisons multiples**

**Exemple :** ( schéma 1 2 3 4)

On fait l'étape 3 deux fois : une fois pour passer de 14 à 12 et une fois pour passer de 12 à 10 électrons.

**Remarque :** Le phosphore et le souffre peuvent être hypervalent et posséder plus de 8 électrons et ne pas respecter l'octet.

### Autre Approche

on divise le nombre d'électrons par 2 et on obtient le nombre de doublets a placer.

### c. Bonnes pratiques

Règle 1 : On doit avoir chaque atome à l'octet , P et S peuvent être hypervalents.

Règle 2 : On doit avoir le moins possible ( ou pas ) de  $\oplus$  et  $\ominus$  ( voisins )

- On dessine tous les atomes ( et tous les H ) et toutes les paires libre
- On vérifie et on indique les charges nettes.
- Si l'octet n'est pas respecté par défaut, pour chaque doublets manquant on dessine une lacune sur l'atome ( schéma 6 )

### d. Éléments sur l'hybridation $sp^{n+m-1}$

Lorsqu'on obtient une structure de Lewis, elle correspond à une répartition des électrons dans la molécule. Chaque atome d'une structure de Lewis ( hors hydrogène ) peut se décrire comme un atome :

**A X<sub>n</sub> E<sub>m</sub>**

Notes de cours de S. Vinai, sur le cours de S. Humbel Aix en Provence, Semestre 1 2013

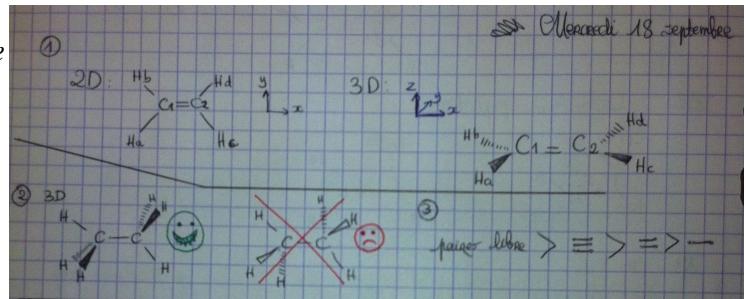
Le nombre  $n+m$  indique le nombre de direction de l'espace que les électrons cherchent à occuper.  
Selon l'environnement, cet arrangement idéal peut subir des contraintes.

Dans le chapitre suivant, quand  $n+m$  sera égal à 4 nous considérerons que l'atome concerné se comporte en donneur  $\text{+}$ , et si  $n+m$  est plus petit que 4, un accepteur  $\text{-}$ .

### 3. Structure 3D de Structures de Lewis

*Ethylène vue de haut et de profil, méthane dans différentes orientations et éthane décalé. Bons dessins, mauvais dessins. Logiciel freeware : Marvin.*

*Schéma 1 , 2 ,*



### L'approche Valence Shell Electron Pair Repulsion : VSEPR (Gillespie)

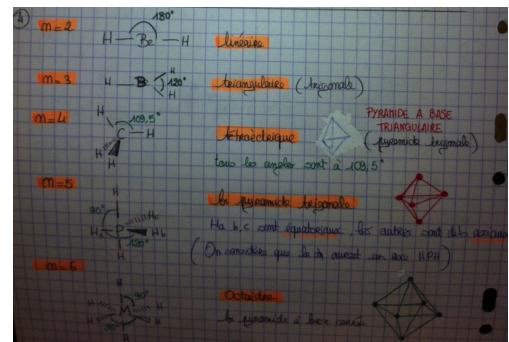
→ Les paires d'électrons se repoussent dans l'espace de sorte que les voisins et paires libres (liaisons) essaient d'occuper un maximum d'espace.

**Corollaire** : les paires libres sont plus « grosses » que les liaisons triples, qui sont plus grosses que les liaisons doubles qui sont plus grosses que les liaisons simples. (*schéma 3*)

#### a. Application VSEPR sur les AX<sub>n</sub>E<sub>o</sub>

*Schéma 4 : Les Figures de répulsion ( linéaire , triangulaire, tétraèdrique, octaédrique )*

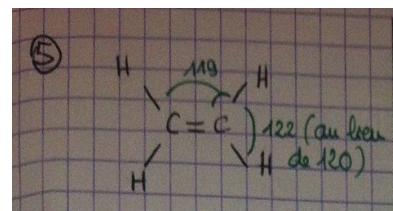
Nb : n=6 concerne les métaux, on risque de ne pas le rencontrer souvent mais c'est important en biologie.



#### b. Si il y a des liaisons multiples

La liaison multiple prend plus de place et impacte sur les angles.

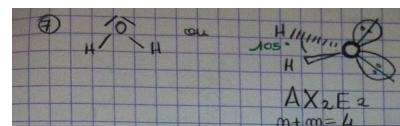
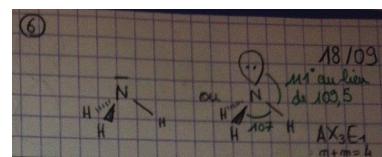
*Schéma 5*



#### c. Si il y a des paires libres

*Schéma 6 et 7*

La paire libre prend plus de place ( elles vont se comporter comme des bases sur certaines sites )



d. La géométrie réelle ( $\neq$  figure de répulsion qu'on obtient avec  $AX_nEO$ )

C'est l'apparence de la molécule si on occulte les doublets.

La molécule peut être :

	<b>Agencement</b>
Linéaire	$A - B - C$
Coudée	
Pyramide à base triangulaire	
Tétraèdrique	
Bascule	<p style="text-align: center;"><i>Schéma 8</i></p> <p style="text-align: center;"><math>AX_5EO</math></p>
T- shape	<p style="text-align: center;"><math>AX_3E_2</math></p>
Linéaire	<p style="text-align: center;"><math>AX_2E_3</math></p>

A partir des 5 figures de répulsions, on peut générer une multitude de géométries réelles différentes, mais on dérive toujours d'un agencement connu.

## 4. Mésomérie

Il y a mésomérie lorsqu'il y a co existence entre plusieurs formes de Lewis, la structure de Lewis prend le nom de forme mésomère. La mésomérie se rencontre quand une structure de Lewis ne suffit pas,

Les électrons sont un gaz, très mobile, c'est un nuage , qui est parfois impossible à décrire avec des traits. On améliore en mettant plusieurs structures de Lewis .

### a. Exemple

#### Schéma 10

I , II et III sont des formes ( ou structures ) mésomères (ou limites ou résonnantes)

**Dans la forme moyenne, on ne précise pas les paires libres.**

### b. Effet mésomère

Il consiste à trouver une nouvelle structure mésomère à partir d'une première.

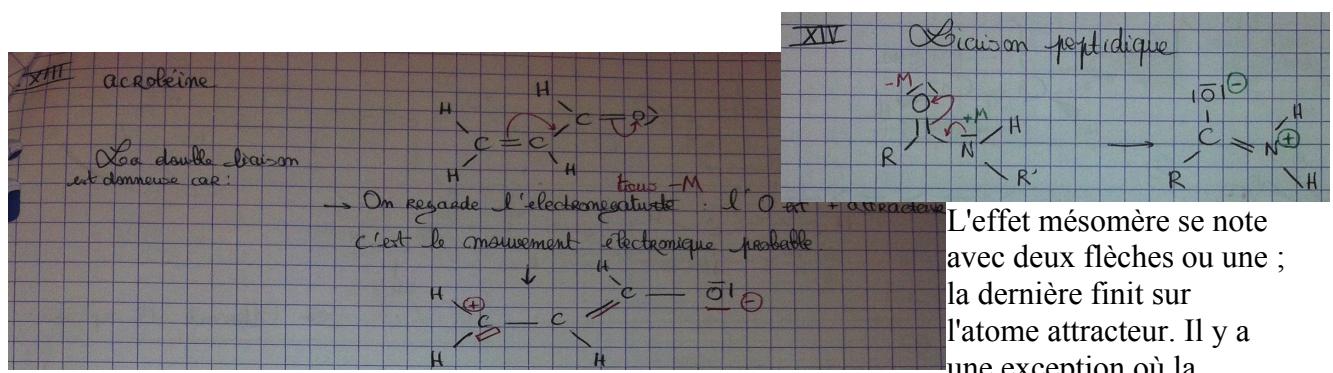
On part d'une structure de Lewis raisonnable ( pas de séparation de charge, octet respecté )

- Les atomes ayant  $n+m=4$  sont toujours donneurs , on dit qu'ils ont un effet + m : **effet mésomère donneur**.
- Les atomes ayant  $n+m<4$  sont accepteurs , on dit qu'ils ont un effet - m : **effet mésomère accepteur** .

Ils le sont d'autant plus qu'ils sont électronégatifs

En cas de conflit, l'effet mésomère notable dépend de l'électronégativité.

- Un atome chargé + est plus attracteur
- Un atome chargé - est plus donneur



#### Schéma 11 et 12

(La première flèche part d'un doublet libre ou liant ) On peut continuer le mouvement électronique

Explication concernant le choix de la flèche sur la double liaison :

En fait tous les atomes sont - M , il y a a priori peu de mésomérie , cependant il faut la faire donc il faut choisir qui est donneur qui est accepteur , il y en a un qui est plus électronégatif que l'autre et il

dirige l'attraction vers lui ( voilà pourquoi on choisit la double liaison )

Mais on avait le choix au départ : soit on part du doublet liant du C soit on part du doublet liant de l'oxygène mais un tel mouvement conduirait à un C triple liaison O , et cette structure présente un carbone hypervalent, l'octet n'est pas respecté.

**Une structure mésomère est d'autant plus probable :**

- si l'octet est respecté
- si il n'y a pas de séparation de charge
- si la séparation de charge ( c'est à dire + - ) respecte l'électronégativité

Les structures sont dites majoritaires si elles sont probables, minoritaires ( ou marginales ) si elles sont peu probables ( par exemple lorsqu'une charge positive est portée par l'atome le plus électronégatif )

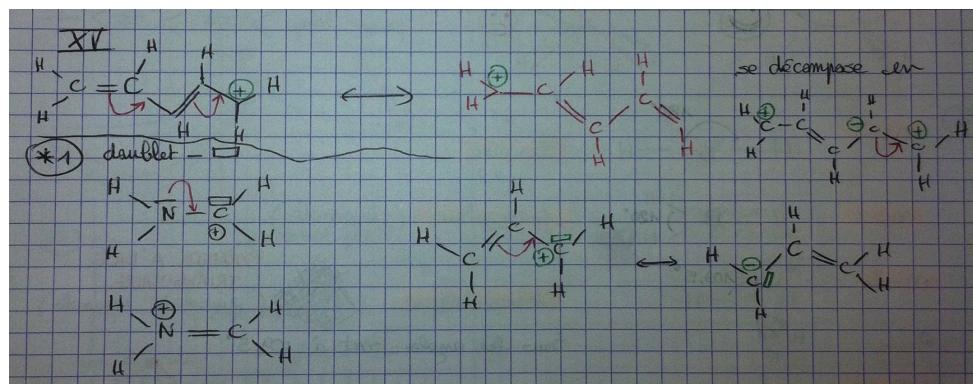
Cas à 1 flèche :

Lorsque la première flèche va vers une liaison et que la deuxième aussi ( on a une lacune ) lors de la décomposition on aura une seule flèche

( Schéma \*I Il y a une simple liaison entre le doublet et la lacune )

Un doublet peut être conjugué avec une lacune, si une seule liaison les sépare ( on ne fait le déplacement que si on a une seule liaison entre les deux )

Schéma 15



### c. Conjugaison

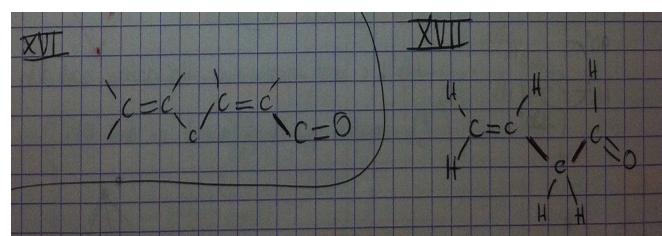
**Deux doublets sont conjugués si une seule liaison simple les sépare.**

**La conjugaison est nécessaire pour faire de la mésomérie.**

Schéma 16

- Si on a plus qu'une liaison simple

La mésomérie ne doit faire bouger que des doubles liaisons , il ne faut pas « déconnecter » des atomes de la molécule.



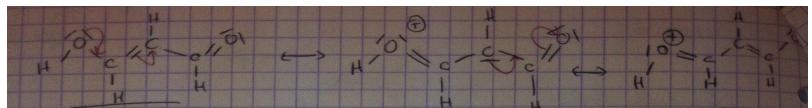
Si une seule liaison sépare : doublet libre – doublet liant ,  
Les deux doublets sont conjugués et deviennent mobiles.

Sinon ils sont déconjugués ( dans le cas de plusieurs liaisons, Schéma 17 )

Si il y a un conflit entre deux attracteurs, le plus électronégatif l'emporte.

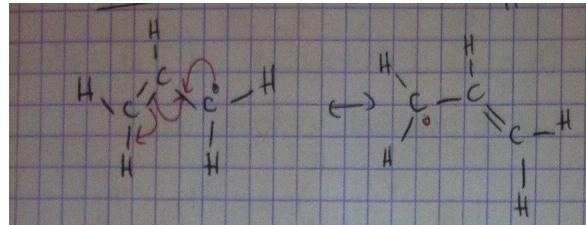
**Remarque :**

L'effet mésomère est à très longue portée. Si on a un effet mésomère donneur accepteur de cette façon là, on est obligé de continuer pour arriver à la dernières forme mésomère. (*avant dernier schéma*)



#### d. L'extension aux radicaux

On appelle radicaux des systèmes où il y a un électron célibataire (*dernier schéma*)



## Chapitre II

### Hybridation

#### 1. Mélange sp

L'hybridation est une approche qui consiste à mélanger les orbitales s et p. C'est une addition de fonction d'onde. Les fonctions d'ondes concernées :

*EN 1 DIMENSION*

Pour les orbitales  $\Psi_s(x)$  proportionnel à  $e^{-|x|}$

Pour les orbitales  $\Psi_p(x) = xe^{-|x|}$

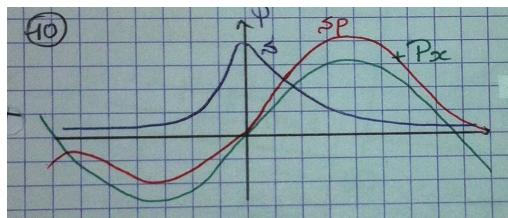
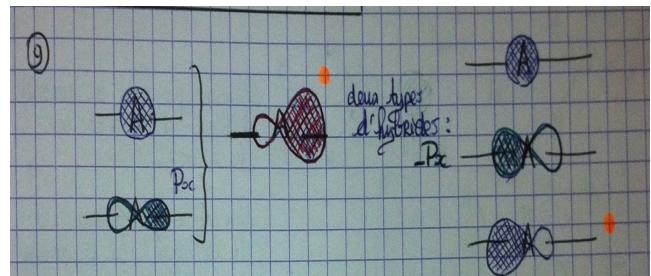


Schéma 10



#### 2. Cas de $sp^2$ et $sp^3$

Pour faire des liaisons avec un angle différent de  $180^\circ$  :

- dans le plan on a besoin de 2 orbitales p :  $sp^2$
- dans l'espace, on a besoin de 3 orbitales p :  $sp^3$ .

##### a) Principe

Une orbitale  $P_x$  se comporte comme le vecteur  $\vec{x}$  ( $-P_x$  équivalent à  $\vec{-x}$ )  
(idem pour y et z)

##### b) Application aux hybrides $sp^2$

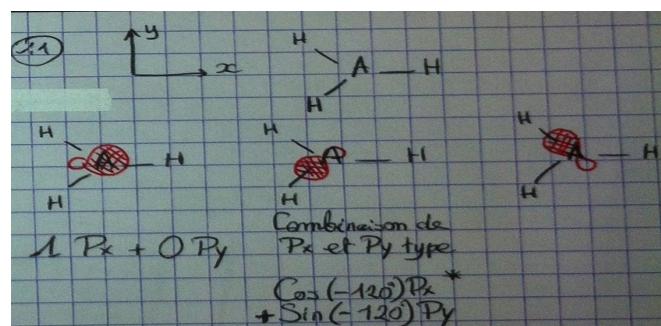
Il me faut 3 hybrides différents ( *schéma 11* )

(\*puisque ça se comporte comme un vecteur)

En toute rigueur on peut définir les orbitales p « orientée » ( avec des cos et des sins )

On ne le fera pas numériquement.

Pour  $sp^2$  ( pour  $120^\circ$  ) ( qui est en deux dimensions ) on a besoin seulement de  $\vec{P}_x$  et de  $\vec{P}_y$  ( les deux vecteurs ou les deux



orbitales ) et de la s .

→ Cela conduit au  $sp^2$  et la Pz est intacte

Les règles de remplissage sont valables pour les atomes isolés ; ici on est en présence d'atomes non isolés, les voisins vont créer des champs de polarisation des orbitales qui vont alors changer d'énergie.

### c. Pour les molécules tétraèdrique ( $109^\circ$ et en 3D )

On a besoin des orbitales e  $\vec{P}_x$   $\vec{P}_y$   $\vec{P}_z$  et s .  
Ce sont des **hybrides  $sp^3$**  .

## 3. Aspects énergétiques

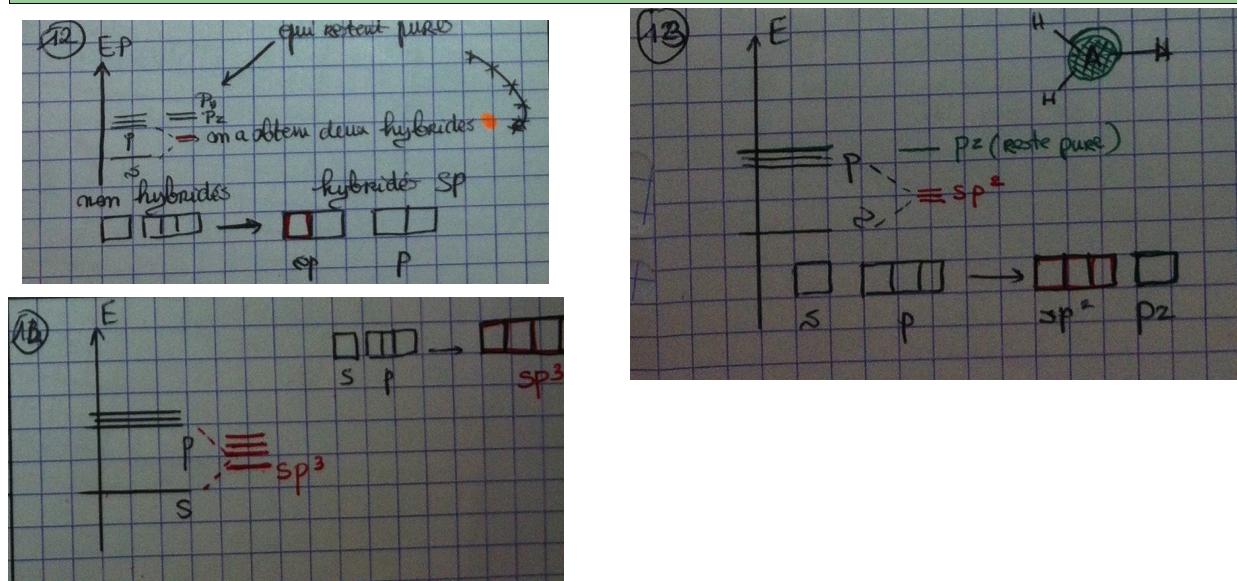
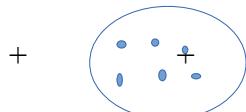


Schéma 12 13 14

## 4. Implication sur la liaison chimique

### a. Liaisons chimiques

Une charge + et une charge + = répulsion

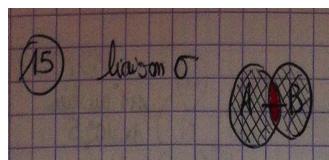


**nuage électronique (  $2 e^-$  )**

Ils se rejoignent et s'évitent ( un spin vers le haut l'autre spin vers le bas )

Les liaisons chimiques sont créées par les nuages électriques.

### b. Recouvrement d'orbitale entre deux atomes



- **Recouvrement axial :** va donner lieu à des liaisons sigma  $\sigma$  ( schéma 15 ) il se fait le long de l'axe internucléaire.

Il autorise la rotation autour de l'axe, si on a un substituant sur A et B ils peuvent tourner librement. Les deux orbitales sont en phase sur la jonction (= sur le contact)



- **Recouvrement latéral :** va donner lieu à des liaison pi  $\pi$  ( schéma 16 )

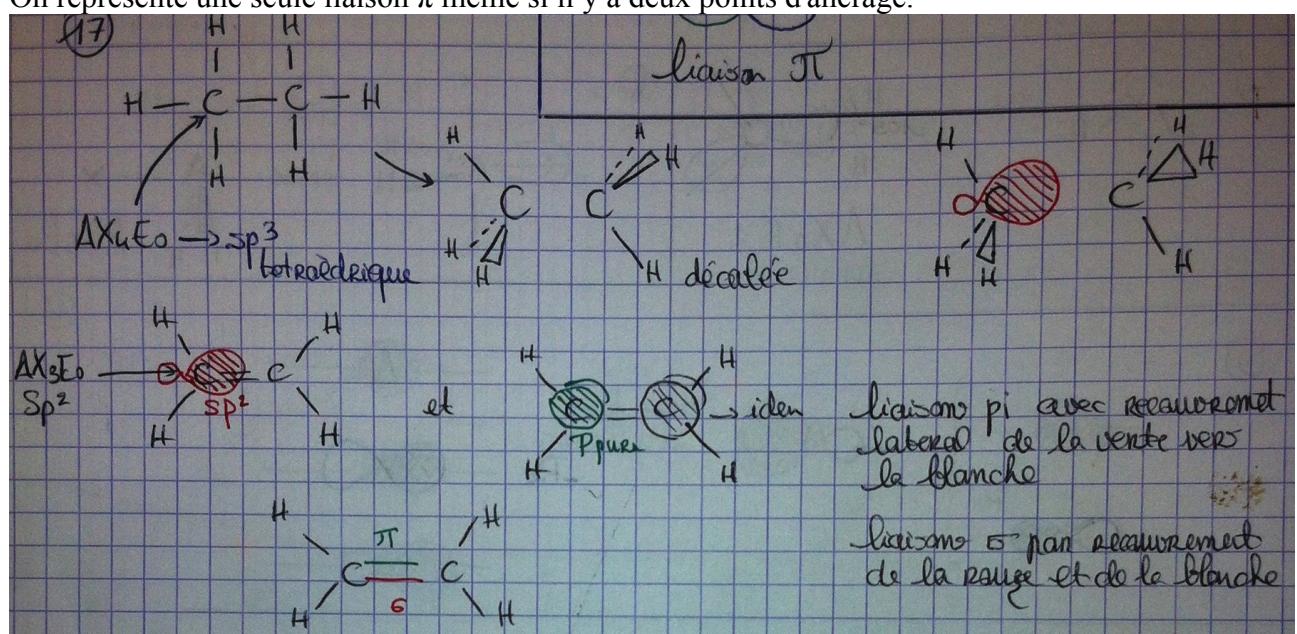
Dans ce cas il faut imaginer qu'il y a deux points d'ancrage qui empêchent la libre rotation.

Il n'y a quasiment jamais de liaisons pi sans liaison sigma entre les deux .

### c. Exemples

$C_1$  est  $AX_4Eo$  donc hybridé  $sp^3$  et tétraèdrique , schéma 17

On représente une seule liaison  $\pi$  même si il y a deux points d'ancrage.



# Chapitre III

## Spectroscopie Atomique

### 1. Transitions électroniques

#### a. La lumière

La lumière est une onde qui transporte une énergie égale à  $h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

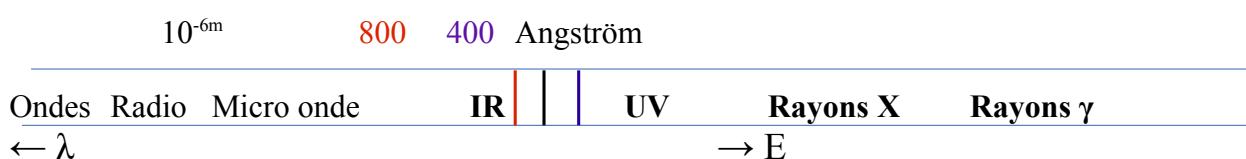
$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$$

$$C = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

Fréquence  $\nu$  en hertz ou  $s^{-1}$

Longueur d'onde  $\lambda$  en nm ( $10^{-9} \text{ m}$ ) ou en Angström ( $10^{-10} \text{ m}$ )

#### Spectre



Quand la lumière a la même longueur d'onde que la matière qu'elle croise elle va interagir avec (diffracter) sa direction va être changée.

#### b. Transitions électroniques

La matière absorbe certaines longueurs d'ondes, on obtient :

Exemple : l'Hydrogène [ Spectre de l'hydrogène ]

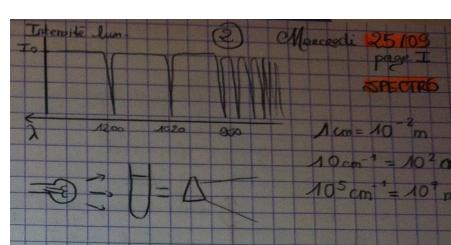
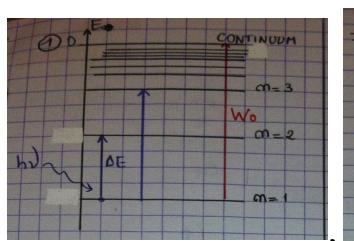
1200 nm    1020    970    950    915



Extinction = Absorption

La lumière est continue (entre les traits) ; extinctions discontinues, se resserrent en  $\lambda$

#### Interprétation :



*Schéma 1 et 2*

Si le premier niveau est défini, alors la position du second est définie telle que :

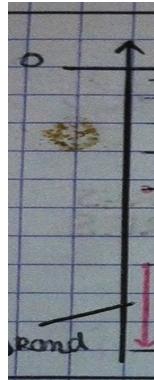
$$\Delta E = h\nu = hC / 100 \text{ nm}$$

Lorsque la lumière passe dans la matière elle peut l'absorber si elle a la bonne énergie (le bon niveau d'énergie). Les raies d'absorption correspondent aux transitions

$n = 1 \rightarrow 2 ; n = 1 \rightarrow 3$  etc

Au delà de 915 nm (schéma 2) l'électron est arraché , il y a un continuum

Continuum =  $h\nu = W_0 + E_c$



### c. Formule de Ritz (pour l'émission $n_i = n_f$ )

$$OK \left\{ \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$R_H \approx 109\ 700\ cm^{-1} = 1,097 \cdot 10^5\ cm^{-1} \quad \text{constante de Rydberg}$$

$$R_H \approx 10\ 970\ 000\ m^{-1} = 1,097 \cdot 10^7\ m^{-1}$$

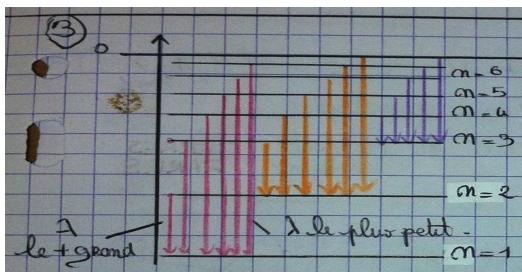
Donne la longueur d'onde impliquée dans la transition d'émission  $n_i = n_f$

- émission :  $n_i > n_f$  donc  $\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} > 0$  DONC  $\lambda > 0$
- expl  $(n_i=2) > (n_f=1)$  donc  $\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} = 1 - \frac{1}{4} > 0$

## 2. Série de spectroscopie

Dans l'histoire de la science, on a regardé surtout les séries d'émissions , exemple lorsqu'on chauffe un gaz d'hydrogène on regarde la lumière qu'il émet ( c'est ce qui se produit dans les étoiles, on a une masse chaude qui émet ( lors des désexcitation et c'est ça qu'on observe ).

Plus  $n$  est petit, plus l'énergie est grande.



Ce sont des désexcitations : Schéma 3

- Série de Lyman  $n' \rightarrow n = 1$
- Série de Balmer  $n' \rightarrow n = 2$
- Série de Paschen  $n' \rightarrow n = 3$

### Remarque

on doit adapter la formule de Ritz pour décrire des absorptions  $n_i < n_f$  :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} < 0 \quad \text{si } n_i < n_f \Rightarrow \lambda < 0 \quad \text{ce qui est absurde}$$

On prend la valeur absolue pour calculer la longueur d'onde d'absorption

$$\frac{1}{\lambda} = \left| \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right|$$

## Chapitre IV

### Modèles quantiques

#### 1. Historique rapide

Dans ces modèles il n'y a aucune description de l'électron.

- En 1910 on a le modèle de Rutherford qui a montré qu'il y avait des noyaux et qu'on était pas dans le modèle du « clafoutis » il a proposé le premier modèle gravitationnel.  
La charge – tourne autour de la charge + ( du noyau ), **Modèle planétaire continu**
- En 1913, Bohr propose de quantifier ce modèle car les spectres montraient bien que certaines rayons étaient possibles et d'autres non car il n'y avait pas d'énergie associée, l'électron ne peut pas être entre deux niveaux , il doit être sur un n bien précis qui correspond à une distance noyau électron bien précise. **Modèle planétaire discret**
- En 1929 L De Broglie ,  $h\nu$  est une onde qui a une fréquence et une longueur d'onde , on parle de photons et de particules de lumières. L'électron a une quantité de mouvement (  $p = mv$  ) De Broglie dit qu'on doit lui associer une longueur d'onde  $\lambda = h / \|p\|$

A partir du moment où on a une longueur d'onde associée à l'objet, la dimension de celui ci est du même domaine, il va prendre son « comportement ondulatoire ».

**Exemple :** Pour un homme de 66 kg se déplaçant à  $1 \text{ m.s}^{-1}$  ,  $\|p\| = 66 \text{ kg.m.s}^{-1}$   
 $\lambda = (6,62 \cdot 10^{-34}) / 66 = 10^{-35} \text{ m}$  , bcp plus petit qu'un homme => n'est pas ondulatoire

Pour un électron de  $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  à  $\|v\| = 10^6 \text{ m.s}^{-1}$   $\|p\| = 9,1 \cdot 10^{-25} \text{ kg.m.s}^{-1}$   
 $\lambda = (6,62 \cdot 10^{-34}) / 9,1 \cdot 10^{-25} = 6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  de l'ordre de grandeur de sa propre taille => ondulatoire

Ainsi, en 1930, la mécanique quantique ou ondulatoire apparaît.

Système de coordonnées : les équations fondatrices de la mécanique quantique décrivent UN électron dans l'espace.

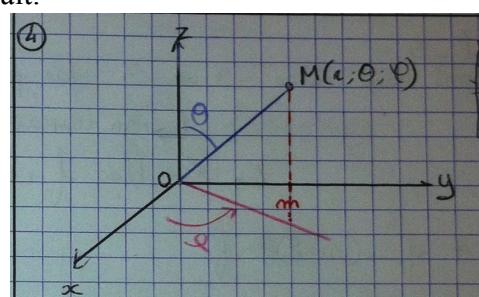
(  $r, \theta, \varphi$  ) coordonnées sphériques : *Schéma 4*

noyau en O, électron en M.

$r$  = distance électron-noyau

$\theta$  = angle du rayon avec l'axe z,

quand  $\theta = 0$ , axe z positif (+z); quand  $\theta = \pi$ , z négatifs (-z), quand  $\theta = \pi/2$ , dans le plan (x;y).



On définit un point m ( qui est le projeté du point M sur l'axe y ) l'angle  $\varphi$  est l'angle entre l'axe des x et le vecteur Om.

$\varphi$  varie entre 0 et  $2\pi$

Pour  $\theta = \pi/2$

Si  $\varphi = 0 \rightarrow +x$  (on est le long de l'axe des x positifs)  
 Si  $\varphi = \pi \rightarrow -x$

Voir aussi coordonnées cylindriques, coordonnées géodésiques, GPS.

## 2. Quelques équations fondatrices

L'idée est de remplacer la trajectoire de l'électron (particule) par une fonction décrivant l'onde associée (une fonction d'onde  $\Psi(r, \theta, \varphi)$ ) et de lui associer des propriétés.

- probabilité de présence (Born)
- énergie (Schrödinger)

La fonction d'onde  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  se note :  $\boxed{\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) \text{ ou } \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{Radiale}} * \underbrace{Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)}_{\text{Angulaire}}}$

$R_{n,l}(r)$  contient  $e^{-\zeta r}$        $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  des fonctions trigonométriques comme  $\sin(\theta)\cos(\varphi)$  (voir plus loin)

### Born

$$\boxed{\int \int \int \underbrace{|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2}_{\text{densité d'électr.}} \underbrace{dv}_{\text{él' de volume}} = 1}$$

sommation des quantités d'électron dans les dv

La fonction d'onde en un point élevée au carré correspond à une densité d'électron dans volume dv autour de ce point.

### Différence / différentielles

$$f'(x) = \frac{d}{dx}[f(x)] = \frac{df(x)}{dx} \quad f'(x) = \frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} = \frac{\Delta f(x)}{\Delta x} \quad (+ \text{ signe des dérivées})$$

Lorsque  $\Delta$  est tout petit on l'appelle « d »

L'équation de Born concerne le nombre d'électrons dans dv, si l'électron existe dans l'espace, la somme de l'intégrale sur l'espace doit être égale à 1 (100 % de chance d'être quelque part).

### Sommations/ intégrations à une variable

#### a. principe

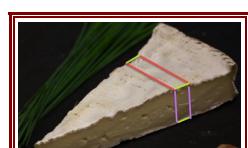
$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \text{aire sous la courbe entre } x_1 \text{ et } x_2 \approx \sum_i \underbrace{f(x_i) * \Delta x}_{\text{surface d'un rectangle}}$$



#### c. circonference d'un cercle (d'un champignon)

$$R d\theta = \text{arc d'un cercle de rayon } R \text{ sur un petit angle } d\theta$$

$$\int_{\theta=0}^{2\pi} R d\theta = R[\theta]_0^{2\pi} = R[2\pi - 0] = 2\pi R$$



#### d. surface d'un disque

surface d'un petit arc d'un cercle à r, sur un petit angle considéré comme un rectangle (partie blanche d'un secteur de brie de Meaux)

$$\underbrace{r d\theta * dr}_{\text{largeur longueur}}$$

$$S_{disque} = \int_{r=0}^R \int_{\theta=0}^{2\pi} r d\theta dr = \int_{r=0}^R r dr \int_{\theta=0}^{2\pi} d\theta$$

$$S_{disque} = \left[ \frac{1}{2} r^2 \right]_0^R [\theta]_0^{2\pi} = \frac{1}{2} [R^2 - 0^2] * [2\pi - 0] = \pi R^2$$

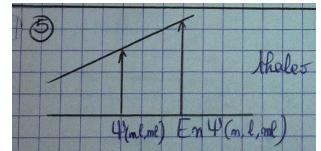
### e. volume d'une sphère ..., élément de volume d'une sphère

$$dv = dr \ r d\theta \ r \sin\theta d\phi = r^2 dr \ \sin\theta d\theta \ d\phi$$

## Schrödinger

associe une énergie à une fonction d'onde (niveau d'énergie)

$\underbrace{\hat{H}}_{Opérateur \text{ Hamiltonien}}$	$\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = \underbrace{E_n}_{Energie \text{ du niveau } n} \Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)$	<i>Schéma 5</i>
--	---	-----------------



Rappel : si  $f(x) = e^{ax}$ , alors  $f'(x) = ae^{ax}$

### Exemples d'opérateur :

Si l'opérateur est 'on dérive' :  $\frac{d}{dx}$  et la fonction était :  $\Psi(x) = e^{-2x}$

$$\frac{d}{dx}(e^{-2x}) = -2(e^{-2x}) \text{ et } \boxed{E_n = -2}$$

Si 'on dérive deux fois' la même fonction  $\Psi(x) = e^{-2x}$

$$\frac{d^2}{dx^2}(e^{-2x}) = a(a(e^{-2x})) = 4e^{-2x} \quad \boxed{E_n = 4}$$

H permet de **relier une fonction d'onde  $\Psi$  à une énergie**.

Il contient des termes type  $\frac{d^2}{dr^2}$  (dérivés secondes), entre autres.

### 3. Nombres quantiques

**n** : nombre quantique principal  $\mathbf{n \geq 1}$

**l** : nombre quantique orbital (ou azimutal)  $\mathbf{n - 1 \geq l \geq 0}$

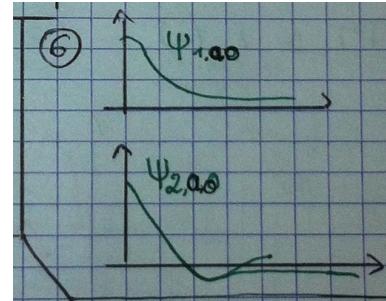
$l =$	0	1	2	3
orbitales	s	p	d	f

$m_l$  : nombre magnétique :  $+l \geq m_l \geq -l$

<b>n</b>	<b>l</b>	<b>ml</b>	<b>nom</b>	<b>Case quantique</b>	<b>Fonction d'ondes ( r, , )</b>
<b>1</b>	<b>0</b>	0	1s	Une case	$\Psi_{1,0,0}(r,\theta,\phi)$
<b>2</b>	<b>0</b>	0	2s	Une case	$\Psi_{2,0,0}(r,\theta,\phi)$

	<b>1</b>	(-1,0,1)	2p	Trois cases collées	$\Psi_{2,1,-1} \Psi_{2,1,0} \Psi_{2,1,1}$
<b>3</b>	<b>0</b>	0	3s	Une case	
	<b>1</b>	(-1,0,1)	3p	Trois cases collées	
	<b>2</b>	(-2,-1,0,1,2)	3d	Cinq cases collées	

$$\mathbf{m}_s : \text{nombre magnétique de spin} = +\frac{1}{2} \text{ ou } -\frac{1}{2}$$



#### 4. Equations des $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)$

Rayon de Bohr :  $a_0 = 0,529$  Angström

N une constante (définie par Born pour chaque  $n, l, m_l$ )

$$\Psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = N e^{-r/a_0}$$

$$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = N (1 - [r/2a_0]) e^{-r/2a_0}$$

$$\Psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) = N r e^{-r/2a_0} \cdot \cos \theta \Rightarrow 2 p_z$$

Si  $\theta = 0 \rightarrow \cos \theta = 1$

Si  $\theta = \pi \rightarrow \cos \theta = -1$

Si  $\theta = \pi/2 \rightarrow \cos \theta = 0$  ( d'où le pincement au milieu des orbitales )

Les fonctions d'ondes s'écrivent comme le produit d'une fonction radiale qui ne dépend que de  $r$  et du reste ( la partie angulaire )

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

Partie radiale    Partie angulaire

Partie radiale :

$$R_{n,l}(r) = P_{n-1}(x) e^{-r/a_0}$$

$R_{1,0}(r) = e^{-r/a_0} \leftarrow$  Ce qui correspond à une couche 1s

$R_{2,0}(r) = (1 - r/2a_0) e^{-r/2a_0} \leftarrow$  Couche 2s

Partie angulaire :

$$Y_{0,0}(\theta, \phi) = 1 \quad l=0 m_l=0 \text{ équivalent à toutes les orbitales ns}$$

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \cos \theta \quad l=1 m_l=0 \text{ correspond à toutes les orbitales } np_z$$

→ Symétrie cylindrique du cosinus ( pas dépendant de  $\phi$  )

→ c'est le cosinus qui définit le signe ; donc le sens l'axe z

$$Y_{1,\pm 1} (\text{plus ou moins 1 voir tableau}) = \sin \theta e^{\pm i\phi}.$$

Rappel:  $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$

$$e^{-i\phi} = \cos \phi - i \sin \phi$$

On peut faire somme et différence de ces deux orbitales, on va obtenir :

$$Y_{lx}(\theta, \varphi) = \sin \theta \cos \varphi (= e^{i\varphi} + e^{-i\varphi} = 2 \cos \varphi, \text{ la partie imaginaire saute})$$

### Orbitales nPx car

nPx est maximum selon Ox ( positif ) et minimum selon Ox négatif.

L'axe des x correspond à  $\theta = \pi/2$  et  $\varphi = 0$



$$Y_{ly}(\theta, \varphi) = \sin \theta \sin \varphi (\text{ on fait sauter la partie réelle})$$

### Orbitales nPy car

nPy est maximum selon Oy positif

L'axe des y correspond à  $\theta = \pi/2$  et  $\varphi = \pi/2$



## 6. Densité radiale ( ou densité de probabilité radiale )

$$D(r) = r^2 |R_{n,l}(r)|^2$$

D(r) est la densité de probabilité de l'électron d'être dans une couronne sphérique de rayon r infiniment mince. Car la surface d'une sphère est  $4\pi r^2$ ; l'épaisseur de l'« écorce sphérique » est  $4\pi r^2 D(r)$

Lorsqu'on multiplie ce volume par  $\Psi^2$  on obtient la probabilité d'avoir un électron dedans ; la partie angulaire se simplifie et il reste  $r^2 R_{nl}$ .

Pour orbitale 1s  $n = 1$   $l=0$   $m_l=0$

$$\begin{aligned} \Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) &= e^{-r/a_0} \\ &= R_{1,0}(x) . 1 \end{aligned}$$

On multiplie au carré pour avoir la densité radiale :

$$\begin{aligned} D(r) &= r^2 e^{-2r/a_0} \quad \text{et } (fg)' = f'g + fg' \\ D'(r) &= 2r e^{-2r/a_0} + r^2 (-2/a_0) e^{-2r/a_0} \\ &= 2r (1 - r/a_0) e^{-2r/a_0} \end{aligned}$$

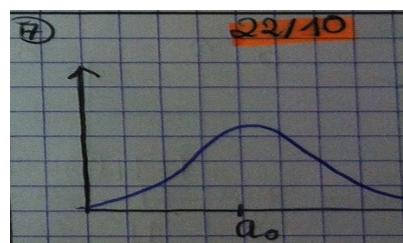


Schéma 7

r	0		$a_0$		$+\infty$
D'	0	+	0	-	
D					

A blue arrow points from the '+' sign under 'D'' towards the peak of the graph, and another blue arrow points from the '-' sign under 'D'' away from the peak.

## 7. Modèles planétaires de l'atome .

**Modèle de Bohr :** Il a affiné le modèle du clafoutis et à déterminé une équation pour les hydrogénoides ( H et les ions à 1 électron ) :

$$E_n = -13,6 \text{ eV } Z^2/n^2$$

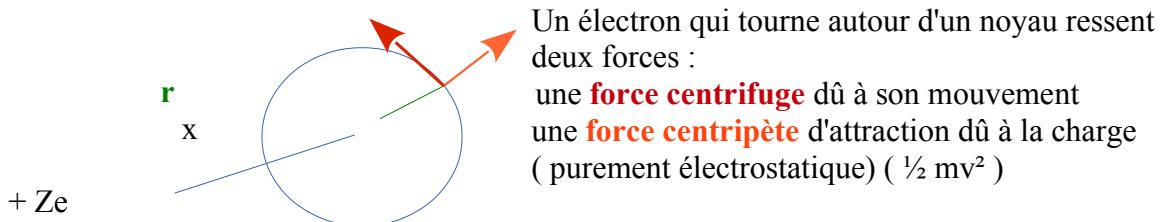
**Le rayon du noyau :**

$$r_n = a_0 n^2 / Z$$

$$a_0 = \text{rayon de Bohr} = 0,59 \text{ Angström}$$

C'est le rayon le plus probable qu'on vient de voir dans les équations de densité radiale.

Un noyau a une partie centrale chargée , et un certain rayon auquel l'atome tourne ( pour l'atome d'hydrogène c'est à  $a_0$  .... )



Ce modèle de Bohr est élargi à l'atome poly électronique : modèle de Slater ( consiste à mettre plusieurs couches d'électrons à plusieurs orbites et à faire un modèle planétaire également )

## Slater

1 électron i particulier « voit » le noyau avec une charge écrantée :

$Z^*$  ou  $Z^{\text{effectif}}$  (c'est la charge effective : C'est le Z d'origine – une constante d'écran

$$Z^{\text{effectif}} = Z - \sigma_i$$

$$\sigma = \text{écrantage} = \sum_{j \neq i} \sigma_{ij}$$

### Tableau des écrans

	1s	2s2p	3s3p
1s	0,3	-	-
2s2p	0,85	0,35	

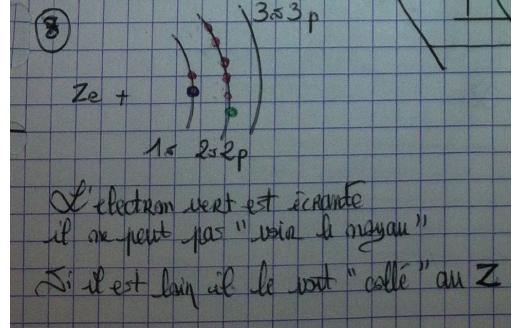
3s3p	1	0,85	0,35
------	---	------	------

### Exemples :

F à l'état fondamental : ( i est l'électron vert sur schéma 8 )

$$\begin{aligned} Z^*(2s2p) &= 9 - (\text{la somme des écrans } j \neq i) \\ &= 9 - [\sigma_{2s2p/1s} \times 2 + \sigma_{2s2p/2s2p} \times 6] \\ &= 9 - [0,85 \times 2 + 0,35 \times 6] \\ &= 9 - [1,7 + 2,10] \\ &= 5,2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z^*(1s) &= 9 - [\sigma_{1s/1s} \times 1] \\ &= 9 - 0,3 \\ &= 8,7 \end{aligned}$$



*! Nb : Évidemment un seul électron ne s'écrante pas lui-même*

Dans le modèle de Slater il vient :

$$E_n(i) = -13,6 \cdot Z^*_{(i)}^2 / n^2$$

$$r_{n(i)} = a_0 \cdot n^2 / Z^*_{(i)}$$

Pour un électron donné :

Si  $n$  tend vers  $l' \infty$  :

- l'énergie tend vers 0
- le rayon tend vers l'infini.

### Exemple :

Si on arrache un électron, on peut calculer l'énergie d'une configuration électronique :

$$E_{\text{configuration}} = \sum_{l=1}^{\text{tous les e-}} E_{(i)}$$

Si on reprend le fluor

$$E_{2s2p}(F) \text{ à l'état fondamental} = -13,6 \times [(5,2)^2 / 2^2]$$

$$E_{1s}(F) = -13,6 \times [(8,7)^2 / 1]$$

$$\begin{aligned} E_{\text{conf}}(F) &= 2 \times E_{1s}(F) + 7E_{2s2p}(F) \\ &= 2 \times (1029,4) + 7(-91,9) \end{aligned}$$

### Remarque :

Si la configuration électronique change, tous les  $Z^*(i)$  changent.

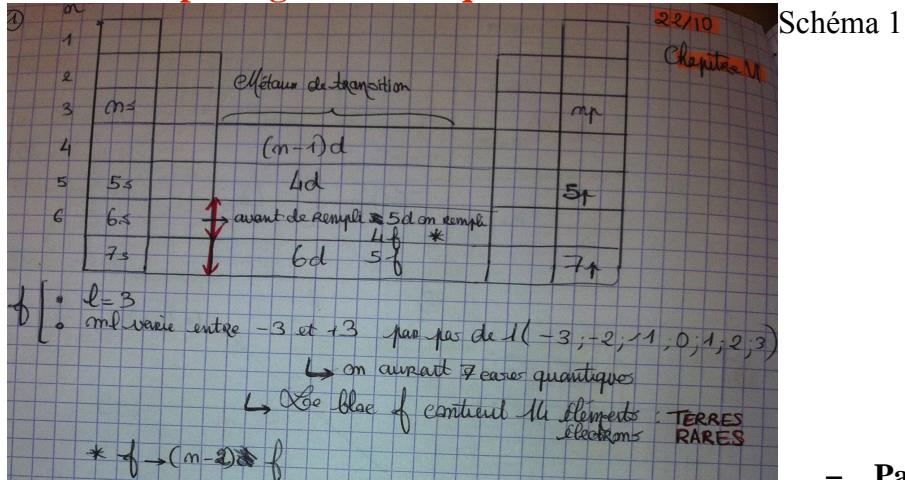
Ils sont recalculables ;

→ Les énergies  $E_n(i)$  aussi !

# Chapitre V

## Tableau périodique

### 1. Remplissage électronique



- Pauli : deux électrons ne

peuvent pas avoir les 4 nombres quantiques identiques.

- Klechkowski On classe par  $n+1$  croissant puis par  $n$  croissant.

$n+1 = 5$ , toute la diagonale possède le même  $n+1$ .

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

Exemple :  $l=0\ 1\ 2\ 3$  dans le tableau

$n+l = 1$ , puis  $n+l = 2$

- Hund : Spin maximum si dégénérescence

### 2. Métaux

Une propriété des métaux est d'être conducteurs ; d'un aspect en général solide et brillant.

#### Règle de Sanderson

Un élément X est un métal si  $N \leq n_{\max}$ , avec :

- $n_{\max}$  nombre quantique  $n$  le plus grand de la configuration (*sous entendu à l'état fondamental, mais on peut toujours avoir un état excité*)
- $N =$  nombre d'électrons de  $n = n_{\max}$ .

Exemple :

${}_{9}F$  [He] 2s<sup>2</sup> sp<sup>5</sup>

nmax = 2 , N=7 > nmax

Ce n'est donc pas un métal

Ti : [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>2</sup>

nmax = 4 , N = 2 ≤ nmax

Donc métal

B : [H] 2s<sup>2</sup> 2p1

nmax = 2 , N = 3 > nmax

B n'est pas un métal

Al [He] 3s<sup>2</sup> 3p1

nmax = 3 , N = 3 ≤ nmax

Al est un métal

*Nb //\ : On respecte la règle pour le inférieur ou égal, mais on met strictement supérieur « > ».*

Les métaux ont 5 orbitales d à la même énergie, lorsque les énergies bougent légèrement cela correspond à des transitions électroniques , il y a des changements de couleurs.

### 3. Évolution de propriétés dans le tableau

#### a) Le potentiel d'ionisation

Lorsqu'on ionise un atome on lui arrache un électron : il devient un cation ;  $A \rightarrow A^+ + 1e^-$   
Le potentiel est l'énergie finale – l'énergie initiale ; c'est l'énergie minimale pour arracher un électron.

$$PI = E(A^+) - E(A)$$

par Slater

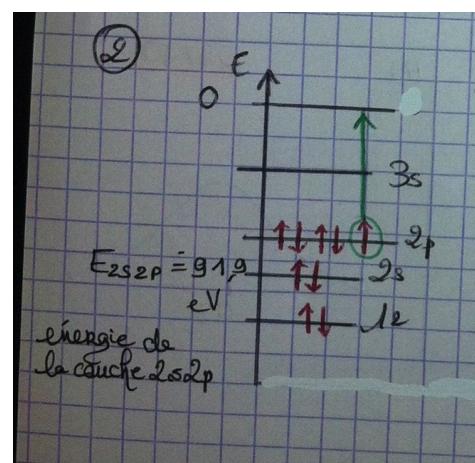
Si on arrache un second électron :

$$PI_2 = A^+ \rightarrow A^+ + 1e^-$$

Potentiel de seconde ionisation

#### Méthode de calcul rapide : ( Koopmans)

Schéma 2



Le PI augmente des lignes de gauche à droite , il diminue dans les colonnes de haut en bas

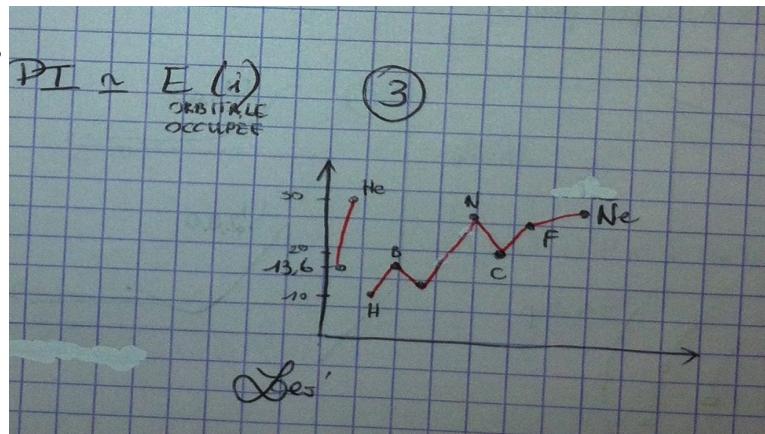
$$En(i) = -13,6 \left[ (Z^*)^2/n^2 \right]$$

Dans les lignes : m , n , Z\* augmentent de gauche à droite

Dans les colonnes : n → n+1 , Z\* ne change pas.

*Schéma 3*

Les atomes avec une sous couche pleine ou demi pleine ont un PI un peu plus grand. ( une stabilité un petit peu exagérée )



## b) Rayon atomique

$$r_{at} = r_n(i) = a_0 \cdot n^2/Z^*$$

dernière occupée  
( n de la dernière orbitale occupée )

Dans une ligne , le rayon atomique diminue de gauche à droite , n est constante , et Z\* augmente très légèrement ( de sorte que F est tout petit )

Dans une colonne, le rayon atomique augmente de haut en bas

### Remarque :

Le rayon de covalence est la moitié de la distance entre deux atomes. :  $R_{cov} = \frac{1}{2} d_{A-B}$

Rayon ionique ( extraits de  $Na^+ Cl^- \rightarrow A^+ B^-$  ) repose sur le même principe .

## c) Affinité électronique

C'est une grandeur qui traduit la capacité des atomes à prendre des électrons. C'est l'énergie de la réaction :



*anion*

Elle évolue comme PI ( A- peut ne pas exister )

**d) Électronégativité**

Elle augmente dans les lignes de gauche à droite

Elle diminue dans les colonnes de haut en bas.

# Chapitre VII

## Orbitales moléculaires par combinaison d' orbitales atomiques

### 1. Recouvrement de 2 OA

#### a) Recouvrement

Schéma 1

Schéma 2

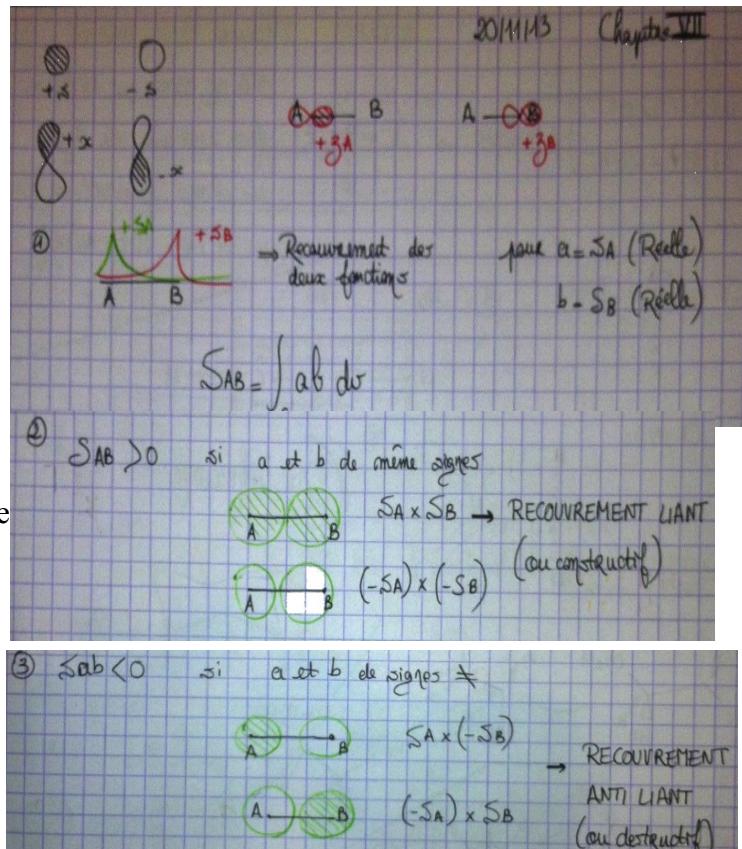
**Si  $ab > 0$  a et b sont de mêmes signes**

Les orbitales  $S_A$  et  $S_B$  sont en phases.  
Ces situations correspondent à des cas où l'électron est entre les deux noyaux.  
C'est le recouvrement constructif ou liant

Schéma 3

**Si  $ab < 0$  a et b sont de signes contraire**

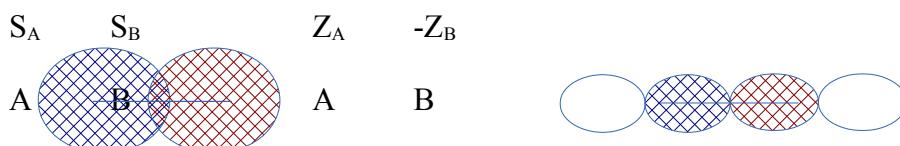
Les orbitales  $S_A$  et  $S_B$  sont en opposition de phase  
Ces situations correspondent à des cas où l'électron est entre les deux noyaux l'électron est à l'extérieur des noyaux  
C'est le recouvrement destructif ou anti liant



#### b) Recouvrement axial ( $\sigma$ ) ou latéral ( $\pi$ )

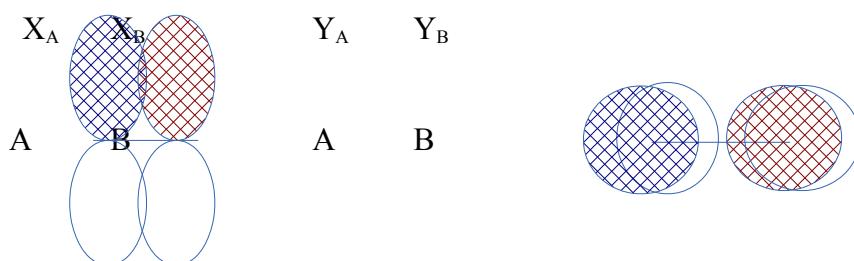
**Recouvrement axial :**

Le recouvrement est le long de l'axe Z ; on a un atome A et un atome B , et les orbitales viennent faire le recouvrement le long de l'axe par interpénétration des deux nuages électroniques.



**Recouvrement latéral :**

L'interaction ne se fait plus le long de l'axe mais de part et d'autre de celui ci :



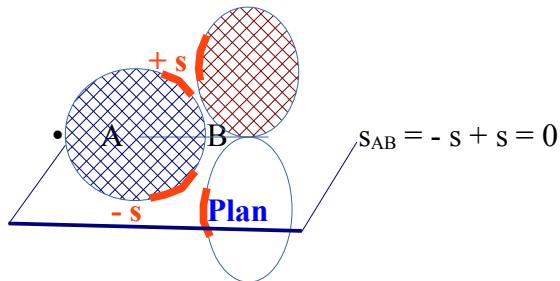
On relie la notion de recouvrement à la densité électronique. L'intégrale  $S_{AB}$  correspond au produit des orbitales, sommé sur tous l'espace : on multiplie les « parties de dessous », négatives donnent un produit positif. Idem au-dessus, on a donc une somme positive sur tous l'espace.

### Remarques :

Le recouvrement peut être nul lors de sommation.

On divise l'espace en deux : en dessous et en dessus du plan.

Dans le premier demi espace le produit de A par B est négatif , l'intégrale d'en dessous vaut -s vrai à toutes distances : si la distance A – B tend vers l'infini ,  $S_{AB}$  vaut encore 0



## 2. Interaction de deux orbitales atomiques sur deux centres

### a. Règle : 2 orbitales atomiques → 2 orbitales moléculaires

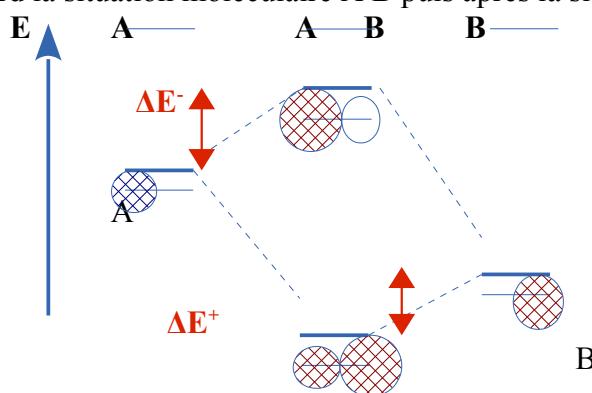
*Car à une orbitale atomique correspond toujours une orbitale moléculaire*

1 orbitale liante plus basse en énergie que l'orbitale atomique la plus basse

1 orbitale moléculaire anti liante , haute en énergie, plus haute que la plus haute

On obtient un diagramme : **le diagramme d'interaction d'orbitales atomiques**

On place d'abord la situation moléculaire A B puis après la situation atomique respective de A et B



(Dans l'exemple on prend une orbitale de type ns, mais ça sera toujours pareil)

L'orbitale moléculaire ressemble le plus à l'orbitale atomique la plus proche en énergie .

### Remarque :

Les orbitales ne sont définies au niveau physique qu'à l'énergie au carré ( le signe n'a donc aucune

importance ) on aurait donc pu aussi bien obtenir les deux orbitales suivantes :



Qui sont égales à l'opposée de la situation du diagramme ; l'important c'est que l'orbitale soit plus grosse du bon côté et que le recouvrement soit du bon type (liant en bas et antiliant en haut).

### b. L'interaction

Elle se traduit par la stabilisation de la plus basse des deux orbitales atomiques  $\Delta E^+$  ( ou la déstabilisation de la plus haute ,  $\Delta E^-$  )

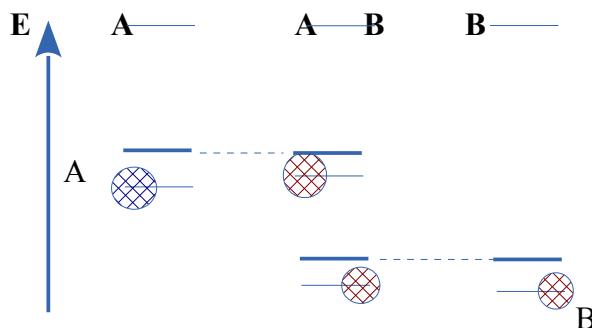
$|\Delta E^\pm|$  est grand si

- les orbitales sont proches en énergie
- si le recouvrement est fort , autrement dit si  $|S_{ab}|$  est grand ( elles interagissent d'autant mieux que  $S_{ab}$  est grand.)

**Remarque :** Au delà de 10 eV d'écart on néglige l'interaction

Que se passe t-il dans des situations extrêmes ?

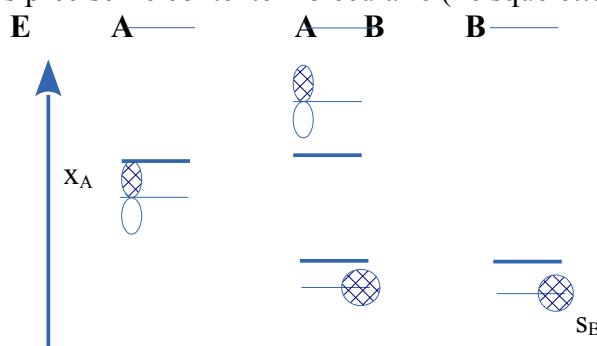
#### 1. Si l'écart en énergie est > 10 eV



On obtient une OM non déstabilisée, non anti liante ( la participation de B est nulle ) et dont la forme ressemble à celle du plus proche parent en énergie. Il peut y avoir des processus chimiques où les orbitales supérieures sont importantes ( cas des états excités )

#### 2. Si $S_{ab} = 0$

On doit toujours préciser le contexte moléculaire ( le squelette de la molécule )



Pas d'interaction entre les deux ; l'OM ressemble exactement à l'OA de départ, en énergie et en forme.

### c. Remplissage

Il se fait avec les règles habituelles :

- La règle de Pauli
- Par énergies croissante
- Hund

On ne s'intéresse dans tous ces diagrammes qu'aux **électrons de valences**.

*Schéma 5*

On obtient une configuration électronique :  $(\sigma)^2 (\sigma^*)^0$  ( avec deux électrons )

On définit un **Indice de liaison** :

$$I_{AB} = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons anti liants}}{2}$$

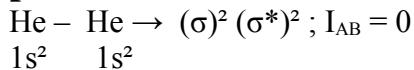
$n_{\text{liant}}$  = nombre d'électrons dans des orbitales moléculaires liantes

$n_{\text{anti-liant}}$  = nombre d'électrons dans des orbitales moléculaires anti-liantes

$$\text{ici } I_{AB} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Il y a une liaison entre A et B.

**Exemple :**



### Nature de la liaison

Si A – A → Liaison covalente

Si A – B → si B est plus électronégatif que A ( il attire les électrons de la liaison )  
On va avoir une liaison polaire avec deux charges partielles  $\delta+$  et  $\delta-$

**Il faut savoir qu'un atome électronégatif a une orbitale basse en énergie.** Donc ici l'orbitale de B est plus basse en énergie que A .

### Liaisons ioniques

Elle n'est qu'une exagération de la situation précédente , c'est le transfert d'électron d'un atome A

( qui devient A<sup>+</sup> ) vers un atome B ( qui devient B<sup>-</sup> ) . Elle se font toujours en fonction de l'électronégativité.

On peut avoir des molécules à transfert de charge même sans avoir une très grande différence d'électronégativité ; les orbitales n'interagissent pas mais il y a quand même un transfert forcé.

### **Remarque :**

On a vu dans les nature de liaison qu'il en existe des covalentes ou il n'y a pas de charge , il y a les polaires avec les charges partielles et les ioniques ( elles sont essentiellement électrostatiques et moins fortes que les covalentes. )

### **Les liaisons hydrogènes**

Elles sont très faibles ( environ 5 kcal contre 110 kcal dans les liaisons covalentes ) et permettent beaucoup de choses, notamment de reconnaissance dans les processus biologique.

### **Application à la biochimie**

Dans les processus enzymatique ;

Une molécule possède différents groupes OH et dans le site de la protéine on a deux récepteurs de liaisons hydrogènes placés à deux endroits bien précis . Ce sont des liaisons qui se casse et se reforme : c'est leur faiblesse qui permet leur orientation et le déclenchement des processus chimiques lorsque les deux liaisons avec les récepteurs sont faites.

Dans le processus de la vision :

Il y en a deux : couleur ( le jour ) et noir et blanc ( la nuit ) qui correspondent à différentes molécules. Le rétinal est une longue molécule avec un enchainement de doubles liaisons E E E E sauf une qui est Z puis ça reprend E E E ( un zig zag avec un U au milieu ) sa double liaison particulière peut être décrite avec le système des diagrammes sauf que ce sont des liaisons pi. Lorsqu'un photon de la bonne longueur d'onde vient sur la molécule , un électron passe « au dessus » et l'indice de liaison devient 0 sur cette liaison là , la double liaison saute et la molécule peut tourner librement autour de ça ; la protéine présente la remet immédiatement en place. Si on est ébloui par un flash, toutes les molécules passent à l'état excité et les protéines ne peuvent plus remettre en place immédiatement donc pendant un temps on ne voit plus.

### **Remarque :**

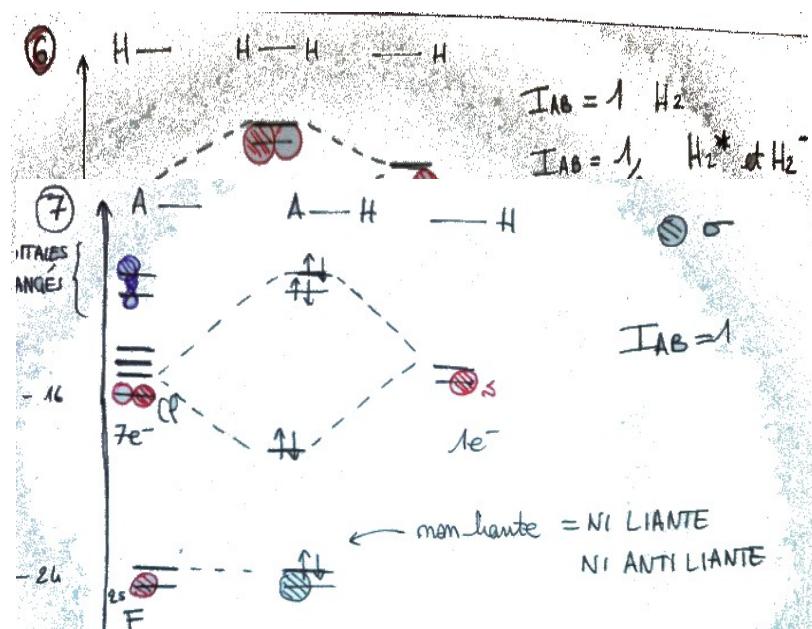
Si la molécule contient un électron célibataire , la molécule est para magnétique

Si tous les électrons sont appariés dans la molécule , elle est dia magnétique ( et n'a plus d'activité magnétique )

### **Exemples :**

Schéma 6 H – H

Deux orbitales S à la même énergie ( on est dans une liaison A A ) les orbitales sont symétriques. La molécule est diamagnétique



Notes de cours de S. Vinai, sur le cours de S. Humbel Aix en Provence, Semestre 1 2013

*Schéma 7 A – H*