

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Badji-Mokhtar Annaba
Faculté des Sciences
Département de Chimie



COURS DE CHIMIE 1 STRUCTURE DE LA MATIÈRE

1 Année (S01)

Domaine

Sciences et Technologies (ST)



SOUAAD HAMOUDI Épse BENMEDJKOUNE
2022-2023

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| CHAPITRE I : NOTIONS FONDAMENTALES..... | 1 |
| 1.1. États et caractéristiques macroscopiques des états de la matière :..... | 1 |
| 1.2. Changement d'état de la matière :..... | 1 |
| 1.3. Système homogène et hétérogène :..... | 1 |
| 1.4. Notions d'atome, molécule, mole et nombre d'Avogadro :..... | 1 |
| 1.5. Lois pondérales :..... | 3 |
| 1.5.1. La réaction chimique :..... | 3 |
| 1.5.2. Loi de conservation de masse (Lavoisier 1774) :..... | 3 |
| 1.5.3. Loi des proportions définies (Proust) :..... | 3 |
| 1.5.4. Loi des proportions multiples (Dalton) :..... | 3 |
| 1.6. Aspect qualitatif de la matière :..... | 3 |
| 1.7. Aspect quantitatif de la matière :..... | 5 |
| 1.7.1. Quantité de matière :..... | 5 |
| 1.7.2. Concentration molaire ou Molarité (C_m)..... | 5 |
| 1.7.3. Molalité (M):..... | 5 |
| 1.7.4. Concentration pondérale (massique) :..... | 5 |
| 1.7.5. Fraction pondérale ou massique (W_i)..... | 6 |
| 1.7.6. Titre (T) :..... | 6 |
| 1.7.7. La fraction molaire :..... | 6 |
| 1.7.8. Concentration normale ou la normalité :..... | 6 |
| 1.7.9. Équivalent gramme (Eq.g) :..... | 7 |
| 1.7.10. Masse molaire ou atomique équivalente (meq) :..... | 7 |
| 1.7.11. Masse volumique et densité :..... | 7 |
| 1.7.12. Lois des solutions diluées : Lois de Raoult..... | 8 |
| Chapitre II : Principaux constituants de la matière..... | 10 |
| 11.1. Introduction : Expérience de Faraday : relation entre la matière et l'électricité. | 10 |
| 11.2. Mise en évidence des constituants de la matière et donc de l'atome et quelques propriétés physiques (masse et charge)..... | 11 |
| 11.2.1. Électron :..... | 11 |
| 11.2.2. Le proton : expérience de GOLDSTEIN (Mise en évidence de la charge positive du noyau) :..... | 17 |
| 11.2.3. Le neutron : Expérience de CHADWICK (mise en évidence du neutron)..... | 17 |
| 11.3. Modèle de Rutherford :..... | 18 |
| 11.4. Présentation et caractéristiques de l'atome :..... | 19 |
| 11.5. Isotopie et abondance relative des différents isotopes :..... | 19 |
| 11.6. Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique et de la masse moyenne d'un atome :..... | 20 |
| 11.7. Energie de liaison et de cohésion des noyaux..... | 21 |
| 11.7.1. Energie de liaison (E):..... | 21 |
| 11.7.2. Energie de cohésion (E') :..... | 21 |
| 11.7.3. Stabilité des noyaux :..... | 22 |
| CHAPITRE III : RADIOACTIVITÉ – RÉACTIONS NUCLÉAIRES..... | 25 |
| 111.1. Radioactivité naturelle (rayonnements α , β et γ) :..... | 25 |
| 111.1.1. Rayonnement α (hélium) ou émission α :..... | 25 |
| 111.1.2. Rayonnement β^- :..... | 25 |

| | |
|---|-----------|
| III.1.3. Rayonnement β^+ : | 26 |
| III.1.4. Rayonnement γ : | 26 |
| III.2. Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires : | 26 |
| III.2.1. Les transmutations : | 26 |
| III.2.2. Fission nucléaire : | 26 |
| III.2.3. Fusion nucléaire : | 27 |
| III.3. Cinétique de la désintégration radioactive : | 27 |
| III.3.1. Loi de décroissance radioactive : | 27 |
| III.3.2. La période radioactive ou temps de demi-vie T (ou $t_{1/2}$) : | 28 |
| III.3.3. Activité radioactive A (ou vitesse de désintégration) : | 29 |
| III.3.4. Variation de masse et bilan d'énergie d'une réaction nucléaire : | 29 |
| III.4. Applications de la radioactivité : | 30 |
| III.5. Dangers de la radioactivité : | 32 |
| CHAPITRE IV STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME | 33 |
| IV.1. Spectre électromagnétique – dualité onde -corpuscule | 33 |
| IV.1.1. Aspect ondulatoire de la lumière : | 33 |
| IV.1.2. Aspect corpusculaire de la lumière : effet photoélectrique | 34 |
| IV.2. Interaction entre la lumière et la matière : | 35 |
| IV.2.1. Spectre d'émission d'hydrogène : | 36 |
| IV.2.2. Relation empirique de Balmer-Rydberg | 37 |
| IV.2.3. Notion de séries de raies | 37 |
| IV.3. Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène | 38 |
| IV.3.1. Postulats de Bohr : | 38 |
| IV.3.2. Expression du rayon des orbites : | 39 |
| IV.3.3. Expression de l'énergie : | 39 |
| IV.3.4. Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie : | 40 |
| IV.3.5. Application aux hydrogénoïdes : | 41 |
| IV.3.6. Insuffisance du modèle de Bohr : | 42 |
| IV.4. L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire | 42 |
| IV.4.1. Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie | 42 |
| IV.4.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg : | 43 |
| IV.4.3. Fonction d'onde et équation de Schrödinger | 44 |
| IV.4.4. Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger : | 45 |
| IV.4.5. Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique : | 45 |
| IV.5. Atomes Poly-électroniques En Mécanique Ondulatoire : | 48 |
| IV.5.1. Règle de KLECHOWSKI | 49 |
| IV.5.2. Exceptions à la règle de Klechkowski | 49 |
| IV.5.3. Règles du remplissage des orbitales atomiques : | 50 |
| IV.5.4. Couche de valence : | 50 |
| IV.5.5. Effet d'écran : Approximation de SLATER | 51 |
| CHAPITRE V : CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS | 53 |
| V.1. Classification périodique de MENDELÉËV : | 53 |
| V.2. Classification périodique moderne : | 53 |
| V.3. Principe de construction : | 53 |
| V.3.1. Période (ou ligne) : | 53 |
| V.3.2. Groupes : | 53 |
| V.3.3. Les blocs d'éléments : | 54 |
| V.3.4. Les familles chimiques : | 55 |

| | |
|--|-----------|
| V.3. <i>Évolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments</i> :..... | 57 |
| V.3.1. Rayon atomique R_a : | 57 |
| V.3.2. Énergie d'ionisation (EI) :..... | 58 |
| V.3.3. Affinité électronique (AE):..... | 58 |
| V.3.4. Électronégativité :..... | 59 |
| V.3.5. Calcul des rayons atomique et ionique : | 60 |
| V.3.6. Calcul de l'Énergie d'ionisation :..... | 60 |
| V.3.7. Énergies d'ionisations successives :..... | 61 |
| CHAPITRE VI : Les Liaisons Chimiques | 62 |
| VI.1. <i>Liaison covalente dans la théorie de Lewis</i> :..... | 62 |
| VI.1.1. La couche de valence : | 62 |
| VI.1.2. Les différents types de liaisons (interatomiques ou intramoléculaires):..... | 62 |
| VI.1.3. Diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires : | 63 |
| VI.2. <i>La Liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison</i> : | 66 |
| VI.3. <i>Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR</i> | 68 |
| VI.4. <i>La liaison chimique dans le modèle quantique</i> : | 71 |
| VI.4.1. Théorie des orbitales moléculaires- méthode LCAO (combinaison linéaire des O.A) | 71 |
| VI.4.2. Formation et nature des liaisons : | 72 |
| VI.4.3. Aspect énergétique : | 73 |
| VI.4.4. Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro-nucléaires : | 74 |
| VI.4.5. Ordre de liaison, longueur de liaison et énergie de liaison : | 78 |
| VI.5. <i>Molécules polyatomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques</i> : | 79 |
| VI.5.1. Hybridation sp : | 79 |
| VI.5.2. Hybridation sp^2 : | 80 |
| VI.5.3. Hybridation sp^3 : | 81 |
| Références Bibliographiques | 83 |

Soudaad HAMMOUD

CHAPITRE I : NOTIONS FONDAMENTALES

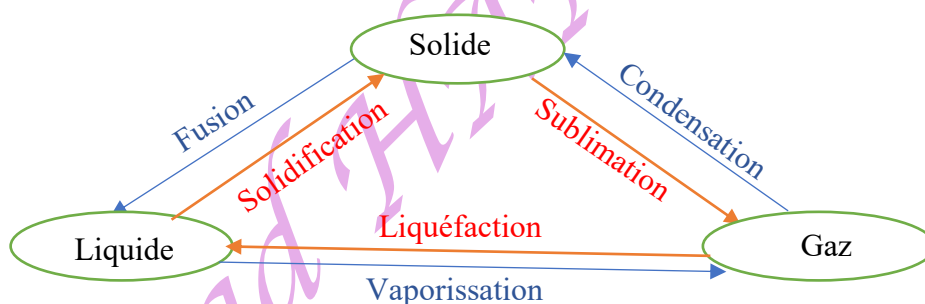
I.1. États et caractéristiques macroscopiques des états de la matière :

La matière constitue tout ce qui possède une masse et qui occupe un volume dans l'espace, elle peut se trouver sous trois états à savoir :

- État solide : ce sont des corps rigides étant condensé et ayant une forme et un volume bien définis.
- État liquide : les liquides constituent un état fluide, ils sont déformables et ils ont un volume défini et ils prennent la forme du récipient qui les contient.
- État gazeux : les gaz se trouvent dans un état dispersé dont lequel ni la forme ni le volume sont définis et ils sont très compressibles.

I.2. Changement d'état de la matière :

C'est une transformation d'état physique de la matière sous l'effet de la chaleur ou le froid qui sont les facteurs essentiels pour le changement d'état. Les différents changements d'état de la matière sont représentés sur le diagramme ci-dessous.



Différents changements d'état de la matière.

I.3. Système homogène et hétérogène :

Dans un système, la matière peut exister sous plusieurs états qui eux même peuvent constituer différentes phases.

- si un système ne comporte qu'une seule phase, il est homogène
- un système avec deux ou plusieurs phases est dit hétérogène

I.4. Notions d'atome, molécule, mole et nombre d'Avogadro :

a. Atome : La matière est constituée de grains élémentaires appelés atomes. Un atome est considéré comme la plus petite particule d'un élément et qui est, selon l'étymologie grecque, indivisible et indestructible. Il existe 111 espèces d'atomes ; chaque élément est différent de

l'autre par sa structure, sa masse et les propriétés physico-chimiques. Chaque élément est désigné par une ou un symbole noté : A_ZX ; où : A : nombre de masse ; Z : Nombre de charge ; La première lettre du symbole est toujours en majuscule et la deuxième en minuscule.

b. Molécule : est l'association de deux ou plusieurs atomes (NaCl , H₂O, N₂, O₂ ...).

c. Nombre d'Avogadro :

L'atome est une quantité de matière infiniment petite dont l'ordre de grandeur de sa masse est de 10⁻²⁶ Kg et sa dimension est de quelques Angstrom (A°) (1 A° = 10⁻¹⁰ m). A notre échelle, et vu cette dimension si minuscule, une autre grandeur a été définie appelée : nombre d'Avogadro (N_A).

Ce nombre exprime le nombre d'atomes présents dans 12 grammes de carbone (12).

Cette constante a été mesurée par plusieurs méthodes expérimentales.

$$N_A = 6,023. 10^{23}$$

d. Mole (unité de quantité de matière) :

La mole est la quantité de matière d'un système contenant N entités identiques. Elle est aussi définie comme la quantité de matière contenue dans 12 grammes de carbone 12.

Par conséquent : 1 mole d'atomes correspond à $N_A = 6,023. 10^{23}$

e. Masse molaire atomique :

C'est la masse d'une mole d'atomes ou bien de N atomes.

f. Atome gramme :

L'atome gramme d'un élément est la masse atomique de cet élément exprimé en gramme (g). Exemple : l'atome gramme de fer représente 56 g de fer L'atome gramme d'oxygène représente 16 g d'oxygène.

g. Masse molaire moléculaire :

C'est la masse d'une mole de molécule. Elle est égale à la somme des masses molaires des atomes qui constituent la molécule.

h. Volume molaire:

C'est le volume qu'occupe une mole de substance. Dans le cas des gaz, et dans les conditions normales de pression et de température (n = 1 mol ; T = 0°C ; P = 1 atm) : V = 22,4 l

i. Unité de masse atomique (u.m.a):

L'unité de masse atomique est définie comme la fraction 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12 (¹²C).

$$1u.m.a = \frac{1}{12} \left(\frac{12}{6,023. 10^{23}} \right) = 1,666. 10^{-24}g = 1,666. 10^{-27}Kg$$

I.5. Lois pondérales :

Les lois pondérales de la chimie sont les lois relatives aux pesées (aux masses).

I.5.1. La réaction chimique :

Une réaction chimique correspond à la transformation d'espèces chimiques (atome, molécule, ions) qui disparaissent qui s'appellent réactifs en d'autres qui se forment qui s'appellent produits.

Au cours d'une réaction chimique les noyaux des éléments chimiques ne sont pas modifiés, seuls les électrons des niveaux externes des atomes y participent.

I.5.2. Loi de conservation de masse (Lavoisier 1774) :

Antoine Laurent Lavoisier a conclu, après étude rigoureuse des bilans massiques de réactions chimiques, qu'il y a conservation de masse autrement dit la masse totale des produits est égale à la masse totale des réactifs.

I.5.3. Loi des proportions définies (Proust) :

Lorsque les corps simples s'unissent pour former un corps composé défini, le rapport entre les masses des réactifs qui ont été consommés reste constant.

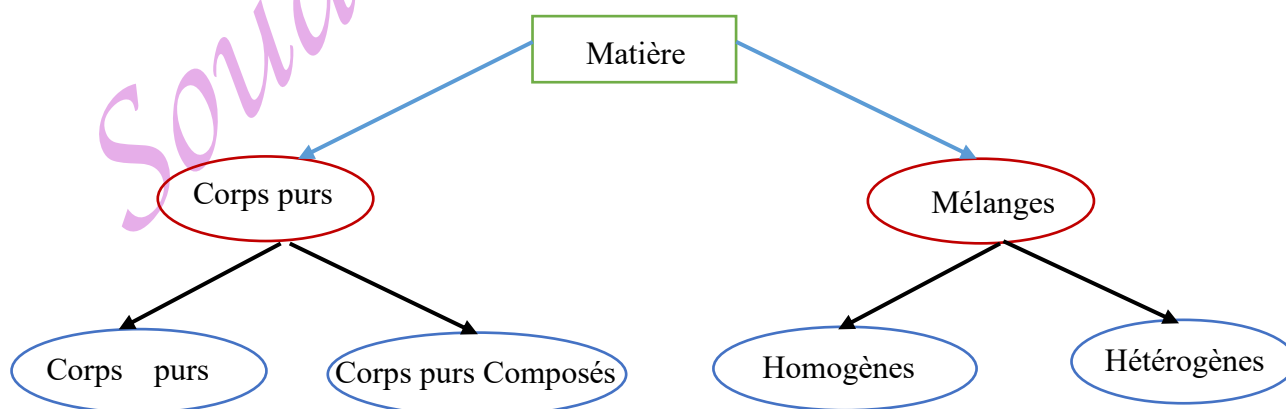
I.5.4 Loi des proportions multiples (Dalton) :

Lorsque 2 éléments s'unissent pour donner plusieurs substances, a un atome A s'ajoute 1, 2 ou 3 atomes B. Les proportions de B sont multiples simples d'une même quantité.

I.6. Aspect qualitatif de la matière :

a) Corps purs, mélange homogène et hétérogène :

La matière est constituée d'atomes qui peuvent être identique ou différentes. De là, on peut distinguer plusieurs types (Voir l'organigramme ci-dessous):



- Corps purs simples : ils sont constitués des molécules dont les atomes sont identiques (H_2 ; Fe ; S ; $N_2...$).

- Corps purs composés : Ce sont des corps qui sont constitués de molécules dont les atomes sont différents (H_2O ; H_2SO_4 ; ...).
- Mélanges : un mélange est une substance composée de molécules différentes ($NaCl + eau$; $Huile + eau$). On distingue :
 - **Mélanges hétérogènes** : ce sont des mélanges où nous pouvons distinguer, à l'œil nu ou à l'aide d'instrument grossissant les particules des corps qui les constituent. Ce sont des mélanges constitués de plus d'une phase ($Eau + huile + vinaigre$)
 - **Mélanges homogènes** : ce sont des mélanges où nous ne pouvons pas distinguer les particules des corps qui les constituent. Ce sont des mélanges constitués d'une seule phase (air est un mélange de gaz...)

b. Solution, soluté, solvant, solution aqueuse, dilution et saturation :

Solution : une solution est un mélange homogène, en phase gazeuse, liquide ou solide, d'au moins deux substances. On peut préparer une solution soit par dissolution d'un solide, liquide ou un gaz dans un solvant, soit par dilution d'une solution dite solution mère.

Solvant : Constituant qui est présent en plus grande quantité et qui se trouve dans le même état physique (phase) que la solution.

Soluté : Toute substance qui peut être dissoute dans le solvant.

*Lorsque le solvant utilisé est de l'eau, on appelle cette solution une solution aqueuse.

Exemple : L'obtention d'un verre d'eau sucrée exige la dissolution d'un morceau de sucre dans l'eau. Le sucre constitue le soluté, tandis que l'eau joue le rôle du solvant. La solution ainsi formée (eau sucrée) est appelée solution aqueuse, puisque le solvant est l'eau.

La dilution : Diluer une solution, c'est obtenir une nouvelle solution moins concentrée que la solution initiale, en ajoutant du solvant. La solution initiale se nomme solution mère, et la solution diluée se nomme la solution fille.

Au cours d'une dilution la quantité de matière de l'espèce chimique dissoute ne varie pas :

donc : $n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$ conservation du masse

« L'addition de solvant à une solution ne modifie pas la quantité de soluté (nombre de mole), mais elle change la concentration de solution. »

Or : $n_{\text{mère}} = C_0 \times V_0$ et $n_{\text{fille}} = C_1 \times V_1$

D'où : $C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$

Cette équation ne peut être utilisée que pour les cas de dilution ; elle ne peut pas s'appliquer directement aux problèmes impliquant des réactions chimiques.

Exemple : Comment prépare-t-on 500ml d'une solution de HCl d'une concentration de 0,250 mol/L à partir d'une solution commerciale de 12,1 mol/l ?

Solubilité : concentration maximale d'un soluté qui est dissoute dans un solvant donné, à une température donnée. On appelle la solution qui se forme alors solution saturée.

Solution insaturée : solution qui contient un soluté à une concentration inférieure à sa solubilité.

Solution sursaturée : solution dans laquelle la concentration de soluté est temporairement supérieure à sa solubilité.

Solution saturée : Une solution est dite saturée quand le solvant n'arrive plus à dissoudre le soluté.

I.7. Aspect quantitatif de la matière :

I.7.1. Quantité de matière :

Le nombre de mole n : quantité de matière en moles est le quotient de la masse de substance et sa masse molaire

$$n \text{ (mol)} = \frac{m \text{ (g)}}{M \text{ (g/mol)}}$$

I.7.2. Concentration molaire ou Molarité (C_m)

Concentration molaire ou molarité : la molarité est le rapport de la quantité de soluté exprimé en moles par le volume de la solution exprimé en litres.

$$C_m \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) = \frac{n_{\text{soluté}} \text{ (mol)}}{V_{\text{solution}} \text{ (l)}}$$

M : équivalente à mol.L^{-1}

I.7.3. Molalité (M):

Concentration molale (ou molalité) : la molalité est le rapport de la quantité de soluté exprimée en mole par masse de solvant exprimée en kg.

$$M \left(\frac{\text{mol}}{\text{Kg}} \right) = \frac{n_{\text{soluté}} \text{ (mol)}}{m_{\text{solvant}} \text{ (Kg)}}$$

I.7.4. Concentration pondérale (massique) :

La concentration massique d'une espèce chimique en solution est le rapport de la masse de soluté présente par litre de solution. La concentration massique se note C_m , elle s'exprime en g.L^{-1} .

$$C \left(\frac{\text{g}}{\text{l}} \right) = \frac{m_{\text{soluté}} \text{ (g)}}{v_{\text{solution}} \text{ (l)}}$$

I.7.5. Fraction pondérale ou massique (W_i)

La fraction massique est la masse du constituant (i) considéré sur la somme des masses des constituants du mélange (masse totale du mélange).

$$W_i = \frac{m_i(g)}{m_{\text{mélange}}(g)}$$

La somme des fractions massiques des constituants de la solution est toujours égale à 1.

$$\sum X_i = 1$$

Le pourcentage massique (% X_i) est sa fraction massique multipliée par 100.

I.7.6. Titre (T) :

Le titre d'une solution est la masse en g, de la solution dans 1 ml de solvant. Il est donné par la relation suivante :

$$T\left(\frac{g}{ml}\right) = \frac{m_{\text{soluté}}(g)}{V_{\text{solution}}(ml)}$$

Exemple :

Le titre d'une solution renfermant 60 g de $K_2Cr_2O_7$ dans 200 ml d'eau :

$$T_{K_2Cr_2O_7/eau} = \frac{60g}{200ml} = 0,3 g/ml$$

I.7.7. La fraction molaire :

C'est le nombre de mole du constituant (i) sur la somme des nombres de moles des constituants du mélange :

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

Remarques :

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1$$

Le pourcentage molaire est la fraction molaire multipliée par 100%.

I.7.8. Concentration normale ou la normalité :

La normalité d'une solution est le nombre d'équivalents-grammes de soluté contenus dans un litre de solution. Cette mesure de la concentration est indissociable d'une réaction chimique particulière (réaction acide-base ou d'oxydo-réduction) qui est implicitement considérée.

L'unité de normalité est l'équivalent-gramme par litre, représenté par le symbole N :

$$1 N = 1 \text{ eg/l.}$$

Compte tenu de la définition de la masse équivalente, la normalité d'une solution sera toujours un multiple entier (1, 2, 3, ...) de sa molarité, soit : $N = z \cdot M$

I.7.9. Équivalent gramme (Eq.g) :

C'est le rapport de la masse du soluté à l'état pur sur la masse molaire ou atomique équivalente.

I.7.10. Masse molaire ou atomique équivalente (meq) :

C'est la masse molaire ou atomique de l'élément considéré sur le nombre d'électron, de proton ou d'hydroxyle échangés lors d'une réaction.

$$N = C_N = \frac{n_{eqg} \text{ soluté}}{V_{\text{solution}}} = \frac{\frac{m_{\text{soluté}}}{m_{eq}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{\frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}/Z}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{soluté}} \cdot Z}{M_{\text{soluté}} \cdot V_{\text{solution}}}$$

$$N = C_N = \frac{n_{\text{soluté}} \cdot Z}{V_{\text{solution}}} = Z \cdot C_m$$

Avec : M : Masse molaire de soluté ; Z : Nombre de proton, d'électron ou d'hydroxyle échangés

Exemples d'application :

a. Quelle est la normalité de chaque solution :

- Solution de HCl 12,1 M, l'acide participe avec un proton donc $z=1$, $N=12,1N$
- H_2SO_4 6,1 M, l'acide participe avec deux protons donc $z=2$, $N= 2 \cdot 6,1 = 12,2 N$
- H_3PO_4 6,5 M, l'acide participe avec trois protons donc $z=3$, $N= 3 \cdot 6,5= 19,5 N$

b. On dissout une masse de 30 gr de l'acide sulfurique H_2SO_4 dans 1 litre d'eau. Calculer la normalité de la solution.

$M(H_2SO_4) = 1 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4 = 98g/mol$.

$$m_{eq} = \frac{M}{z} = \frac{98}{2} = 49$$

$$n_{eq.g} = \frac{m}{m_{eq}} = \frac{30}{49} = 0,61 \text{ eq.g}$$

$$N = C_N = \frac{n_{eqg} \text{ soluté}}{V} = 0,61 \text{ eq.g/l}$$

I.7.11. Masse volumique et densité :

- Masse volumique :

La masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume. Elle est déterminée par le rapport :

$$\rho = \frac{m}{V} (g/l)$$

Où m est la masse de la substance homogène occupant un volume V .

- **Densité :**

• **Densité Solide-Liquide :**

La densité d d'un corps solide ou liquide par rapport est le rapport de la masse d'un certain volume de ce corps à la même masse de volume d'eau. Elle est donnée par la relation suivante :

$$d = \frac{\rho_{\text{solide ou liquide}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

• **Densité des gaz :**

Dans le cas de gaz ou de vapeur, le corps de référence gazeux est l'air, à la même température et sous la même pression.

Si le volume considéré est le volume molaire, alors $m = M$ (masse molaire), sachant que la masse volumique de l'air sec égale à 1,293 g/L

$$m_{\text{air}} = \rho_{\text{air}} \cdot V_{\text{mol air}} = 1,293 \times 22,4 = 29 \text{ g}$$

donc :

$$d = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{air}}} = \frac{m_{\text{gaz}}/V_{\text{gaz}}}{m_{\text{air}}/V_{\text{air}}} = \frac{m_{\text{gaz}}}{m_{\text{air}}} = \frac{m_{\text{gaz}}}{29}$$

I.7.12. Lois des solutions diluées : Lois de Raoult

Un liquide pur est caractérisé par les grandeurs suivantes :

- sa température d'ébullition T_e
 - sa température de solidification (congélation) T_f
 - pression de vapeur P_0 à température T donnée
- } à une pression P donnée

a. Ébulliométrie :

La température d'ébullition commençante de la solution (solvant + soluté) est supérieure à celle du solvant pur de ΔT_e telle que :

$$\Delta T_e = T_{e1} - T_{e0} = K_e \cdot \frac{n}{m'}$$

Avec :

T_{e1} : température d'ébullition du mélange (solvant + soluté) ,

T_{e0} : température d'ébullition du solvant pur,

K_e : constante ébulliométrique caractéristique du solvant,

n : nombre de moles de soluté,

m' : masse de solvant en générale en Kg.

Dans le cas où la masse de solvant m' égale à 1 kg le quotient $\frac{n}{m'}$ représente la molalité C_m de m soluté (exprimée en mol/Kg) la relation de Raoult peut s'écrire ainsi :

$$\Delta T_e = T_{e1} - T_{e0} = K_e \cdot C_m$$

b. Cryométrie :

La température de congélation de la solution (solvant +soluté) s'abaisse de ΔT_f telle que :

$$\Delta T_f = T_{f0} - T_{f1} = K_f \cdot C_m$$

Avec :

K_f : la constante cryométrique caractéristique du solvant,

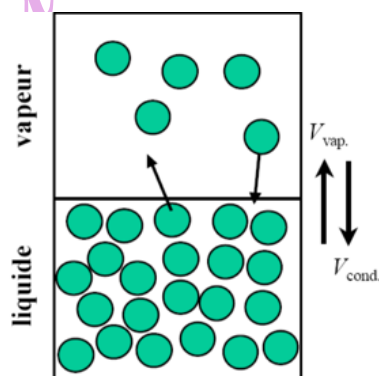
C_m : la molalité de soluté exprimée en (mol/Kg) caractéristique du soluté,

Loi de Dalton :

La pression partielle de la vapeur d'un solvant (en présence d'un soluté non volatil) est proportionnelle à sa fraction molaire dans la solution et à sa pression de vapeur quand il est pur :

La pression de vapeur du solvant (A) d'un mélange (A, B) est proportionnel à sa fraction molaire dans le mélange

$$P_A = x_i \cdot P_A^{Sat}$$



Chapitre II : Principaux constituants de la matière

II.1. Introduction : Expérience de Faraday : relation entre la matière et l'électricité.

FARADAY, en faisant l'électrolyse de l'eau, a pu établir une relation entre la quantité de matière et la quantité d'électricité.

$$F = N_A \cdot e^- \quad (I)$$

$$N_A \cdot e^- = 1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ coulomb.}$$

Cela signifie que la constante de Faraday F est la quantité de charge de 1 mole d'électrons.

$$m = \frac{A \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

$$\text{on a } Q = I \cdot t \quad \text{donc.} \quad m = \frac{A \cdot Q}{n \cdot F}$$

Q : = $I \cdot t$: Quantité d'électricité ;

A : Masse atomique de l'élément ;

n : Nombre d'électrons échangés lors de la réaction considérée ;

F : Constante de Faraday ;

t : Temps.

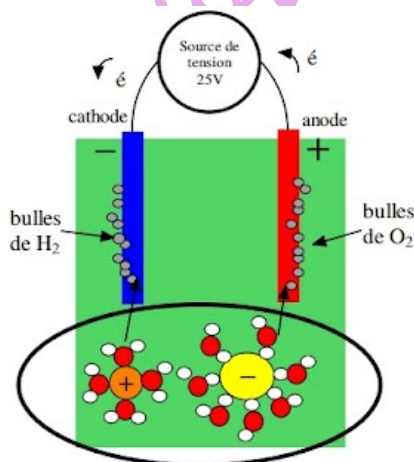


Figure II.1 : Principe de l'électrolyse de l'eau.

Pour mettre en évidence les différentes particules élémentaires de la matière, plusieurs expériences ont été menées. Ces particules ont été découvertes entre 1875 et 1910 : il s'agit : de proton, de neutron et de l'électron.

- CROOKES : Découverte de l'électron
- GOLDSTEIN : Découverte du proton
- CHADWIK : Découverte du neutron.

II.2. Mise en évidence des constituants de la matière et donc de l'atome et quelques propriétés physiques (masse et charge)

Les caractéristiques de l'électron ont été obtenues à partir des travaux de CROOKES, J. PERRIN, MILLIKAN et J.J. THOMSON.

II.2.1. Électron :

a- Expérience de CROOKES et caractéristiques des rayonnements cathodiques :

L'expérience de CROOKES consiste à appliquer une ddp de 50 KV à un gaz dans un tube en verre entre deux électrodes. On observe divers phénomènes :

- A pression atmosphérique, le courant ne passe pas. Donc le gaz n'est pas conducteur d'électricité;
- Pour une pression comprise entre 0,01 et 0,1 atmosphère, le gaz devient luminescent.

Ce rayonnement issu de la cathode responsable d'une faible lueur verdâtre est appelé le rayon cathodique ;

Pour CROOKES, le rayonnement est constitué de particules négatives en mouvement. Une première hypothèse fait appel à des anions résultants du choc des molécules sur la cathode. Puis SCHUSTER émet l'hypothèse d'une particule négative provenant de l'ionisation du gaz et commune à tous les corps (1^{ère} approche de l'électron).

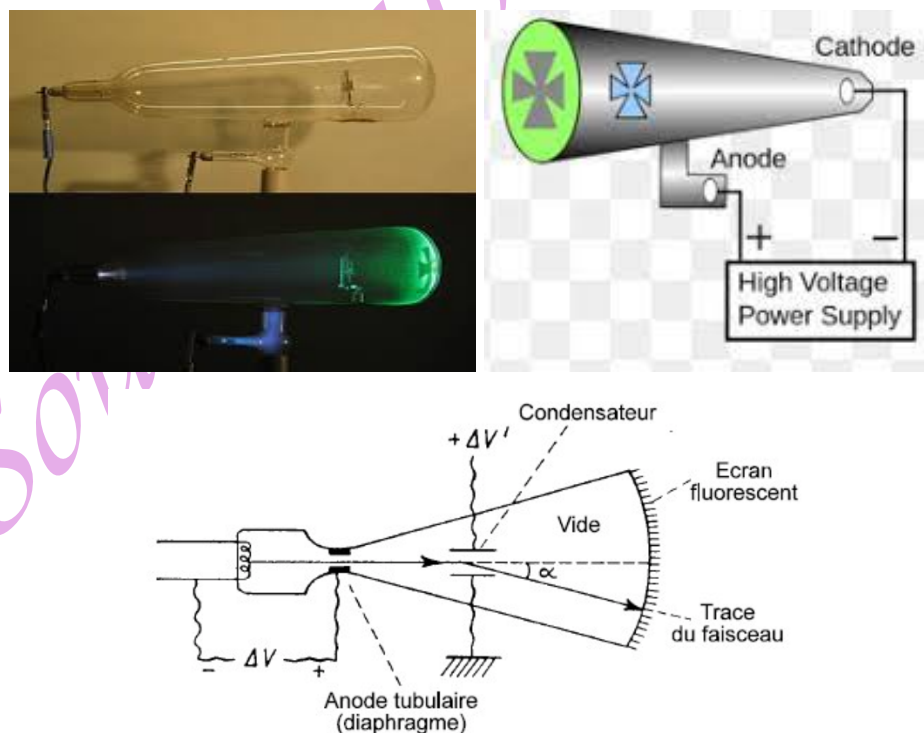


Figure II.2 Expérience de Crookes

b- Expérience de J.J.Thomson : Détermination du rapport le/m

En 1897, Thomson réalisa une série d'expériences qui met en évidence la présence d'électrons dans les atomes. Il construit un tube cathodique avec un vide plus poussé, et muni d'une couche de peinture phosphorescente au bout pour détecter des rayons incidents.

Thomson démontre une déviation dans un sens, qui indique que la charge des rayons cathodiques est négative Figure II.3.



Figure II.3. Expérience de JJ Thomson Déviation du rayon cathodique sous l'effet d'un champ magnétique ou électrique.

Grâce aux lois de l'électromagnétisme, J.J. Thomson a pu déterminer le rapport entre la charge et la masse de l'électron. La mesure du rapport le/m est basée sur la déviation d'une particule électrisée par un champ électrique et magnétique.

b.1. Description de l'appareil :

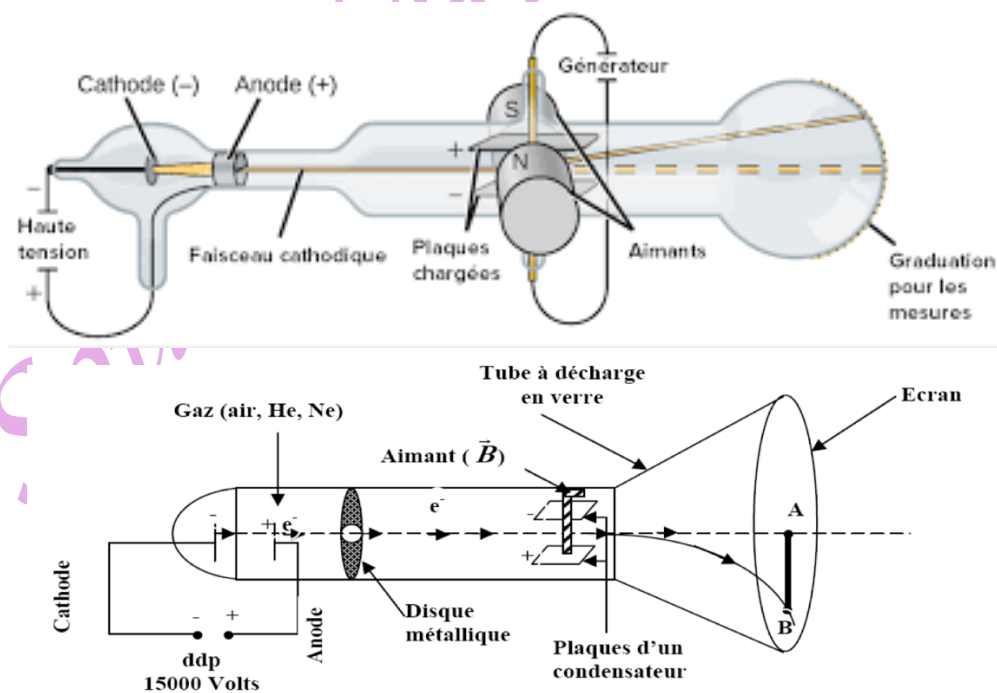


Figure II.4 : Appareil de mesure du rapport e/m

- **Partie gauche** : Lieu d'introduction du gaz sous très haute pression. Les ions formés sont accélérés par une ddp et traversent la cathode creuse C. Dès l'instant l'arrivée des ions à la cathode creuse, ils ne sont plus soumis à aucune force, et la vitesse acquise dans le champ électrique reste constante.
 - **Ampoule** : Les particules chargées, accélérées traversent une ampoule sous vide pour éviter tout obstacle à la propagation de ces particules. Cette ampoule s'évase (s'élargie) vers le récepteur afin de ne pas perturber les trajectoires des particules. Le fond de l'ampoule présente une grande surface. Il est recouvert d'une couche mince d'un produit solide luminescent (platinocyanure de barium ; sulfure de zinc ; ...), qui présente la propriété d'émettre un rayonnement lumineux visible en chaque point où un ion vient le frapper.
 - **L'analyseur électromagnétique** : il est placé à l'extérieur de l'ampoule et à proximité de la cathode. Il est composé d'un électroaimant et d'un condensateur dont les armatures ont exactement la même forme de telle sorte que les champs électrique et magnétique soient rigoureusement superposés.
- Cette opération permet d'avoir des trajectoires linéaires des ions.

b.2. Etude des déviations des rayons canaux :

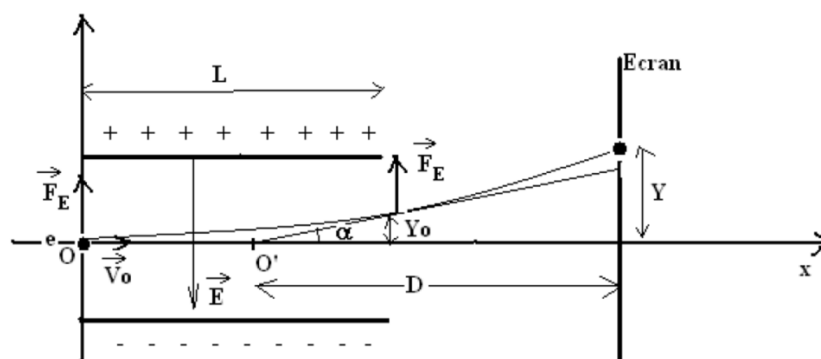


Figure II.5. : Déviation des rayons cathodiques

► Action d'un champ électrique :

Considérons une particule m de charge $q = -e$, animée d'une vitesse V_0 .

- Si le condensateur n'est pas chargé, la particule se déplace suivant OX.

- si le condensateur est chargé, l'électron est soumis à une force vers la plaque positive. suivant OY d'intensité :

$$F_e = e \cdot E = m_e \cdot \gamma \quad (1)$$

Suivant OX : mouvement rectiligne uniforme ($\gamma_x=0$)

$$x = V_0 \cdot t \quad (2)$$

Suivant OY : mouvement uniformément accéléré : de (1) et (2) on aura :

$$\gamma = \frac{e.E}{m_e} \quad (3)$$

D'autre part on a :

$$m \cdot \frac{d^2y}{dt^2} = e \cdot E \quad (4)$$

Par intégration de (4) en supposant : à $t = 0$, $y=0$ on trouve :

$$y_0 = \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot t^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m_e} \cdot E \cdot t^2 \quad (5)$$

De (2) : on aura $t = \frac{x}{V_0}$ on remplace dans (5) on aura :

$$y_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m_e} \cdot E \cdot \frac{x^2}{V_0^2} \quad (6)$$

À la sortie du condensateur $x=L$

$$y_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m_e} \cdot E \cdot \frac{L^2}{V_0^2} \quad (7)$$

► Déviation de l'électron dans un champ magnétique uniforme:

L'électron animé d'une vitesse \vec{V}_0 perpendiculaire au champ magnétique \vec{B} est soumis à une force magnétique \vec{F}_m opposée à la force électrique \vec{F}_e d'intensité :

$$F_m = e \cdot V_0 \cdot B \cdot \sin\alpha = e \cdot V_0 \cdot B \quad (8)$$

avec $\sin\alpha = 1$ car \vec{V}_0 est perpendiculaire à \vec{B} .

La direction de cette force est donnée par la règle des trois doigts de main droite : le pouce, l'index et le majeur indiquant respectivement les directions du champ magnétique, la vitesse et la force magnétique.

La trajectoire de l'électron à l'intérieur du champ magnétique est circulaire dont le rayon (r) est égal :

$$r = \frac{m_e \cdot V_0}{e \cdot B} \quad (9)$$

La force magnétique est égale à la force centrifuge :

$$F_m = \frac{m_e \cdot V_0^2}{r} = e \cdot V_0 \cdot B \Rightarrow r = \frac{m_e \cdot V_0}{e \cdot B} \quad (11)$$

► Action simultanée des deux champs :

En appliquant simultanément et agissant convenablement sur les intensités de E et B , on peut éviter la déviation de l'électron ; ce qui signifie :

$$\|\vec{F}_m\| = \|\vec{F}_e\| \Rightarrow e \cdot E = e \cdot V_0 \cdot B$$

$$V_0 = \frac{E}{B} \quad (11)$$

On remplace (10) dans (7) on aura :

$$y_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m_e} \cdot E \cdot \frac{L^2}{E^2} \cdot B^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m_e} \cdot \frac{L^2}{E} \cdot B^2 \quad (12)$$

Donc

$$\frac{e}{m_e} = \frac{2 \cdot E \cdot y_0}{L^2 \cdot B^2} \quad (13)$$

A partir de la mesure de y_0 et les paramètres expérimentaux E, B et connaissant L, il est

possible de calculer $\frac{e}{m_e} \cdot \frac{|e|}{m_e} = 1,759 \cdot 10^{11} \text{ C/kg}$

C. Expérience de MILLIKAN : Détermination de la charge $|e|$ et déduction de sa masse

C.1. Description de l'appareil :

L'expérience consiste à vaporiser des gouttelettes d'huiles dans l'air entre les plateaux d'un condensateur. Sous l'effet des rayons X, le gaz s'ionise et les gouttelettes d'huiles se chargent alors en électricité. Le mouvement de ces gouttelettes, entre les plaques du condensateur est suivi à l'aide d'un microscope (figure II.5). Le rayon des gouttelettes est supposé constant.

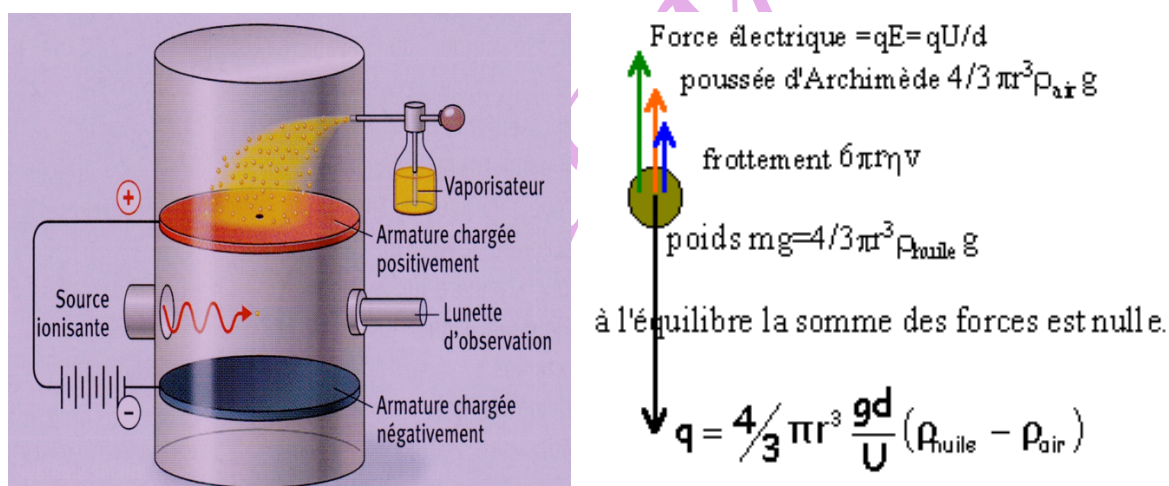


Figure II.6. Expérience de Milikan.

Les forces qui s'exercent sur une gouttelette chargée :

- **Force de frottements visqueux donnée par la loi de Stokes ou Forces de stocks F_s** qui s'opposent au déplacement de la gouttelette :

$$F_s = 6 \cdot \pi \cdot V \cdot \eta \cdot r \quad (14);$$

avec v : vitesse de la gouttelette, η coefficient de viscosité de l'air, r : rayon de la gouttelette.

- **Forces due au champ électrique régnant entre les plateaux du condensateur:**

$$F_e = q \cdot E. \quad (15)$$

- **Force de pesanteur P :**

$$P = m \cdot g = \rho \cdot v \cdot g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot g, \quad (16)$$

- **Poussée d'Archimède due aux frottements avec l'air :**

$$F_A = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho' \cdot g, \quad (17)$$

avec ρ' : masse volumique de l'air, r : rayon de la gouttelette.

► **En l'absence du champ électrique $F_e=0$:** on observe une chute libre de la gouttelette où elle possède une vitesse maximale.

$$\sum \vec{F} = \vec{P} + \vec{F}_s + \vec{F}_A = m \cdot \vec{\gamma} = \vec{0} \quad (18)$$

$$P - F_s - F_A = 0. \quad (19)$$

$$m \cdot g - F_s - F_A = 0$$

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot g - 6 \cdot \pi \cdot V \cdot \eta \cdot r - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho' \cdot g = 0$$

$$\frac{4}{3} \cdot r^2 \cdot \rho \cdot g - 6 \cdot V \cdot \eta - \frac{4}{3} \cdot r^2 \cdot \rho' \cdot g = 0$$

$$r^2 \cdot \frac{4}{3} \cdot g \cdot (\rho - \rho') - 6 \cdot V \cdot \eta = 0. \quad (20)$$

$$r^2 = \frac{9 \cdot V \cdot \eta}{2 \cdot g \cdot (\rho - \rho')} \Rightarrow r = \sqrt{\frac{9 \cdot V \cdot \eta}{2 \cdot g \cdot (\rho - \rho')}} \quad (21)$$

En mesurant la vitesse V de chute libre des gouttelettes, on détermine le rayon moyen des gouttelettes, La vitesse est calculée en mesurant le temps (t) mis par une gouttelette pour parcourir une distance d repérée par le microscope.

$$V = d/t$$

► **Sous l'effet du champ électrique :**

Sous l'effet du champ électrique, les gouttelettes sont soumises à des mouvements descendants ou ascendants.

Prenons une gouttelette chargée positivement ($q > 0$). Les gouttelettes chargées sont soumises, dans le champ E , à une force électrique (F_e) :

$$F_e = q \cdot E$$

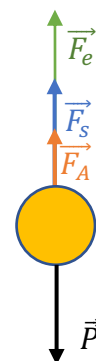
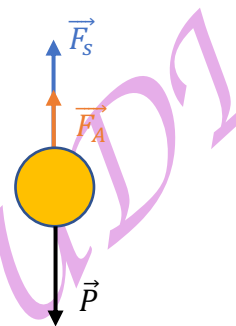
$$P - F_s - F_A - F_e = 0. \quad (21)$$

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot g - 6 \cdot \pi \cdot V \cdot \eta \cdot r - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho' \cdot g - q \cdot E = 0$$

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho') \cdot g - 6 \cdot \pi \cdot V \cdot \eta \cdot r - q \cdot E = 0$$

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho') \cdot g - 6 \cdot \pi \cdot V \cdot \eta \cdot r = q \cdot E$$

$$q = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho') \cdot g - 6 \cdot \pi \cdot V \cdot \eta \cdot r}{E} \quad (22)$$



- Si on applique un champ électrique E de manière à ce qu'une gouttelette soit immobile (forces de frottements sont nulles) alors $F_s = 0$

$$q = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot (\rho - \rho') \cdot g}{E} \quad (23)$$

- Et si $(\rho' \ll \rho)$ donc la force d'Archimède est négligeable :

$$q = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho \cdot g}{E} \quad (24)$$

La charge q peut alors être déterminée.

MILLIKAN a montré que les charges captées par les gouttelettes étaient toutes des multiples de la charge élémentaire (e) :

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb}$$

Connaissant le rapport e/m , on déduit la masse de l'électron au repos :

$$m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

II.2.2. Le proton : expérience de GOLDSTEIN (Mise en évidence de la charge positive du noyau) :

Il a été découvert par GOLDSTEIN dans les rayons canaux. GOLDSTEIN a repris l'expérience de CROOKES en provoquant une décharge électrique dans un gaz qui est l'hydrogène. Celui-ci est décomposé en $H +$ par les rayons cathodiques (la ddp ionise les molécules de H_2 en formant H^+). Le faisceau de protons est observé à l'arrière de la cathode.

L'analyse (mesure q/m) de ces protons a permis de dégager les caractéristiques suivantes :

$$q = +e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb}$$

$$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

II.2.3. Le neutron : Expérience de CHADWICK (mise en évidence du neutron)

Le bombardement d'une cible de béryllium par des particules α émet un rayonnement qui par action sur une paraffine provoque une expulsion de protons. Le rayonnement issu béryllium n'est pas dévié par un champ électrique ou un champ magnétique. Il ne peut s'agir que d'un rayonnement électromagnétique ou d'un faisceau de particules neutres.

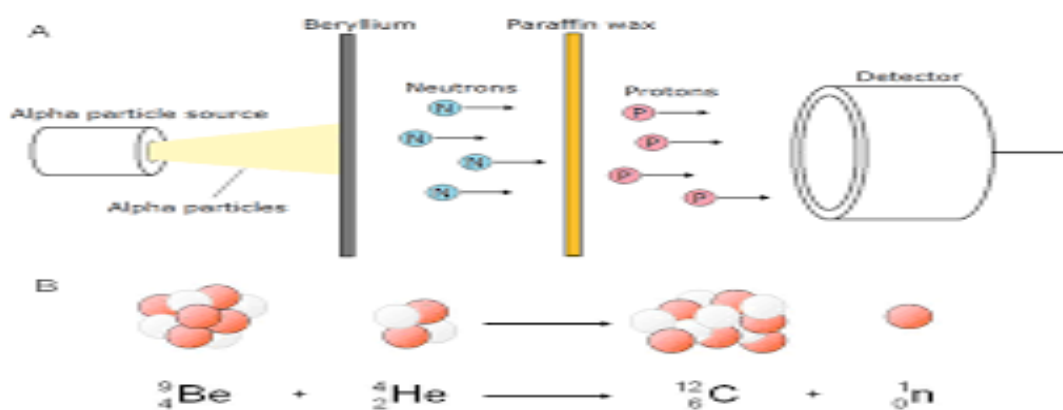


Figure 7. Expérience de Chadwick.

CHADWICK démontre qu'il s'agissait d'un faisceau de neutrons formés au cours de la collision, dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$q = 0 \text{ Coulomb}, \quad m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,6749 \text{ u.m.a} \approx m_p$$

II.3. Modèle de Rutherford :

RUTHERFORD a bombardé une feuille d'or très mince par des particules α (${}^4_2\text{He}^{2+}$). En étudiant les trajectoires des particules, il constata que la majorité des particules traversaient la feuille d'or sans être déviées, et qu'un nombre minime d'entre elles étaient soit fortement déviées en la traversant, soit renvoyées en arrière : Il s'agit de celles qui sont passées à proximité des charges positives. Ceci montre que la matière de la feuille d'or est concentrée dans des particules (volume très petit) très éloignées les unes des autres par rapport à leurs dimensions et chargées positivement qui furent appelés les noyaux de l'atome.

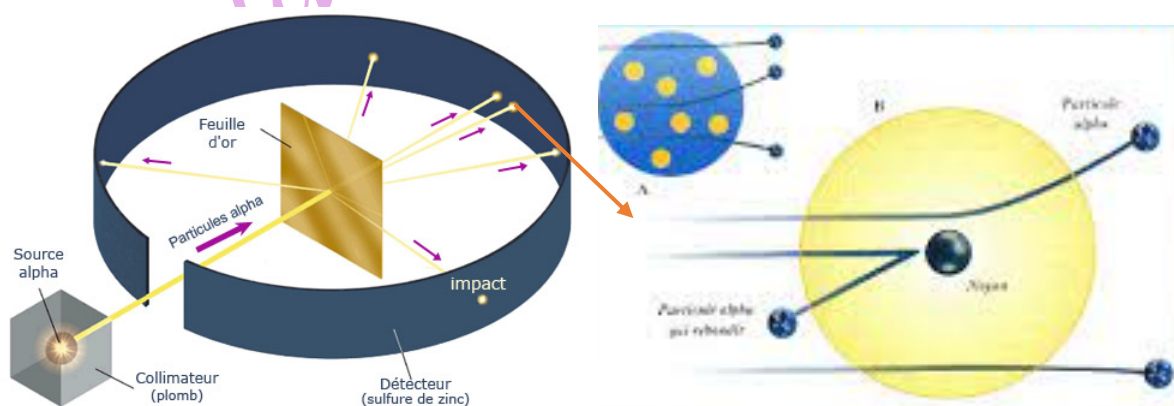
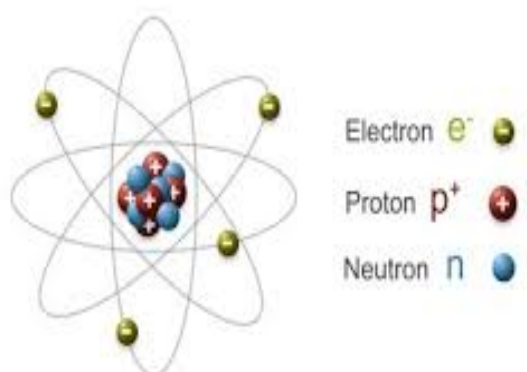


Figure II.8. Expérience de Rutherford 1911.

Rutherford déduit que la charge positive de chaque atome se trouve rassemblée dans un volume très petit par rapport à celui de l'atome.



-Un atome peut être modélisé par une structure présentant un corps compact central appelé noyau de l'atome et chargé positivement.

-L'atome est électriquement neutre, est décrit tel un noyau dense et chargé positivement autour duquel gravitent des électrons comme les planètes autour du soleil.

Figure II.9. Modèle de Rutherford.

II.4. Présentation et caractéristiques de l'atome :

Un atome est un édifice électriquement neutre. Il est constitué d'un noyau, qui est chargé positivement et entouré d'un cortège de Z électrons.

Par convention, on représente un élément par le symbole : A_ZX

Z : est appelée numéro atomique ou nombre de charge,

A : est appelé numéro ou nombre de masse, il représente le nombre de nucléons.

N : Nombre de neutrons.

$$A = Z + N$$

II. 5. Isotopie et abondance relative des différents isotopes :

Les isotopes sont des atomes ou nucléides d'un même élément chimique (ils ont le même nombre de protons) mais un nombre de neutrons différents (donc des nombres de masse et masse atomique différents). Ces isotopes existent dans des proportions différentes dites abondance isotopique.

Exemple :

Isotopes de l'Uranium : ${}^{234}_{92}U$, ${}^{235}_{92}U$ et ${}^{238}_{92}U$.

La masse atomique d'un élément chimique dépend de l'abondance de chacun des isotopes. L'abondance est le pourcentage de présence de l'isotope dans l'élément chimique. La masse molaire moyenne est calculée par la relation suivante :

$$M = \frac{\sum_i M_i \cdot X_i}{100}$$

M_i : masse de l'isotope i , $M_i \approx A_i$: nombre de masse de l'isotope i .

X_i : abondance relative de l'isotope i (%), $\sum X_i = 100\%$.

Exemple : Le magnésium naturel comprend 3 isotopes :

${}^{24}_{12}\text{Mg}$, $X_i = 78,60\%$ et $m = 23,9850$ u.m.a.

${}^{25}_{12}\text{Mg}$, $X_i = 10,10\%$ et $m = 24,9858$ u.m.a.

${}^{26}_{12}\text{Mg}$, $X_i = 11,30\%$ et $m = 25,9826$ u.m.a.

Donc la masse atomique relative est :

$$M_{\text{moy}} = \frac{(78,6 \cdot 23,985) + (10,1 \cdot 24,9858) + (11,3 \cdot 25,9826)}{100} = 24,312 \text{ u. m. a}$$

II.6. Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique et de la masse moyenne d'un atome :

Spectrométrie de masse : spectrographe de Bainbridge :

La spectrographie de masse permet d'identifier les différents isotopes d'un élément en déterminant leurs masses et leurs abondances isotopiques. Il existe plusieurs types de spectromètre parmi eux : le spectromètre de Bainbridge figure ci-dessous.

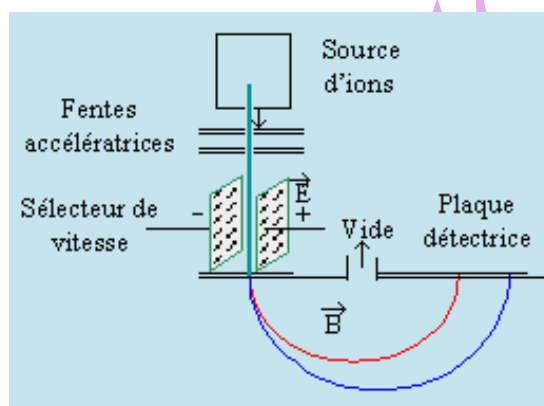


Figure II.10. Spectromètre de Bainbridge

Ce spectromètre comprend :

- **Une chambre d'ionisation (source d'ions) :** Les atomes du gaz sont ionisés par des électrons; les ions formés sont animés de vitesses différentes lorsqu'ils pénètrent dans le filtre de vitesse.
- **Un filtre de vitesse :** Les ions sont soumis à l'action simultanée des champs électrique E et magnétique B, les forces appliquées à un ion de charge (q) et vitesse (v) sont :

*La force électrique (F_e) : $F_e = q \cdot E$

*La force magnétique (F_m) : $F_m = q \cdot v \cdot B$

E et B sont orthogonaux ; F_e et F_m ont des directions parallèles et des sens opposés.

Seuls les ions pour les quels $F_e = F_m$ seront analysés et ils sortent du filtre avec la même vitesse.

$$F_e = F_m \Rightarrow q \cdot E = q \cdot v \cdot B$$

$$\Rightarrow V = \frac{E}{B}$$

- Un analyseur et un détecteur d'ions :

Dans l'analyseur, l'ion est soumis à un champ magnétique perpendiculaire à sa direction ;
l'ion est dévié suivant un cercle de rayon R :

$$F_m = F_c$$

$$q \cdot V \cdot B_0 = \frac{mV^2}{R}$$

$$\Rightarrow \frac{q}{m} = \frac{V}{R \cdot B_0}$$

$$R = \frac{m \cdot V}{q \cdot B_0} \quad \text{et} \quad m = \frac{q \cdot R \cdot B_0}{V}$$

- Isotope 1 : $R_1 = \frac{m_1 \cdot V}{q \cdot B_0}$

- Isotope 2 : $R_2 = \frac{m_2 \cdot V}{q \cdot B_0}$

$$R_i = \frac{D_i}{2}, \quad \text{et} \quad m_2 > m_1$$

$$d = D_2 - D_1 = 2(R_2 - R_1)$$

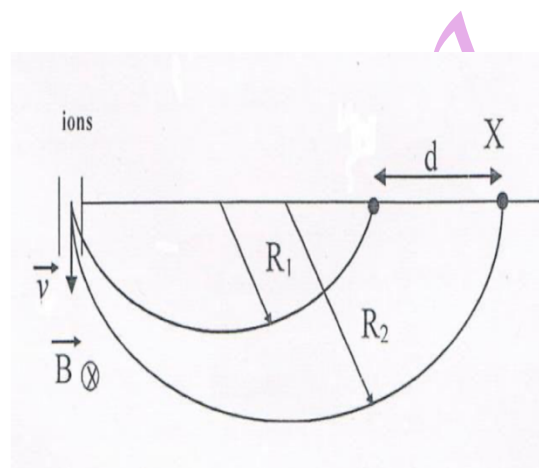


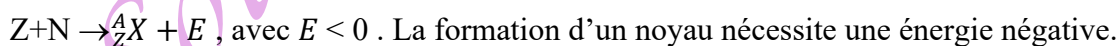
Figure.II .11. Spectrographe de BAINBRIDGE

$$d = 2 \left(\frac{m_2 \cdot V}{q \cdot B_0} - \frac{m_1 \cdot V}{q \cdot B_0} \right) = \frac{2 V}{q \cdot B_0} (m_2 - m_1)$$

II.7. Energie de liaison et de cohésion des noyaux

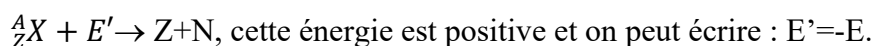
II.7.1. Energie de liaison (E):

C'est l'énergie nécessaire à la formation d'un noyau quelconque à partir de ses nucléons (P + N) suivant la réaction ci-dessous :



II.7.2. Energie de cohésion (E') :

C'est l'énergie nécessaire à la destruction d'un noyau en ses constituants (N + P) selon la réaction suivante :



Équation d'EINSTEIN :

Selon la relation de la relativité, la matière et l'énergie sont inter-convertibles ; ce qui signifie que la masse peut être transformé en énergie et réciproquement, l'énergie peut donner la masse.

La relation entre l'énergie et la masse est donnée par la relation d'ENSTEIN (1905) :

$$E = m \cdot C^2 \text{ Avec } C : \text{célérité de la lumière } (3 \cdot 10^8 \text{ m / s})$$

Remarque :

La masse du noyau est toujours inférieure à la somme des masses de ses constituants ; il y a une perte de masse Δm qui se transforme en énergie avec :

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

Avec

Δm : est le défaut de masse,

ΔE : est l'énergie de cohésion,

C : vitesse de la lumière.

- Lors de la création d'un noyau : $\Delta m < 0$

$$\Delta m = m_{\text{noyau}} - (Z \cdot m_{\text{proton}} + N \cdot m_{\text{neutron}}), \text{ on parle de l'énergie de liaison.}$$

- Lors de la décomposition du noyau $\Delta m > 0$

$$\Delta m = (Z \cdot m_{\text{proton}} + N \cdot m_{\text{neutron}}) - m_{\text{noyau}}, \text{ on parle de l'énergie de cohésion.}$$

- L'électron-Volt (eV) est l'énergie acquise par un électron accéléré par une ddp de 1 volt.

D'où : **1eV = 1,6. 10⁻¹⁹ joule (J).**

- Energie d'un u.m.a (1 uma) :

$$E = \Delta m \cdot C^2, \text{ avec : } \Delta m = 1 \text{ uma} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$E = 1,66 \cdot 10^{-26} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 14,94 \cdot 10^{-11} \text{ j}$$

II.7.3. Stabilité des noyaux :

a- Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : courbe d'Aston

L'énergie de cohésion par nucléon E_A : C'est le rapport de l'énergie de cohésion d'un noyau sur le nombre de nucléon ($A = Z + N$). Elle est, en général, inférieure à 8,9 MeV quel que soit l'élément considéré.

La courbe d'ASTON représente cette énergie moyenne en fonction de A.

EA permet de comparer la stabilité des noyaux.

Plus l'énergie de cohésion par nucléon est grande, plus le noyau est stable.

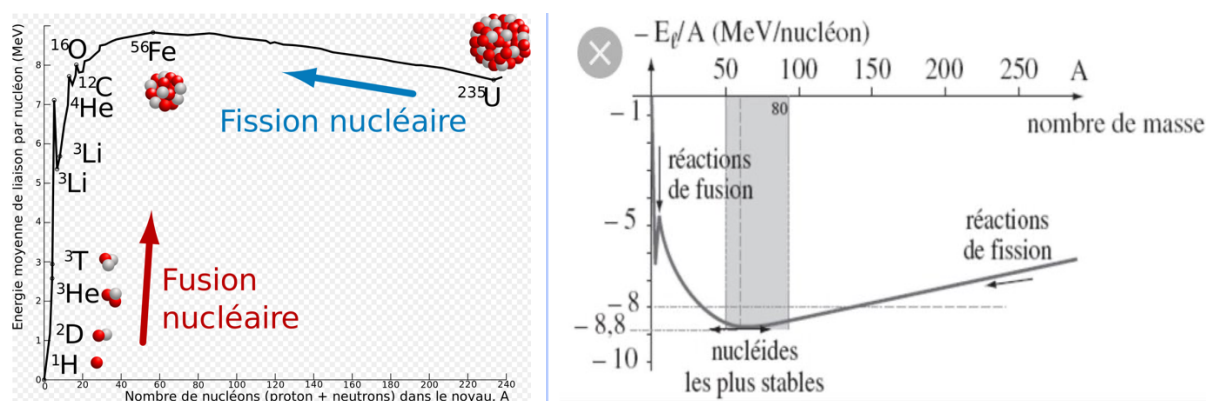
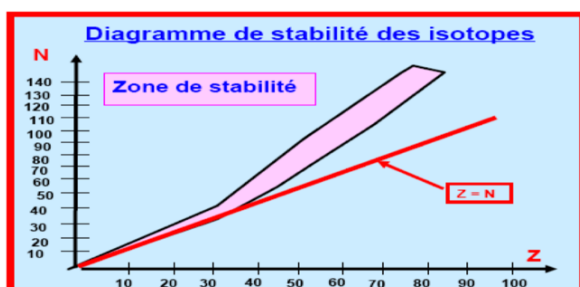


Figure II.11. Courbe d'Aston.

La courbe d'Aston permet de comparer la stabilité de différents noyaux atomiques. Elle présente un maximum vers $A = 60$, les atomes correspondant étant les atomes les plus stables qui existent. La pente de la courbe d'Aston est très importante pour la zone des atomes "légers" de $A < 15$. Du côté des atomes "lourds" cette pente est beaucoup plus douce. Les atomes légers et lourds (dont l'énergie de liaison moyenne est faible, $(E/A < 7,5 \text{ MeV / nucléon})$, vont chercher à se stabiliser et à se rapprocher de la zone de stabilité maximale vers $Z = 60$. Deux processus différents sont possibles : La fusion pour les atomes légers et la fission (Désintégration) pour les atomes lourds.

a) b- Stabilité et nombre de nucléons : courbe nombre de neutrons, $N = f(Z)$: nombre de protons) :

Le diagramme représente la variation du nombre de neutron N en fonction du numéro atomique Z dans les noyaux.



- Si $1 \leq Z \leq 20$ on a $N = Z$
- Si $20 \leq Z < 84$ on a $N > Z$
Il faut davantage pour compenser la répulsion électrostatique des protons.
- Si $Z \geq 84$
Les nucléides sont radioactifs : le nombre de neutrons est insuffisant l'effet de «dilution des charges» devient inefficace.

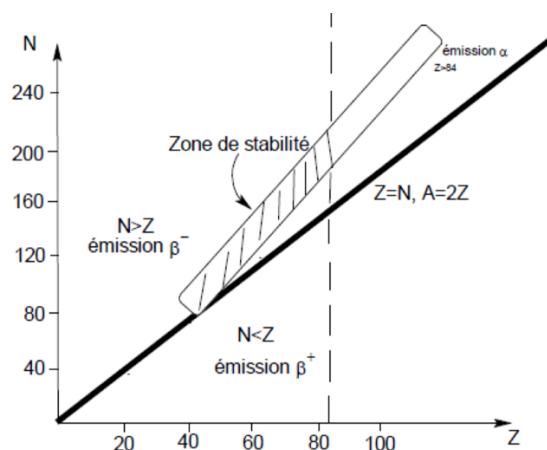


Figure II.12. Diagramme de stabilité $N = f(Z)$.

Ce diagramme peut être résumé comme suit :

Les noyaux stables se trouvent dans la zone de stabilité (voir le graphe) :

- les noyaux portés par la bissectrice ont une stabilité parfaite ($N=Z$).
- Noyaux instables par excès de protons ($N < Z$) : Émission de particules β^+ ;
- Noyaux instables par excès de neutrons ($N > Z$) : Émission de particules β^- .
- Noyaux lourds $A > 140$ Excès de nombre de neutron N et de proton Z . Fission spontanée avec émission de particule α (noyau d'hélium He).

CHAPITRE III : RADIOACTIVITÉ – RÉACTIONS NUCLÉAIRES

III.1. Radioactivité naturelle (rayonnements α , β et γ) :

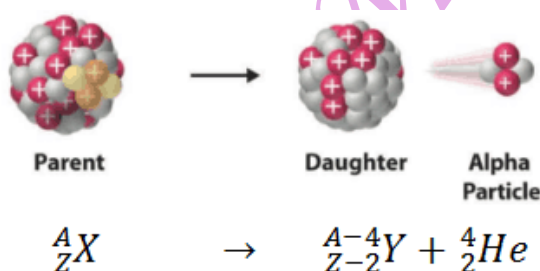
La radioactivité est la transformation de noyaux atomiques au cours desquelles un rayonnement est émis. Elle a été découverte par Henri Becquerel en 1896.

Certains nucléides instables émettent spontanément des radiations qu'on appelle radioactivité naturelle. Ils sont instables et ils ont une certaine probabilité de se désintégrer, c'est-à-dire de modifier spontanément leur structure. Cette modification s'accompagne de réactions qui ne peuvent être modifiées par aucune intervention extérieure (température, pression...).

On distingue dans la radioactivité naturelle trois types de rayonnements : α , β , γ .

III.1.1. Rayonnement α (hélium) ou émission α :

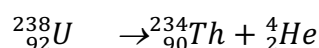
Il concerne essentiellement les éléments lourds de numéro atomique $Z \geq 83$, qui se transforment en élément plus petit.



Le rayonnement α est très ionisant, très énergétique mais peu pénétrant.

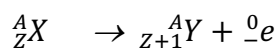
Exemple :

L'uranium 238 est un noyau radioactif α : (noyau fils : thorium)

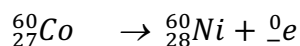


III.1.2. Rayonnement β^- :

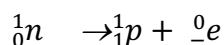
Des noyaux sont dits radioactifs β^- s'ils émettent des électrons notés ${}^0_{-1}e$, appelés négatons.



Exemple :



Il concerne les isotopes instables qui possèdent un excès en neutrons $N > Z$. Lors de cette émission, un neutron se transforme en un proton selon la réaction ci-dessous :



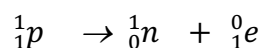
Au cours de cette réaction le nombre de protons varie et on transforme un élément en un autre, il s'agit d'une transmutation.

III.1.3. Rayonnement β^+ :

Cette radioactivité ne concerne que des noyaux artificiels, engendrés par l'homme.

Il concerne les isotopes instables qui possèdent un excès de protons.

Un proton excédentaire se transforme en un positron et un neutron suivant le bilan :

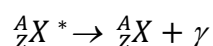


N augmente d'une unité et Z diminue d'une unité, A reste constant.

III.1.4. Rayonnement γ :

Il apparaît lors des émissions α et β^+ et β^- .

En général, lorsqu'un noyau est formé, lors d'une désintégration α ou β , il n'atteint pas immédiatement son état fondamental, il se trouve dans un état excité. Le passage à l'état fondamental, libère un photon de nature de rayonnement γ .



L'émission γ ne modifie ni le numéro atomique Z, ni le nombre de masse A.

Le rayonnement γ est un rayonnement électromagnétique pur, donc sans masse ni charge mais très énergétiques ayant un pouvoir pénétrant supérieur à celui des particules α et β avec un pouvoir ionisant inférieur.

III.2. Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires :

III.2.1. Les transmutations :

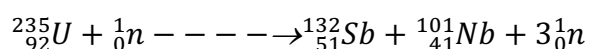
Les réactions de transmutation provoquées, produisent des nucléides de nombre de masse égal ou très proche de celui du nucléide qui a servi de cible.



${}_{7}^{14}N + {}_2^4He \rightarrow {}_1^1H + {}_8^{17}O$: écriture simplifiée : ${}_{7}^{14}N(\alpha, p) {}_8^{17}O$ (1^{ère} réaction réalisée par Rutherford. Elle a permis la découverte du proton en 1919).

III.2.2. Fission nucléaire :

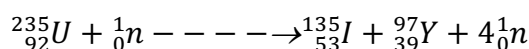
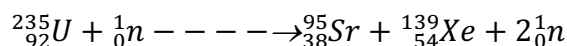
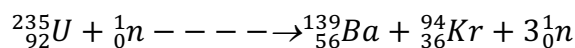
Elle concerne les éléments lourds qui se désintègrent pour donner des atomes plus légers et des neutrons qui à leur tour peuvent bombarder d'autres noyaux voisins et provoquent leur fission ; c'est la réaction nucléaire en chaîne.



Fission nucléaire non contrôlée (bombe atomique)

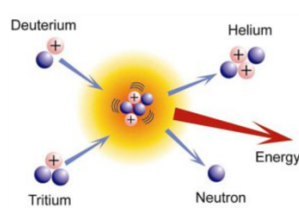
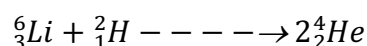
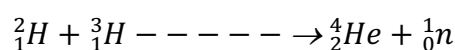
Fission nucléaire contrôlée (centrale nucléaire)

L'énergie libérée par ce type de réaction est de l'ordre de 200MeV/atome

Exemples :**III.2.3. Fusion nucléaire :**

Au cours de ce type de réactions deux ou plusieurs atomes légers vont s'unir pour former un noyau lourd sous haute température.

Au cours de ce processus, il y a perte de masse accompagnée d'un dégagement d'énergie.

Exemple :

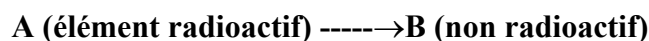
- Le soleil est un énorme réacteur à fusion, il produit environ 10^{26}J.s^{-1} .

Remarque : Lors d'une transformation nucléaire, il y a conservation de la charge électrique Z et du nombre de masse A selon la loi de **Soddy** : Conservation de la charge électrique ; le nombre de protons et d'électrons.

III.3. Cinétique de la désintégration radioactive :**III.3.1. Loi de décroissance radioactive :**

La désintégration radioactive ne dépend ni de la température, ni des combinaisons chimiques dans lesquelles les atomes sont engagés. Par contre, dans un échantillon donné, le nombre d'atomes radioactifs varie avec le temps. On suppose que le nucléide formé n'est pas radioactif.

Soit la réaction :



$$\text{À } t = 0, \quad N_0$$

$$\text{À } t, \quad N_t \qquad N_0 - N_t$$

$$\text{À } t + dt \quad N_0 + dN$$

L'expérience a montré que le nombre d'atomes qui se désintègrent ($\frac{dN}{dt}$) entre t et $(t + dt)$ est proportionnel au nombre d'atomes N présent à l'instant t d'où :

La vitesse de désintégration s'exprime comme suit :

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N, \quad \text{son unité est d.p.s (désintégration par seconde) ou d.p.m}$$

Avec :

dN = variation du nombre de noyaux radioactifs A .

dt = variation du temps t .

N = le nombre de noyaux radioactifs à l'instant t .

λ : constante de désintégration ou constante radioactive (s^{-1} , min^{-1} , h^{-1} , an^{-1})

Après intégration de l'équation (1) on aura :

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = \int_0^t -\lambda \cdot dt \Rightarrow [\ln N]_{N_0}^N = [-\lambda t]_0^t$$

On a N_0 à $t=0$, et N (nombre de noyaux radioactifs restants) à l'instant t .

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \Rightarrow N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (2)$$

Remarque : cette loi peut être écrite sous une autre forme en fonction de la masse ou du nombre de moles de l'élément radioactif étudié car on a :

1 mol d'un élément radioactif ----- $\rightarrow N_A$ (nombre d'Avogadro) noyaux

$n = m/M$ de l'élément ----- $\rightarrow N$

$$N = \frac{n \cdot N_A}{1 \text{ mol}} \quad \text{de même pour } N_0 = \frac{n_0 \cdot N_A}{1 \text{ mol}}$$

On remplace dans (2) on aura :

$$n = n_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{et} \quad m = m_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

Avec :

m : masse de l'élément radioactif à l'instant t ,

m_0 : masse initiale de l'élément radioactif $t=0$,

n : nombre de moles de l'élément radioactif à l'instant t .

III.3.2. La période radioactive ou temps de demi-vie T (ou $t_{1/2}$):

La période radioactive est le temps au bout duquel la moitié des noyaux radioactifs initiaux a subi la désintégration.

À $T = t_{1/2}$, on a $N_0 = N_0/2$ on remplace dans l'équation (2) on aura :

$$\frac{N_0}{2} = N_0 \cdot e^{-\lambda T} \Rightarrow T = t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,69}{\lambda} \quad \text{Et.} \quad \lambda = \frac{\ln 2}{T}$$

Remarques :

- Le nombre initial d'atomes radioactifs présent est divisé par 2 à chaque fois qu'il s'écoule une période. Au bout de (n) période, le nombre de noyaux restants est : $N = \frac{N_0}{2^n}$.
- La période (ou demi vie radioactive) est une caractéristique fondamentale et spécifique de chaque noyau radioactif. Elle est indépendante du nombre initial d'atomes, de la pression et de la température. Elle ne dépend que de la constante radioactive λ .

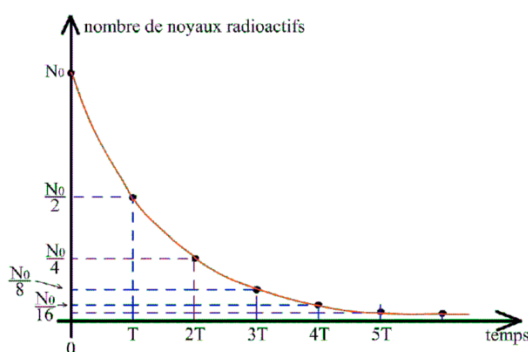


Figure. La courbe de décroissance radioactive

III.3.3. Activité radioactive A (ou vitesse de désintégration) :

L'activité A d'une source radioactive est égale au nombre moyen de désintégrations par seconde dans l'échantillon. Elle s'exprime en Becquerels dont le symbole est Bq (1Bq=1 d.p.s). Le curie (Ci) est une autre unité de mesure d'activité utilisée, il correspond à l'activité de 1,0g de radium $1\text{Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$.

$$A = \lambda \cdot N$$

À $t=0$ on a $A_0 = \lambda \cdot N_0$ et à l'instant t : $A = \lambda \cdot N$

Ainsi la loi de désintégration peut s'exprimer comme suit :

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

III.3.4. Variation de masse et bilan d'énergie d'une réaction nucléaire :

On appelle variation de masse d'une réaction nucléaire la quantité :

$$\Delta E = l \Delta m \cdot C^2$$

$$l \Delta m (\text{réaction}) = m (\text{produits}) - m (\text{réactifs})$$

Remarques :**1. Cas : A → B (B n'est pas radioactif)**

Au moment d'équilibre, il se forme par unité de temps autant d'atomes de B qu'ils en disparaissent de A, d'où :

$$A_A = A_B \Rightarrow \lambda_A \cdot N_A = \lambda_B \cdot N_B$$

2. Cas : A → B* → C (C est stable et B* radioactif)

Pour A : $N_A = N_{A_0} \cdot e^{-\lambda_A \cdot t}$

Pour B : $\frac{dN_B}{dt} = \lambda_A \cdot N_A - \lambda_B \cdot N_B$

Soit : $\frac{dN_B}{dt} + \lambda_B \cdot N_B = \lambda_A \cdot N_A = \lambda_A \cdot N_{A_0} \cdot e^{-\lambda_A \cdot t}$

C'est une différentielle de 1^{er} ordre avec un second membre qui conduit au nombre de noyaux de (B) présent à l'instant (t)

$$N_B = N_{A_0} \cdot \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} (e^{\lambda_A \cdot t} - e^{\lambda_B \cdot t})$$

III.4. Applications de la radioactivité :

a. En médecine :

- Traitement des tumeurs par irradiation:

Le rayonnement γ émis par un corps (le cobalt 60, par exemple) permet de détruire les cellules localisées dans la tumeur cancéreuse.

- Traitement d'une tumeur par voie métabolique.

On prépare des molécules marquées par un émetteur β et susceptible d'être fixées sélectivement par les tissus pathologiques. On traite de cette façon l'hyperthyroïdie, le cancer du corps thyroïde et de la maladie de Vaquez (ou polyglobulie), au moyen du phosphore radioactif.

- Scintigraphie.

Les radionucléides sont utilisés comme traceurs. Ils participent au métabolisme de la même façon que les éléments naturels auxquels ils sont mélangés. Par exemple, l'iode 131 va être absorbé au même titre que l'iode naturel. On pourra donc suivre le cheminement de l'iode au cours de son assimilation et contrôler le fonctionnement de la glande thyroïde qui synthétise et sécrète les hormones iodées responsable de nombreuses actions au niveau des cellules.

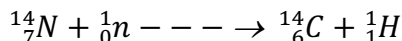
b. Armes nucléaires :

Il existe deux types de bombes, les bombes atomiques et les bombes à hydrogène ou encore thermonucléaires. Les bombes atomiques ont été les premières armes nucléaires à avoir été développées à la fin de la seconde guerre mondiale. Le cœur d'une bombe atomique contient une quantité de matière fissile suffisante pour le développement d'une réaction en chaîne explosive (uranium-235 ou plutonium-239 à plus de 90 %). Les bombes H beaucoup plus puissantes sont basées sur le principe de la fusion nucléaire. Les réactions de fusion sont amorcées par la chaleur dégagée par des fissions.

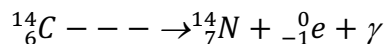
Lors de l'explosion et durant quelques secondes, les rayonnements à distance, composés de gamma et de neutrons, sont très intenses. Le rayonnement gamma l'emporte pour les bombes puissantes. Les neutrons prédominent dans les petites bombes et les bombes à neutrons.

a- Datation d'échantillons anciens :

Le ^{14}C radioactif est produit de manière continue dans l'atmosphère par l'action des neutrons des rayons cosmique sur l'azote ^{14}N de l'atmosphère suivant la réaction :



Cet isotope s'incorpore dans les molécules CO_2 puis dans les tissus des plantes par photosynthèse. La concentration dans les plantes vivantes (et dans les animaux qui les mangent) est maintenue constante de par l'équilibre avec l'atmosphère ; le nombre de désintégration par unité du temps et de masse (15,3 dpm /g) est également constante pour tous les organismes vivants. Quand la plante meurt, la concentration en ^{14}C décroît à cause de la désintégration selon la réaction suivante :

**Exemple :**

La période de ^{14}C est de $T=5568$ ans et qu'un échantillon de charbon de bois fraîchement préparé donne une activité $A_0=15,3$ dpm/g. Quel est l'âge d'un échantillon de bois trouvé dans une grotte préhistorique dont un échantillon de même masse que le précédent donne une activité $A_t=9,6$ dpm/g.

Solution :

$$\text{On a : } N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (1)$$

Avec

$$\begin{cases} A_0 = \lambda \cdot N_0 \Rightarrow N_0 = \frac{A_0}{\lambda} \\ A_t = \lambda \cdot N_t \Rightarrow N_t = \frac{A_t}{\lambda} \end{cases}$$

On remplace dans (1) on aura :

$$\frac{A_t}{A_0} = e^{-\lambda t} \Rightarrow \ln \frac{A_t}{A_0} = -\lambda \cdot t \quad (2)$$

D'autre part on a $T = \frac{\ln 2}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{\ln 2}{T}$ on remplace dans (2) on aura :

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = -\frac{\ln 2}{T} \cdot t \Rightarrow t = -\frac{T}{\ln 2} \cdot \ln \frac{A_t}{A_0}$$

$$t = 3744,064 \text{ ans}$$

III. 5. Dangers de la radioactivité :

Absorption des particules et du rayonnement éjectés du noyau qui se désintègre, les particules et les photons, dont l'énergie est de l'ordre du MeV, peuvent traverser la matière inerte ou vivante. Ces projectiles entrent en collision avec les atomes ou les molécules qui constituent la matière traversée.

Ce parcours moyen dépend de la nature des particules, de leur énergie cinétique initiale et de la substance traversée.

A- Les particules α sont facilement arrêtées. On admet qu'une feuille de papier suffit à l'arrêter.

B- Légères, les particules β peuvent subir de nombreuses collisions successives avant d'être arrêtées; celles-ci sont plus pénétrantes que les particules α , mais moins ionisantes. Une feuille d'aluminium de 5 mm d'épaisseur permet d'arrêter les particules β , dont l'énergie cinétique est inférieure à 2 MeV.

C- Les rayons γ sont très pénétrants. Plutôt qu'un parcours moyen, on détermine, pour un matériau donné, l'épaisseur de demi-absorption, c'est-à-dire l'épaisseur qui absorbe, en moyenne, la moitié des photons incidents. En TP nous avons vu que des rayons γ peuvent traverser une épaisseur de 20 mm de plomb (et il en existe beaucoup plus énergétiques...)

D- Les neutrons sont très pénétrants. Ils interagissent plus ou moins avec les noyaux selon la substance traversée, provoquant d'autres réactions nucléaires et par des chocs avec des noyaux légers (noyaux d'Hydrogène, par exemple) que par des chocs avec des noyaux lourds. Ils ont en effet l'avantage d'être neutre, et donc de ne pas subir la répulsion du noyau lors de leur approche.

1) EFFETS BIOLOGIQUES :

En traversant la matière vivante, les particules α et β et les rayonnements γ provoquent des ionisations ou des excitations, d'atomes, susceptibles d'entraîner des réactions chimiques anormales qui ont des modifications au niveau cellulaire (ARN, ADN) et même des altérations morphologiques notamment des effets génétiques; des cellules sont détruites ou leur processus de division altéré.

Lors de retombées radioactives, les nucléides sont absorbés par les plantes et se retrouvent ainsi dans la chaîne alimentaire telle la catastrophe de Tchernobyl du 25 avril 1986, où des quantités importantes d'isotopes radioactifs (iodes, cobalt, césium, ...) furent émises puis véhiculées par les vents sur une grande partie de l'Europe occidentale.

CHAPITRE IV STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

IV.1. Spectre électromagnétique – dualité onde -corpuscule

A l'échelle microscopique (atomique), la physique classique se révèle insuffisante pour l'étude des phénomènes. Pour cela, une nouvelle mécanique a été créée : il s'agit de la *mécanique quantique (mécanique ondulatoire)*.

IV.1.1. Aspect ondulatoire de la lumière :

Onde électromagnétique ou lumineuse et spectre électromagnétique

On appelle radiation électromagnétique (rayonnement électromagnétique) toute forme d'énergie susceptible de se propager dans le vide. La chaleur d'un feu, la lumière du soleil, les rayons X utilisés en médecine, ainsi que l'énergie utilisée pour cuire les aliments dans un four à micro-ondes sont toutes des formes de rayonnement électromagnétique. Bien que ces sources d'énergie semblent très différentes les unes des autres, elles ont toutes en commun le fait de se comporter comme des ondes. Les atomes constituent autant d'exemple de radiation électromagnétique, elle adopte le même type de comportement ondulatoire et se déplace dans le vide à vitesse de la lumière.

Les rayons lumineux sont caractérisés par la propagation d'une onde électromagnétique à la vitesse de la lumière ($c = 3.10^8$ m/s).

Quatre paramètres caractérisent une onde :

- C : La vitesse de propagation dans le vide, C : une onde se déplace à la vitesse de la lumière, $C = 3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- λ : La longueur d'onde, elle représente la distance entre deux crêtes (ou deux creux) consécutifs ; elle s'exprime en mètre (m) ;
- ν : La fréquence, elle correspond au nombre de longueurs d'onde passant chaque seconde en un point repère ; l'unité de fréquence du SI est le hertz (Hz), qui vaut une longueur d'onde par seconde (s^{-1});
- L'amplitude : représente l'intensité du rayonnement ;

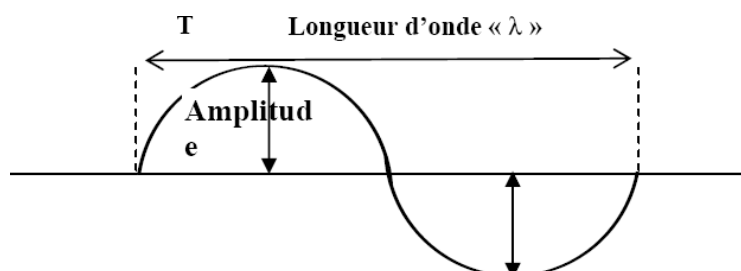


Figure.IV.1. Caractéristiques d'une onde.

D'autres phénomènes sont interprétés par la théorie ondulatoire comme le rayonnement du corps noir (PLANK 1900 ; quantification d'énergie) et photo-électricité (EINSTEIN, les photons).

Définition : le spectre électromagnétique (**figure.IV.2**) se compose de l'ensemble des ondes lumineuses où la fréquence ν peut prendre toutes les valeurs de façon continue. Le spectre visible représente une petite partie du spectre complet des radiations électromagnétiques à laquelle l'œil humain est sensible. Il s'étend du violet au rouge.

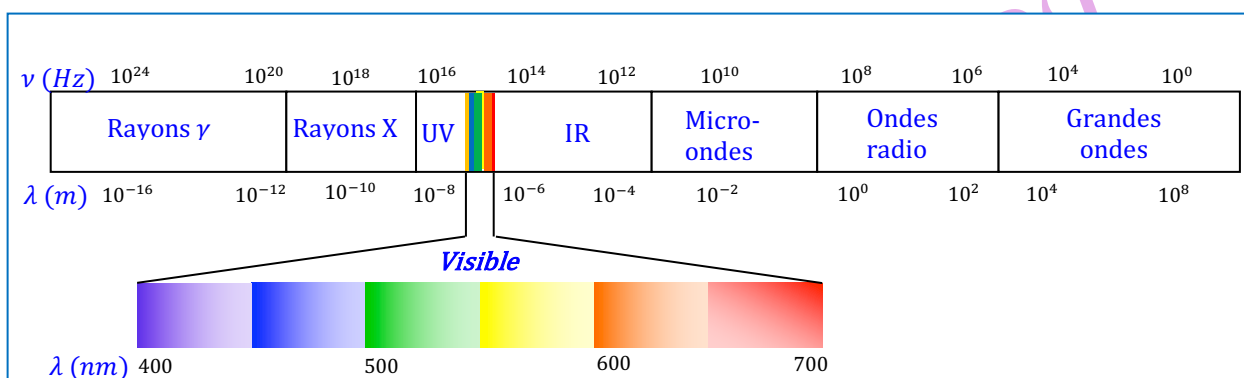


Figure IV.2. Spectre électromagnétique.

IV.1.2. Aspect corpusculaire de la lumière : effet photoélectrique

L'effet photoélectrique a été découvert par Hertz vers 1885. Si on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique de fréquence supérieure à la fréquence du seuil, l'excès d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal $E_0 = h\nu_0$ est dissipée sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons (**Figure IV.3**).

- Seule la lumière de fréquence $\nu > \nu_0$ détermine une émission d'électrons d'où la production de l'électricité ; c'est ce qui constitue l'effet « **photo-électrique** », c-à-d, la production de l'électricité grâce à la lumière.

- Si un photon d'énergie ($E = h\nu \geq E_0 = h\nu_0$) est absorbé, l'électron émis atteindra une énergie cinétique : $E_c = E - E_0$.

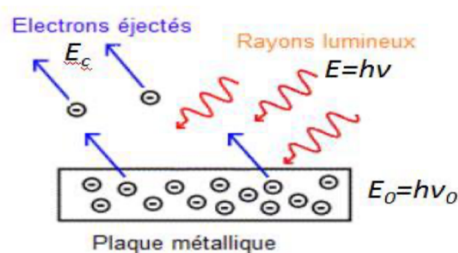


Figure IV.3. L'émission d'électrons depuis une plaque métallique.

Sous son aspect corpusculaire une radiation lumineuse peut être considérée comme constituée de très petites particules appelées photons transportant une énergie lumineuse E suivant la relation : $E = h\nu$

h : Constante de Planck = $6.626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$; E : Energie lumineuse en Joule

ν : Fréquence de la radiation en s^{-1} (Hz).

Remarque :

D'après la relation d'équivalence masse – énergie, l'énergie transportée par un photon égale à $m \cdot c^2$, où m représente la masse fictive du photon (dont la masse à repos est nulle), on a

$$E = h \cdot \nu = m \cdot c^2 = h \cdot \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{m \cdot c}$$

IV.2. Interaction entre la lumière et la matière :

En dessous de photoémission, un atome ou une molécule n'absorbe que certaines fréquences lumineuses. L'ensemble des fréquences absorbées est appelé spectre d'absorption qui constitue un moyen d'identification d'un atome ou d'une molécule donnée. On exprime les positions de raie (transition électronique) souvent par le nombre d'ondes, avec :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

L'atome est à l'état fondamental s'il n'absorbe pas d'énergie du milieu extérieur. Dans le cas contraire, l'électron peut occuper certains niveaux désignés par (n) (nombre quantique).

L'électron ne peut occuper que des niveaux 1,2,3,4 ... ce qui signifie que l'énergie est quantifiée et elle ne peut varier que par quanta d'énergie (paquets).

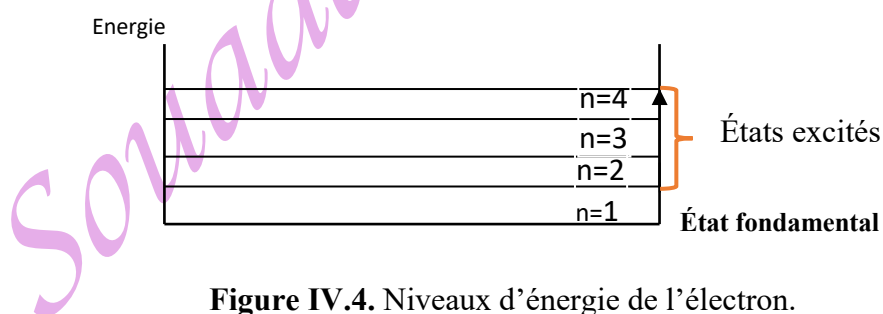


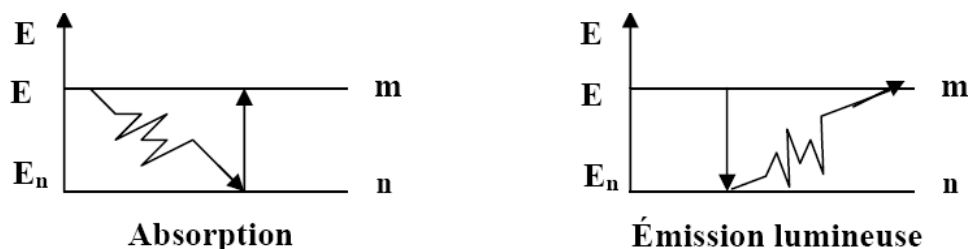
Figure IV.4. Niveaux d'énergie de l'électron.

On distingue deux types de spectres : **l'absorption et l'émission :**

Absorption lumineuse : Si l'électron saute d'une orbite de rang n à une orbite de rang m ($n < m$) telle que l'atome passe d'une énergie E_n à une énergie E_m alors l'atome absorbe une radiation de fréquence tel que $\Delta E = h\nu$

Émission lumineuse : Si l'électron saute d'une orbite de rang m à une orbite de rang n ($m > n$) telle que l'atome passe d'une énergie E_m à une énergie E_n alors l'atome émet une radiation de

fréquence ν tel que $\Delta E = h \times \nu$.



IV.2.1. Spectre d'émission d'hydrogène :

Expérimentalement, le spectre de l'atome d'hydrogène est obtenu en plaçant devant la fente d'un spectrographe un tube scellé contenant de l'Hydrogène sous faible pression et dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge dissocie les molécules et excite les atomes d'Hydrogène. Lors du retour des atomes des divers états excités vers les états d'énergie inférieure, il y a émission de rayonnement électromagnétique. Les atomes d'hydrogène ainsi excités émettent une lumière rosée.

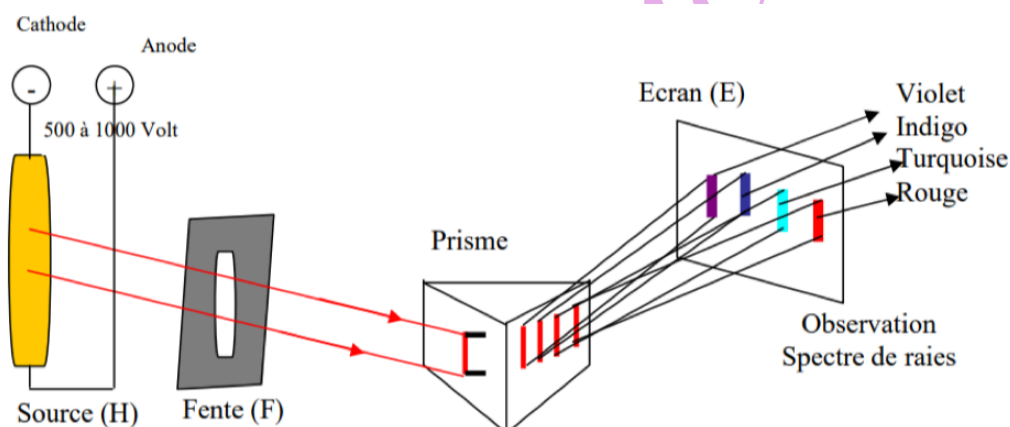


Figure IV.5. Spectre d'émission d'hydrogène.

A l'aide d'un prisme, cette lumière est décomposée en quatre bandes de lumière ou quatre raies lumineuses dans le domaine du visible : Rouge : $\lambda = 656,2 \text{ nm}$;

Turquoise $\lambda = 486,1 \text{ nm}$; Indigo $\lambda = 434 \text{ nm}$; Violet : $\lambda = 410,1 \text{ nm}$.

La plaque photographique montre un spectre de raies discontinues et chaque raie correspond à une fréquence ν et donc à une longueur d'onde λ caractéristique de l'hydrogène.

Remarques :

- Chaque atome a un spectre caractéristique. Pour le spectre étudié précédemment, il s'agit du spectre de l'atome d'hydrogène et non pas de la molécule H_2 .

- Les atomes excités émettent des radiations visibles et invisibles
- Les fréquences émises ont de valeurs bien déterminées.
- L'ensemble des radiations constitue le spectre.

IV.2.2. Relation empirique de Balmer-Rydberg

Dès 1865, Balmer a remarqué que l'écartement entre les raies diminue régulièrement avec la longueur d'onde et qu'il existait une relation linéaire entre les quatre nombres d'onde $\bar{\nu}$ et $\frac{1}{n^2}$.

Rydberg a proposé alors une équation empirique qui permet de relier la longueur d'onde λ aux niveaux d'énergie n par la relation :

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

n_2 : numéro de la raie qui prend les valeurs successives 3, 4, 5, 6, ... ∞ ;

λ : longueur d'onde correspondante

R_H : constante de Rydberg pour l'hydrogène, trouvée expérimentalement = 109677,6 cm⁻¹

Ritz a généralisé cette relation empirique pour trouver les longueurs d'onde de toutes les raies des différentes séries observées selon la relation :

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

n_1 et n_2 : nombres entiers positifs ($n_1 > 0$ et $n_2 > n_1$).

IV.2.3. Notion de séries de raies

Une série de raie correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné. Chaque série a reçu le nom de celui qui l'a découverte :

L'exploration de tout le spectre montre l'existence d'autres séries de raies de part et d'autre du domaine visible (Tableau 1) :

Tableau 1. Séries du spectre de l'atome d'hydrogène, transitions et domaine spectral correspondant.

| Série | Transition | Domaine spectral |
|----------|---------------------|---------------------|
| Lyman | $n_1 = 1 ; n_2 > 1$ | Ultraviolet |
| Balmer | $n_1 = 2 ; n_2 > 2$ | Visible |
| Paschen | $n_1 = 3 ; n_2 > 3$ | Infrarouge |
| Brackett | $n_1 = 4 ; n_2 > 4$ | Proche-Infrarouge |
| Pfund | $n_1 = 5 ; n_2 > 5$ | Infrarouge-lointain |

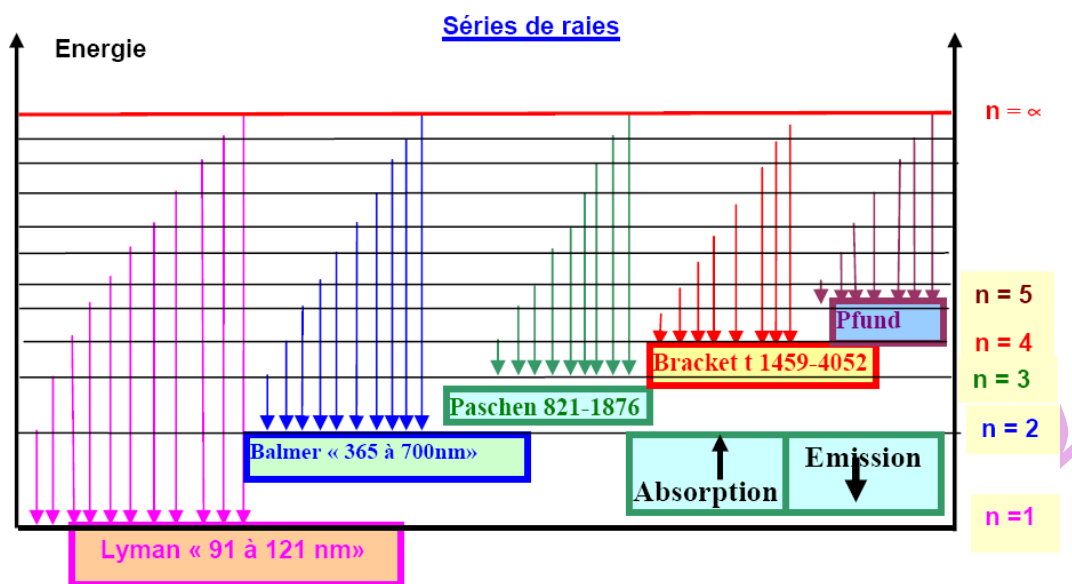


Figure.IV.6. Série de raies.

IV.3. Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène

En 1913, Bohr émit une 1^{ère} hypothèse, qui permit à la science de progresser, dans la connaissance de la structure électrique. Bohr, décrit l'électron de l'atome d'hydrogène, se déplaçant suivant une orbite circulaire, autour du noyau.

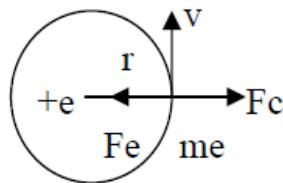
IV.3.1. Postulats de Bohr :

- Le moment cinétique (mvr) ne peut prendre que des valeurs discrètes égales à des multiples entiers de $h/2\pi$.

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

Avec $n = 1, 2, 3, \dots$. Il en résulte que seules certaines valeurs de r sont permises.

- Lorsque l'électron décrit l'une de ces orbites permises, l'atome ne rayonne pas ; ces orbites sont appelées **orbites stationnaires**. Sinon, en produisant une énergie électromagnétique, l'électron tomberait en spirale sur le proton.
- Un atome n'émet ou n'absorbe de rayonnement lumineux que lorsque l'électron saute d'une orbite stationnaire à une autre. La fréquence ν du rayonnement est donnée par la relation :
 $h \cdot \nu = E_2 - E_1$; h : est la constante de Planck ; E_1 et E_2 sont les énergies correspondantes respectivement à l'orbite la plus interne et à l'orbite la plus externe.
- Pour que l'électron reste sur une orbite circulaire de rayon r , il faut que la force centrifuge équilibre la force d'attraction de Coulomb. Le système est en équilibre : $F_c = F_e$



$$\frac{m.v^2}{r} = k \cdot \frac{e^2}{r^2} \Rightarrow m.v^2 = k \cdot \frac{e^2}{r} \quad (1)$$

Avec : v : vitesse tangentielle de l'électron, $K=9.10^9 \text{ Nm}^2\text{c}^{-2}$ (MKSA), $K=1$ (CGS).

L'énergie totale E_T de l'électron est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle.

Energie cinétique :

$$E_C = \frac{mv^2}{2} \quad (2)$$

Energie potentielle :

$$E_P = - \int_r^\infty F_e \cdot dr = - \int_r^\infty \frac{k.e^2}{r^2} \cdot dr = - \frac{k.e^2}{r} \quad (3)$$

On remplace (1) dans (2) on obtient :

$$E_C = \frac{ke^2}{2} \Rightarrow E_T = \frac{ke^2}{2.r} - \frac{ke^2}{2} = - \frac{ke^2}{2.r}$$

$$E_T = - \frac{ke^2}{2.r} \quad (4)$$

IV.3. 3. Expression du rayon des orbites :

D'après le 1^{er} postulat de Bohr on a :

$$m.v.r = n \frac{h}{2\pi} \quad (5) \text{ où } m.v.r : \text{moment cinétique d'une orbite.}$$

On élève (5) au carré on aura :

$$(m.v.r)^2 = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2} \Rightarrow m.v^2 = \frac{n^2 \cdot h^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot r^2} \quad (6)$$

$$\text{De (1) : } m.v^2 = k \cdot \frac{e^2}{r} \text{ et (6) : } m.v^2 = \frac{n^2 \cdot h^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot r^2}$$

$$\text{On aura : } k \cdot \frac{e^2}{r} = \frac{n^2 \cdot h^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot r^2} \Rightarrow r_n = \frac{n^2 \cdot h^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot k \cdot e^2} \quad (7)$$

Pour $n=1$ (État fondamental) $\Rightarrow r_1 = 0,53 \text{ \AA}$

$$r_n = 0,53 \cdot n^2 \text{ \AA}$$

IV.3. 3. Expression de l'énergie :

On a de (4) : $E_n = - \frac{ke^2}{2.r_n}$ on remplace par l'expression de r_n on aura :

$$E_n = - \frac{ke^2 \cdot 4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot k \cdot e^2}{2 \cdot n^2 \cdot h^2} = - \frac{1}{n^2} \cdot \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot k^2 \cdot e^4}{h^2}$$

Pour $n=1$ (énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène):

$$E_1 = -13,6 \text{ eV} = -21,76 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_n = E_1 \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (8)$$

Les différents états quantifiés de l'énergie sont : $E_1, \frac{E_1}{4}, \frac{E_1}{9}, \frac{E_1}{16}, \frac{E_1}{25}, \dots, \frac{E_1}{n^2}$

On définit l'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène comme étant l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n_1 à une orbite n_2 ($n_1 < n_2$).

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est définie comme étant l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron du niveau $n = 1$ à l'orbite $n \rightarrow \infty$. Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome selon la réaction : $H_g \rightarrow H_g^+ + 1e^-$

Exemple : L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est :

$$E_i = E_\infty - E_1 = -E_1 = +13,6 \text{ eV}$$

IV.3.4. Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie :

D'après le 3^{ème} postulat de Bohr, quand l'électron de l'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_{n_i} à un niveau d'énergie E_{n_f} l'énergie mise en jeu a pour relation :

$$\Delta E = E_{n_f} - E_{n_i} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

La fréquence et le nombre d'onde correspondant à cette radiation sont donnés par les relations :

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{|E_{n_f} - E_{n_i}|}{h} \\ \bar{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{|E_{n_f} - E_{n_i}|}{hc} = \frac{1}{hc} \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \\ \bar{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{C \cdot h^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \end{aligned}$$

On en déduit : $R_H = \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{C \cdot h^3} = 10973740 \text{ m}^{-1}$

Ainsi, on retrouve la formule empirique de Ritz et les différentes séries de raies du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Les transitions spectrales entre les différents niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène sont représentées dans le diagramme énergétique suivant (**Figure .IV.7**).

La valeur calculée de la constante de Rydberg est proche de la valeur expérimentale donnée empiriquement par Balmer $R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1} = 109,6776 \text{ m}^{-1}$.

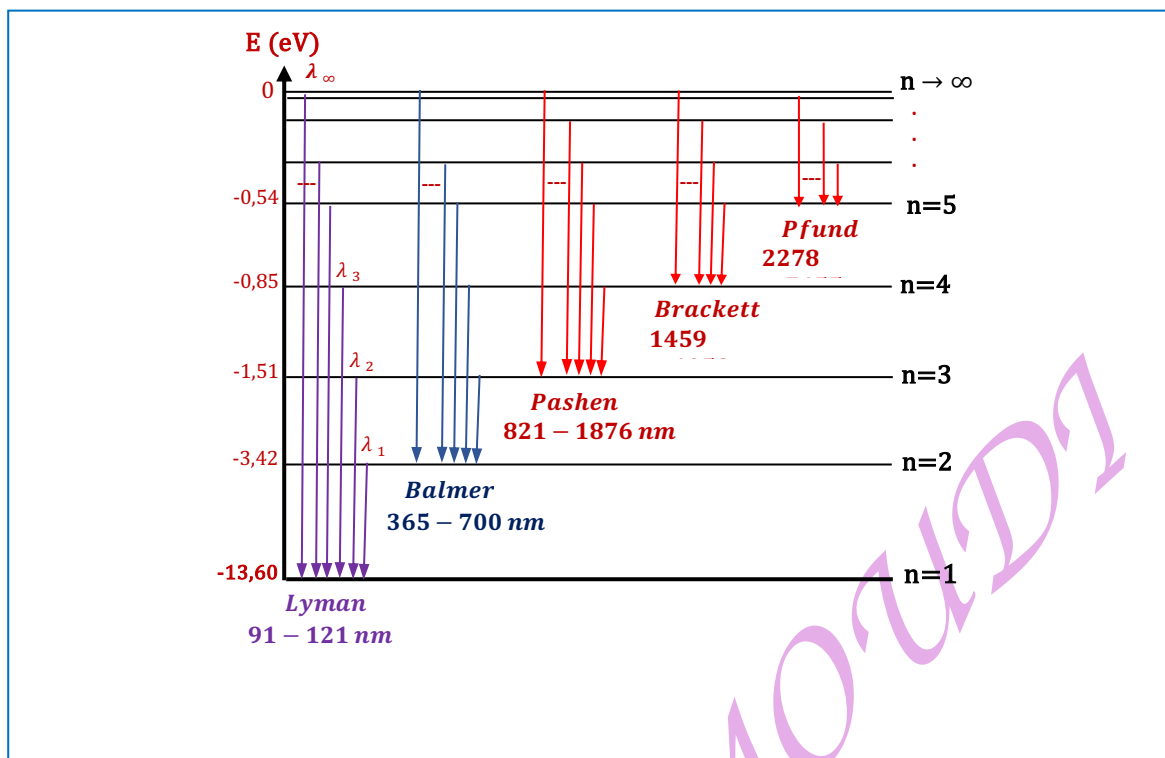


Figure.IV.7. Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène (H).

Remarque : Pour chaque série il existe une raie limite qui correspond à la transition électronique du niveau $n_2 = \infty$ au niveau n_1 de la série

Exemples :

Raie limite de Lyman : $E_{\infty} - E_1 = h \cdot \nu; \frac{1}{\lambda_{\infty}} = R_H \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{\infty^2} \right) = R_H$

Raie limite de Balmer : $\frac{1}{\lambda_{\infty}} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = \frac{R_H}{4}$

Raie limite de Paschen : $\frac{1}{\lambda_{\infty}} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = \frac{R_H}{9}$

IV.3.5. Application aux hydrogénoïdes :

La théorie de BOHR n'est pas générale, elle ne s'applique qu'à l'atome d'hydrogène et aux ions hydrogénoïdes, constitués par un noyau de charge (+Ze) autour duquel gravite un seul électron.

On définit un ion hydrogénoïde comme étant un cation qui possède un seul électron et Z protons.

Exemples : ${}_2\text{He}^+$; ${}_3\text{Li}^{++}$; ${}_4\text{Be}^{+++}$

Le même raisonnement dans le cas d'un atome d'hydrogénoïde, en remplaçant, dans celles de l'atome d'hydrogène, la charge du noyau +e par +Ze, conduit aux expressions : du rayon, de l'énergie et de la vitesse de l'électron d'un ion hydrogénoïde sur une orbite n :

$$r_n = \frac{h^2}{4k\pi^2 mze^2} n^2 = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,53 \frac{n^2}{Z} (\text{\AA})$$

$$v_n = \frac{2\pi kZe^2}{h} \frac{1}{n} = v_0 \frac{Z}{n} = 2,19 \cdot 10^6 \frac{Z}{n} (\text{m/s})$$

$$E_n = \frac{-2\pi^2 k^2 z^2 me^4}{h^2} \frac{1}{n^2} = E_1 \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$$

Les nombres d'ondes des séries observées dans le spectre des ions hydrogénoïdes sont données par :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$R_H = 1,097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ (constante de RHYDBERG)

Energie d'ionisation de l'hydrogénoïde : $E_i = |E_\infty - E_f|$.

IV.3.6. Insuffisance du modèle de Bohr :

Le modèle de BOHR (prix Nobel en 1922) ne permet pas de décrire avec succès les spectres des atomes poly-électroniques. En d'autres termes, le modèle de BOHR ne permet pas de décrire avec succès les atomes poly-électroniques. Il ne prend pas en considération l'effet d'attraction du noyau sur les autres électrons. Ce phénomène est dit *effet d'écran*.

Dans ce cas la force d'attraction du noyau sera affaiblie et elle sera de la formule suivante :

$$F_e = K(Z - \sigma) \cdot \frac{e^2}{r^2}$$

Où : σ désigne la constante d'écran. Elle représente l'effet d'obstacle des autres électrons sur la force électrostatique.

Ainsi on aura les formules suivantes :

$$r_n = 0,53 \frac{n^2}{(Z-\sigma)} (\text{\AA}) ;$$

$$E_n = -13,6 \frac{(Z-\sigma)^2}{n^2} (\text{eV}) ;$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \cdot (Z - \sigma)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

IV.4. L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire

IV.4.1. Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie

Par analogie avec la lumière, DE BROGLIE (1924) a postulé que toute particule matérielle animée d'une vitesse (v) ayant une masse (m) pouvait être associée à une onde dont la longueur d'onde est λ telle que :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{ou} \quad \lambda = \frac{h}{mv}$$

Ce postulat est à la base d'une nouvelle mécanique : mécanique ondulatoire qui a permis de résoudre les contradictions et les difficultés de la mécanique classique.

Remarques :

- L'onde de DEBROGLIE n'est pas en général une onde électromagnétique. Elle n'est électromagnétique que si la particule est un photon.
- La particule peut être petite ou grande, chargée ou non (un électron, un noyau, une balle, un satellite...)

Exemples :

- **Cas d'une particule macroscopique :** une balle de tennis de masse 0,05 kg et de vitesse 40 m/s.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{0,05 \cdot 40} = 3,3 \cdot 10^{-34} \text{ m}$$

Cette longueur d'onde est très faible par rapport à la taille d'un noyau atomique. Elle n'a alors aucun sens.

- **Cas d'une particule microscopique :** un électron de masse de $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg et de vitesse 10^7 m.s⁻¹.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^7} = 0,736 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

La valeur de λ est tout à fait mesurable et correspond à la longueur d'onde des Rayons X.

Remarque : La longueur d'onde n'a pas de signification physique que si elle est appliquée à l'échelle microscopique.

IV.4.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg :

Selon ce principe, il n'est pas possible de connaître simultanément et avec précision la position x et la quantité de mouvement p d'une particule.

Le calcul d'incertitude sur ces deux grandeurs est donné par relation :

P : quantité de mouvement $P = m \cdot v$

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{ou} \quad \Delta x \cdot \Delta(m \cdot v) \geq \frac{h}{2\pi}$$

Cette relation signifie que si on peut mesurer théoriquement (x) avec précision : $\Delta x \rightarrow 0$ alors (ΔV) deviendra grand car :

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

Δx : incertitude sur la position ; Δp : incertitude sur la quantité de mouvement ;

h : constante de Planck.

Exemples :

- **Cas d'une particule macroscopique :** Une balle de plomb de masse 1g et de vitesse $v=30 \text{ m.s}^{-1}$, $\Delta v/v = 10^{-5}$

$$\Delta x = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{10^{-5} \cdot 10^{-3} \cdot 30 \cdot 2,3,14} = 0,0351 \cdot 10^{-26} \text{ m}$$

Ce résultat est insignifiant à notre échelle.

- **Cas d'une particule microscopique :** L'électron de l'atome d'hydrogène de masse $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ et de vitesse $v = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, $\Delta v/v = 10^{-5}$

$$\Delta x = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{10^{-5} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 2,3,14} = 0,0386 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Le rayon de l'atome d'hydrogène $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ est largement inférieur à l'erreur sur la position ce résultat est donc très significatif à l'échelle atomique.

IV.4.3. Fonction d'onde et équation de Schrödinger

En mécanique classique (conception de Bohr), l'étude du mouvement d'un électron consiste à rechercher sa trajectoire avec précision, par contre en mécanique quantique on parle de la probabilité de trouver l'électron en un certain point de l'espace. Un électron se trouvant en un point de coordonnées (x, y, z) à l'instant (t) , est décrit par une fonction $\psi(x, y, z, t)$ appelée fonction d'onde qui est sous forme d'un produit de deux fonctions indépendantes :

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot \sin 2\pi vt$$

- $\psi(x, y, z)$: fonction amplitude de l'onde associée

- $\sin 2\pi vt$: fonction sinusoïdale du temps

Les fonctions d'onde ou d'orbitales sont solutions d'une équation différentielle du second ordre appelée : équation de Schrödinger (prix Nobel 1933). Les solutions de cette équation indiquent que l'électron ne peut prendre qu'un nombre restreint de valeurs de l'énergie qui sont les mêmes que celles prédites par la théorie de Bohr.

Pour un atome à un seul électron cette équation est de la forme :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

Avec : r est la distance entre noyau et électron ; m : masse de l'électron ;

Ψ : fonction d'onde appelée fonction propre.

Cette équation peut s'écrire comme suit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{équation de Schrödinger}$$

\hat{H} : opérateur hamiltonien.

E : énergie totale de l'électron (somme des énergies cinétique et potentielle).

$\hat{H} = (-\hbar^2/8\pi^2 m)\cdot\nabla + V$; est appelé opérateur Hamiltonien d'hydrogène

$\nabla = \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)$: est le Laplacien.

IV.4.4. Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger :

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit aux différentes valeurs de E et Ψ :

$$E_n = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

C'est la même expression que celle trouvée par Bohr.

Avec la mécanique quantique on peut aussi expliquer la quantification de l'énergie.

Les solutions dépendent de trois paramètres n, l, m qui sont des nombres entiers Les paramètres doivent obéir aux conditions : $n > 0$; $0 \leq l \leq n-1$; $-1 \leq m \leq +1$.

Prenons l'exemple suivant :

Pour $n=1$ et $n=2$, nous obtenons des solutions suivantes :

| Nombre quantiques | | | Fonction $\psi_{n,l,m}$ | Nom usuel | Expression analytique | | Energie |
|-------------------|-----|------|----------------------------------|-----------------------------------|--|---|-------------|
| | | | | | $R_{n,l}(r)$ | $Y_{l,m}$ | |
| n=1 | l=0 | m=0 | $\psi_{1,0,0}$ | 1s | $\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$ | $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$ | E1=-13,6eV |
| n=2 | 0 | 0 | $\psi_{2,0,0}$ | 2s | $\frac{2}{2\sqrt{a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$ | $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$ | E2=-3,53 eV |
| | | 1 | 0 | $\psi_{2,1,0}$ | 2p _z | $\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$ | |
| | 1 | m=±1 | $\psi_{2,1,1}$, $\psi_{2,1,-1}$ | 2p _x , 2p _y | $\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$ | | |

IV.4.5. Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique :

IV.4.5.1. Les nombres quantiques :

L'état quantique de l'électron est défini par quatre nombres quantiques

a. Nombre quantique principal (n) :

Il caractérise le niveau occupé par l'électron ou la couche qu'il occupe $n=1,2,3,4,5,\dots$

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

b. Nombre quantique secondaire (ou azimutal) (l) : il caractérise une sous couche occupée par l'électron. Avec $0 \leq l \leq n - 1$.

| | | | | | | |
|--------------------|---|---|---|---|---|-----|
| l | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | ... |
| Sous couche | S | P | d | F | G | ... |

De plus, chaque valeur de l représente une forme d'orbitale schématisée ci-dessous.

Les différents types de sous-couches (orbitales atomiques) sont :

- l = 0 sous-couche s : forme sphérique
- l = 1 sous-couche p : forme haltère
- l = 2 sous-couche d : forme haltères croisés
- l = 3 sous-couche f : forme multi-lobes complexes

Exemples: pour $n = 1 \Rightarrow l = 0$ sc : s; pour $n=2 \Rightarrow l = 0$ sc : s ou $l = 1$ sc : p.

Soudaad HAMOUD

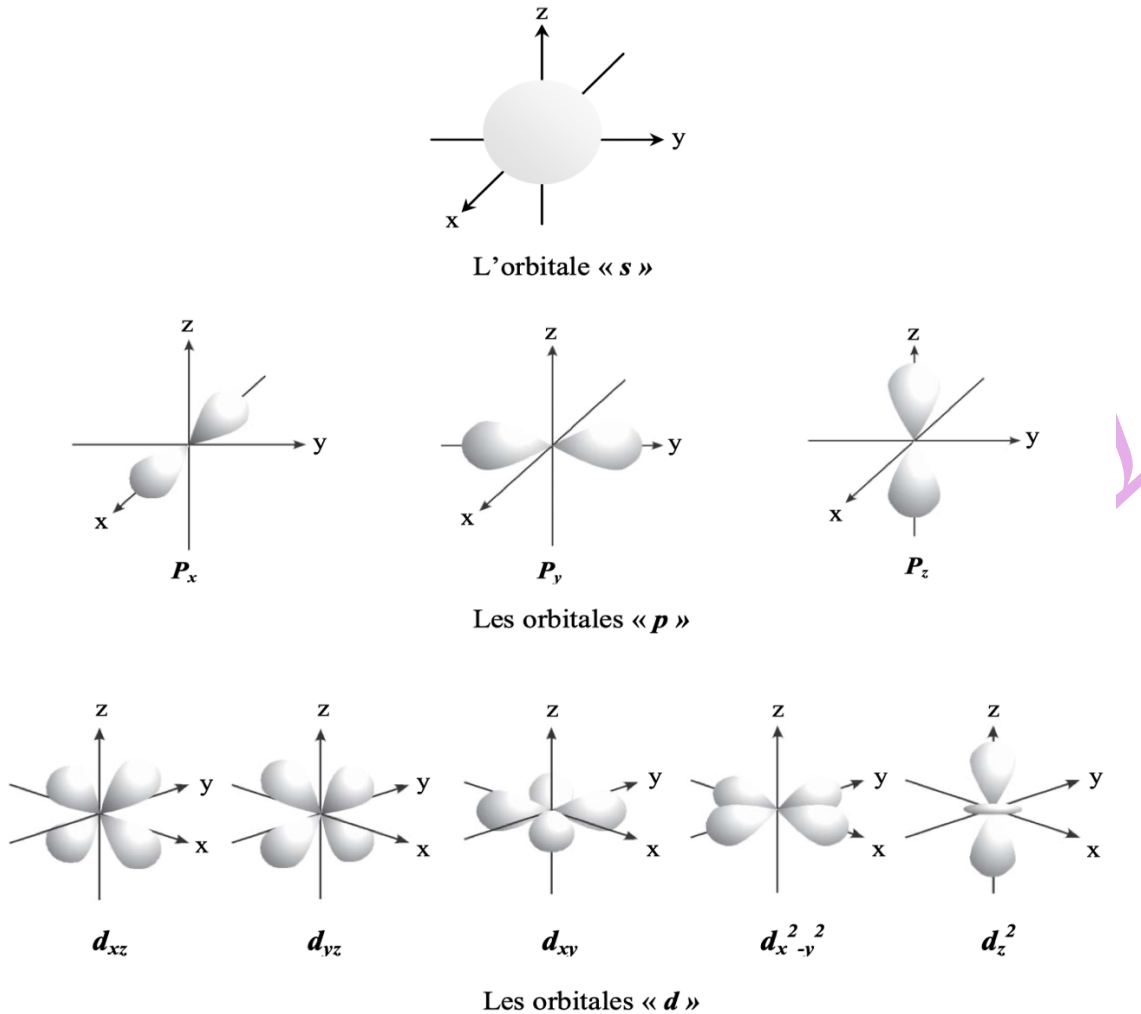


Figure. Représentation des orbitales atomiques.

c. Nombre quantique magnétique (m) :

Ce nombre définit le nombre d'orientations dans l'espace que peut prendre l'électron lorsqu'il est soumis à un champ magnétique. Il caractérise la case quantique qui caractérise l'orbitale atomique occupée par l'électron. Le nombre quantique magnétique m est un entier tel que : $-1 \leq m \leq +1$; soit $(2l + 1)$ valeurs différentes.

Graphiquement, ce nombre est représenté par un **rectangle**

Chaque valeur de m correspond à une OA représentée par une lacune (case quantique)

Dans une orbitale atomique, on ne peut pas mettre plus de deux électrons,

Exemple

- $l = 0$ sc : s $\Rightarrow m = 0$ 1 OA (ou 1 case quantique : s)
- $l = 1$ sc : p $\Rightarrow m = 3$ (-1, 0, +1) 3 OA (3 cases quantiques : p_x , p_y , p_z)
- $l = 2$ sc : d $\Rightarrow m = 5$ (-2, -1, 0, +1, +2) 5 OA (5 cases quantiques : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2})

d. Nombre quantique de spin (s) :

Les électrons qui possèdent les mêmes nombre quantiques (n, l, m) se trouvent dans la même case quantique. Pour distinguer entre eux, on introduit un quatrième nombre quantique de *spin* (*s*) qui prend les valeurs +1/2 ou -1/2. Il est représenté comme suit :

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

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

| | | | | |
|----------------------------|--------------------------|--|--|--|
| Sous couche (l) | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Type d'orbitale | S | P | d | F |
| m | 0 | -1,0,+1 | -2,-1,0,+1,+2 | -3,-2,-1,0,+1,+2,+3 |
| Nombre d'orbitales | 1 | 3 | 5 | 7 |
| Cases quantique | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> |
| Nombre maximum d'électrons | 2 | 6 | 10 | 14 |

CONCLUSION : L'état d'un électron est défini par : *n, l, m et s*

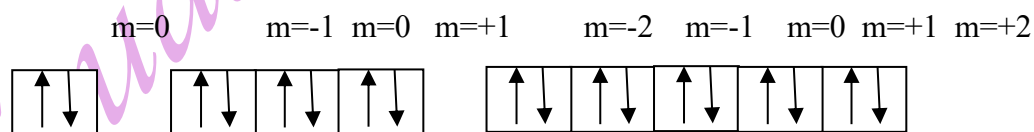
Exemple :

Calcul des nombres quantiques pour la couche M (n = 3) :

$$n=3, 0 \leq l \leq n - 1 \Rightarrow 0 \leq l \leq 2 \Rightarrow \begin{cases} l = 0, \text{ sous couche } s \\ l = 1, \text{ sous couche } p \\ l = 2, \text{ sous couche } d \end{cases}$$

$$l = 0 \Rightarrow -l \leq m \leq l$$

$$\Rightarrow \begin{cases} m = 0, \text{ une case quantique} \Rightarrow 2 \text{ électrons au maximum.} \\ m = -1, 0, +1, \text{ trois cases quantiques} \Rightarrow 6 \text{ électrons au maximum.} \\ m = -2, -1, 0, +1, +2, \text{ cinq cases quantiques} \Rightarrow 10 \text{ électrons au maximum.} \end{cases}$$



3s

3p

3d

18 e⁻ maxi au total**IV.5. Atomes Poly-électroniques En Mécanique Ondulatoire :**

Soit un atome poly-électronique dont les orbitales atomiques sont définies par ψ_n , auxquelles correspondent des énergies $E_{n,l,m}$. Le remplissage de ces orbitales par les Z électrons suit les règles suivantes :

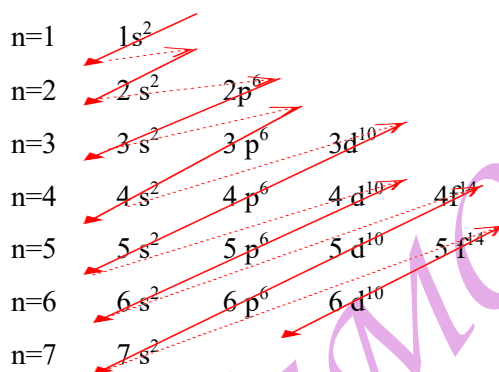
➤ Chaque sous couche a un niveau d'énergie associée qui lui est propre,

- Les cases quantiques de la même sous couche ont la même énergie indépendamment de m et de s ,
- L'ordre des niveaux d'énergie des sous couches est donné par la règle de KLECHOWSKI.

IV.5.1. Règle de *KLECHOWSKI*

L'ordre de remplissage des diverses couches et sous couches se fait par ordre croissant d'énergie ($n + l$).

Afin de retenir l'ordre de remplissage, il est commode d'utiliser la règle de Klechkowski.



Remarques :

- Le 8^{ème} niveau énergétique n'existe pas. La configuration des éléments du 7^{ème} niveau se terminent par la configuration : **7s 5f 6d**.
- Pour indiquer la configuration des éléments, on utilise le symbolisme suivant : $1s^2 2s^2 2p^6 \dots$ ceci jusqu'à épuisement du nombre d'électron de l'élément considéré.
- Les chiffres indiquent le niveau de la couche $n=1, 2, 3$.
- Les lettres s, p, d, \dots indiquent la nature des sous couches définies par l .
- Le chiffre en exposant indique le nombre d'électron dans la sous-couche considérée.
- Il existe des états qui ne sont pas conformes à ce principe : ce sont les états excités ;
- Après remplissage on doit toujours écrire la configuration électronique comme suit : **(n-1) d^x ns^2** et non **$ns^2(n-1) d^x$**

IV.5.2. Exceptions à la règle de Klechkowski

Lorsque le nombre d'électrons augmente, les orbitales **(n-1) d** ont une énergie supérieure à celle de l'orbitale **ns**, qui va donc être occupée avant les orbitales **(n-1) d**. Ces exceptions correspondent au demi-remplissage et au remplissage complet de la couche **(n-1) d**, afin qu'elle soit plus stable.

Exemple :❖ Orbitale **d** à moitié remplie :❖ Orbitale **d** complètement remplie :**IV.5.3. Règles du remplissage des orbitales atomiques :**

Lorsqu'on désire obtenir la configuration électronique de l'état fondamental, il faut savoir combien d'électrons doivent être distribués mais aussi comment et où il faut les placer. Cette construction est régie par le principe d'édification qui utilise les règles suivantes :

- Principe de la stabilité** : le remplissage des orbitales atomiques se fait par ordre croissant de leurs énergies, c-à-d, de la plus basse énergie à la plus élevée.
- Principe de PAULI** : deux électrons d'un atome ne peuvent pas avoir les mêmes nombres quantiques (n, l, m, s), c-à-d, ne peuvent pas avoir le même état quantique.
- Règle de HUND** : dans une même sous couche, les électrons occupent le maximum de cases quantiques.

Exemples: ${}_{7}\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$; ${}_{9}\text{F} : 1s^2 2s^2 2p^5$ **Configuration électronique simplifiée : Configuration du gaz rare + couche externe.**

Avec : gaz rare : c'est le gaz dont le numéro atomique est le plus proche possible du numéro atomique de l'élément considéré tout en lui restant inférieur. Le tableau récapitule quelques gaz rares :

| Gaz rare | Symbole | Nombre d'électrons | Z |
|----------|---------|--------------------|---------------|
| Helium | He | 2 | $2 < Z < 10$ |
| Néon | Ne | 10 | $10 < Z < 18$ |
| Argon | Ar | 18 | $18 < Z < 36$ |
| Krypton | Kr | 36 | $36 < Z < 54$ |
| Xénon | Xe | 54 | $54 < Z < 86$ |
| Radon | Rn | 86 | $Z > 86$ |

Exemples : ${}_{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ on écrira simplement : ${}_{10}[\text{Ne}] 3s^1$ ${}_{26}\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$; on écrit simplement: ${}_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$.**IV.5.4. Couche de valence :**

C'est la couche la plus externe occupée par les électrons ou bien la couche dont le (n) est plus élevée (si une sous couche interne n'est pas totalement remplie, on considère cette sous couche comme faisant partie de la couche de valence). C'est cette couche qui est l'origine des

propriétés chimiques des éléments.

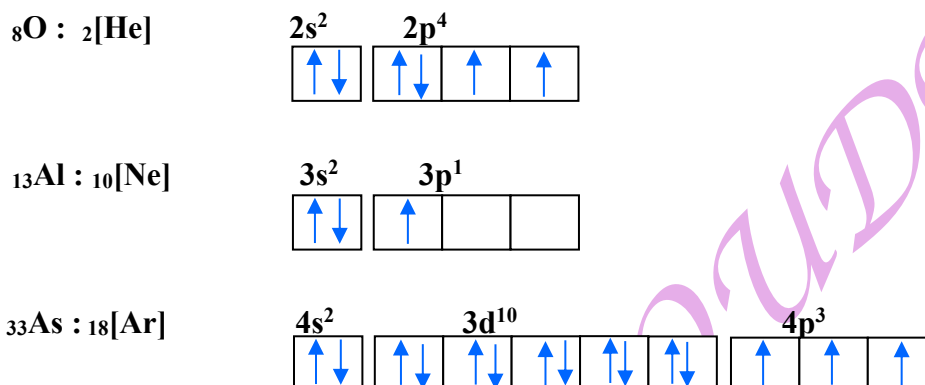
Exemples : $Z=32$ $_{18}[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$; $n=4$ couche de valence

$_{33}\text{As}$: $_{18}[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$; $_{53}\text{I}$: $_{36}[\text{Kr}] 5s^2 5p^5$; $_{88}\text{Ra}$: $_{86}[\text{Rn}] 7s^2$

Pour : $Z=53$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$

On écrira simplement : $_{36}[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$

On représente les électrons de la couche de valence dans des cases quantiques.



Les électrons de valences :

Ce sont les électrons appartenant à la couche de valence.

Structure électronique des ions :

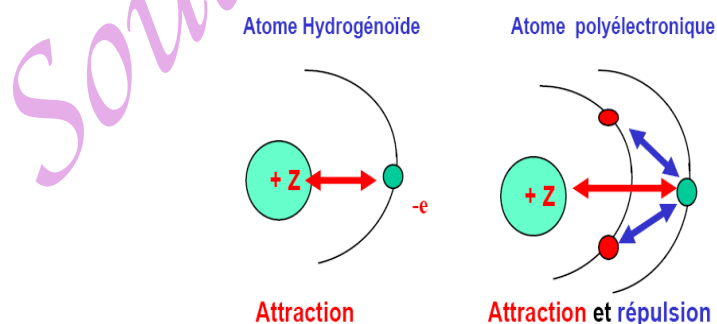
Exemples :

$_{11}\text{Na}$: $_{10}[\text{Ne}] 3s^1$; (1 é de valence) ;

$_{17}\text{Cl}$: $_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$; (7 é de valence)

IV.5.5. Effet d'écran : Approximation de SLATER

Les règles de SLATER permettent d'appliquer les résultats du modèle de BOHR aux atomes poly-électroniques. Les autres électrons font écran entre le noyau et l'électron étudié.



Elle donne des valeurs de coefficients d'écrans et permettent de calculer le numéro atomique effectif (Z_{eff}) avec $Z_{\text{eff}} < Z$, par conséquent l'énergie (E_n) et le potentiel de la première ionisation.

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sum \sigma_{ij}$$

Coefficient d'écran σ : Selon la proposition de Slater, les coefficients d'écran σ sont déterminés de la manière suivante :

Les orbitales atomiques sont séparées en plusieurs groupes :

$$| 1s | 2s2p | 3s3p | 3d | 4s4p | 4d | 4f | 5s5p | \dots$$

Le coefficient d'écran σ_i relatif à l'électron e est égal à la somme des coefficients σ_{ij} dus à tous les électrons autres que e .

IV.5.5.1. Valeurs des constantes d'écran :

1. Électron du même groupe : $\sigma = 0,35$ (sauf pour 1s où $\sigma = 0,3$)
2. Électrons d'un groupe plus externe : l'électron est situé à droite du groupe étudié : $\sigma = 0$
3. Électrons d'un groupe plus interne : l'électron est situé à gauche du groupe étudié, on désigne deux cas :
 - Les électrons du groupe immédiatement inférieur (n-1) ont un effet d'écran : $\sigma = 0,85$
 - Les électrons des groupes plus internes (n-2), (n-3), (n-4)... ont un effet d'écran : $\sigma = 1$
4. L'électron étudié appartient à un groupe (**nd**) ou (**nf**) :

Les électrons de tous les groupes plus internes (n-1), (n-2), (n-3)... ont un effet d'écran : $\sigma = 1$.

Le tableau suivant récapitule les valeurs de la constante d'écran σ_i d'après les règles de Slater

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

CHAPITRE V : CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

V.1. Classification périodique de MENDELEÏEV :

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

V.2. Classification périodique moderne :

De nos jours, les éléments chimiques sont rangés par numéro atomique croissant. Les atomes ayant le même nombre d'électrons sur leur couche externe se trouvent sur une même colonne. Les atomes ayant le même nombre de couches électroniques occupées se trouvent sur une même ligne appelée période. Cette classification se fait dans un tableau à sept (7) lignes (période) et 18 colonnes (groupes ou sous-groupes).

V.3. Principe de construction :

V.3. 1. Période (ou ligne) :

La règle de Klechkowski permet de prévoir le contenu des différentes lignes du tableau et leur nombre. Elles sont au nombre de sept (7) :

| Couche | Z | Structure électronique | Nombre d'éléments |
|-------------|-------------|---|-------------------|
| 1s | 1, 2 | 1s ¹ et 1s ² | 2 |
| 2s 2p | 3 ≤ Z ≤ 10 | 2s ¹⁻² , 2p ¹⁻⁶ | 8 |
| 3s 3p | 11 ≤ Z ≤ 18 | 3s ¹⁻² , 3p ¹⁻⁶ | 8 |
| 4s 3d 4p | 19 ≤ Z ≤ 36 | 4s ¹⁻² , 3d ¹⁻¹⁰ , 4p ¹⁻⁶ | 18 |
| 5s 4d 5p | 37 ≤ Z ≤ 54 | 5s ¹⁻² , 4d ¹⁻¹⁰ , 5p ¹⁻⁶ | 18 |
| 6s 4f 5d 6p | 55 ≤ Z ≤ 86 | 6s ¹⁻² , 4f ¹⁻¹⁴ , 5d ¹⁻¹⁰ , 6p ¹⁻⁶ | 32 |
| 7s 5f | Z ≥ 87 | | |

V.3.2. Groupes :

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes réparties en 9 groupes (I à VII et 0) comportant des sous-groupe (A et B).

- **Sous-groupe A** : contient les éléments dont la sous-couche externe est **ns** ou **np**
- **Sous-groupe B** : contient les éléments dont la couche externe contient la sous-couche **d**.

Numéro de groupe correspond au nombre d'électrons de la couche externe (**ns**, **np**) pour les sous-groupes A (**I_A** jusqu'à **VIII_A**), Le groupe correspondant aux **gaz rares** qui devrait constituer le groupe **VIII_A** est noté groupe **0**. En effet la couche externe de ces éléments (**ns² np⁶**) est saturée, cela leur confère une grande stabilité, ils sont caractérisés par le degré **0**, ce qui explique l'absence de réactivité chimique (gaz inertes).

Pour les sous-groupes **B**, le numéro de groupe correspond au nombre d'électrons de la couche externe (**ns + (n-1) d**), sauf si le total est de **8, 9** ou **10** (alors le groupe **VIII_B**), ou si le total est de **11** ou **12** (alors **I_B** ou **II_B**).

Les indices **I, II, III, ...** indiquent le nombre d'électrons sur la couche externe.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|----------|-----------|----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| | | | | | | | Triade | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| I_A | II_A | III_B | IV_B | V_B | VI_B | VII_B | VIII_B | | | I_B | II_B | III_A | IV_A | V_A | VI_A | VII_A | VIII_A |

V.3. 3. Les blocs d'éléments :

Le tableau périodique des éléments comporte quatre blocs d'éléments nommés s, p, d et f :

- **Bloc s** : Il correspond aux éléments de la colonne 1 (**ns¹**, Groupe **I_A**) appelés alcalins qui sont monovalents, et de la colonne 2 (**ns²**, Groupe **II_A**) appelés alcalino-terreux qui sont divalents.

Exemple : ${}_3\text{Li} : [\text{He}] 2s^1$

- **Bloc p** : Il correspond aux éléments de configuration : **ns²npⁱ** ($1 \leq i \leq 6$), appartenant aux groupes des métaux trivalents (**III_A**), des métalloïdes (**IV_A**, **V_A**, **VI_A**), des halogènes (**VII_A**) et des gaz rares (**VIII_A**).

Exemple : ${}_6\text{C} : [\text{He}] 2s^2 2p^2$

- **Bloc d** : La première série des éléments possédant des orbitales d (**3dⁱ**) dite 1^{ère} série des éléments de transition correspond à la période de $n = 4$. Le remplissage de la sous couche 3d commence lorsque la sous couche 4s est saturée. Ce bloc contient trois séries d'éléments de transition **3dⁱ**, **4dⁱ**, **5dⁱ** ($1 \leq i \leq 10$) et correspond aux groupes : **III_B**, **IV_B**, **V_B**, **VI_B**, **VII_B**, **VIII_B**, **I_B**, **II_B**.

Exemple : ${}_{29}\text{Cu} : [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$

➤ **Bloc f** : Il correspond aux familles des Lanthanides et des Actinides, appelées terres rares.

Lorsque l'orbitale 6s est saturée, apparaissent les orbitales 4f qui se remplissent avant 5d.

Exemple : ${}_{57}\text{La}$: $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ au lieu de $[\text{Xe}] 5f^1 6s^2$.

Remarques :

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

He a sa couche externe saturée ($1s^2$) et se situe en tête de la colonne des gaz rares.

H est placé au-dessus des alcalins (ns^1) soit juste avant He ($n = 1$).

| | Bloc S | | Bloc D | | | | | | | | Bloc P | | | | | | | |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| | ns^1 | ns^2 | $n'd^1$ ns^2 | $n'd^2$ ns^2 | $n'd^3$ ns^2 | $n'd^4$ ns^2 | $n'd^5$ ns^2 | $n'd^6$ ns^2 | $n'd^7$ ns^2 | $n'd^8$ ns^2 | $n'd^9$ ns^2 | $n'd^{10}$ ns^2 | ns^2 np^1 | ns^2 np^2 | ns^2 np^3 | ns^2 np^4 | ns^2 np^5 | ns^2 np^6 |
| 1 | ${}_1\text{H}$ | | $n' = n - 1$ | | | | | | | | | | | | | | ${}_2\text{He}$ | |
| 2 | ${}_3\text{Li}$ | ${}_4\text{Be}$ | | | | | | | | | | | ${}_5\text{B}$ | ${}_6\text{C}$ | ${}_7\text{N}$ | ${}_8\text{O}$ | ${}_9\text{F}$ | ${}_{10}\text{Ne}$ |
| 3 | ${}_{11}\text{Na}$ | ${}_{12}\text{Mg}$ | | | | | | | | | | | ${}_{13}\text{Al}$ | ${}_{14}\text{Si}$ | ${}_{15}\text{P}$ | ${}_{16}\text{S}$ | ${}_{17}\text{Cl}$ | ${}_{18}\text{Ar}$ |
| 4 | ${}_{19}\text{K}$ | ${}_{20}\text{Ca}$ | ${}_{21}\text{Sc}$ | ${}_{22}\text{Ti}$ | ${}_{23}\text{V}$ | ${}_{24}\text{Cr}$ | ${}_{25}\text{Mn}$ | ${}_{26}\text{Fe}$ | ${}_{27}\text{Co}$ | ${}_{28}\text{Ni}$ | ${}_{29}\text{Cu}$ | ${}_{30}\text{Zn}$ | ${}_{31}\text{Ga}$ | ${}_{32}\text{Ge}$ | ${}_{33}\text{As}$ | ${}_{34}\text{Se}$ | ${}_{35}\text{Br}$ | ${}_{36}\text{Kr}$ |
| 5 | ${}_{37}\text{Rb}$ | ${}_{38}\text{Sr}$ | ${}_{39}\text{Y}$ | ${}_{40}\text{Zr}$ | ${}_{41}\text{Nb}$ | ${}_{42}\text{Mo}$ | ${}_{43}\text{Tc}$ | ${}_{44}\text{Ru}$ | ${}_{45}\text{Rh}$ | ${}_{46}\text{Pd}$ | ${}_{47}\text{Ag}$ | ${}_{48}\text{Cd}$ | ${}_{49}\text{In}$ | ${}_{50}\text{Sn}$ | ${}_{51}\text{Sb}$ | ${}_{52}\text{Te}$ | ${}_{53}\text{I}$ | ${}_{54}\text{Xe}$ |
| 6 | ${}_{55}\text{Cs}$ | ${}_{56}\text{Ba}$ | ${}_{57}\text{La}$ | ${}_{72}\text{Hf}$ | ${}_{73}\text{Ta}$ | ${}_{74}\text{W}$ | ${}_{75}\text{Re}$ | ${}_{76}\text{Os}$ | ${}_{77}\text{Ir}$ | ${}_{78}\text{Pt}$ | ${}_{79}\text{Au}$ | ${}_{80}\text{Hg}$ | ${}_{81}\text{Tl}$ | ${}_{82}\text{Pb}$ | ${}_{83}\text{Bi}$ | ${}_{84}\text{Po}$ | ${}_{85}\text{At}$ | ${}_{86}\text{Rn}$ |
| 7 | ${}_{87}\text{Fr}$ | ${}_{88}\text{Ra}$ | ${}_{89}\text{Ac}$ | | | | | | | | | | | | | | | |
| Bloc F | | | ${}_{58}\text{Ce}$ | ${}_{59}\text{Pr}$ | ${}_{60}\text{Nd}$ | ${}_{61}\text{Pm}$ | ${}_{62}\text{Sm}$ | ${}_{63}\text{Eu}$ | ${}_{64}\text{Gd}$ | ${}_{65}\text{Tb}$ | ${}_{66}\text{Dy}$ | ${}_{67}\text{Ho}$ | ${}_{68}\text{Er}$ | ${}_{69}\text{Tm}$ | ${}_{70}\text{Yb}$ | ${}_{71}\text{Lu}$ | | |
| | | | ${}_{90}\text{Th}$ | ${}_{91}\text{Pa}$ | ${}_{92}\text{U}$ | ${}_{93}\text{Np}$ | ${}_{94}\text{Pu}$ | ${}_{95}\text{Am}$ | ${}_{96}\text{Cm}$ | ${}_{97}\text{Bk}$ | ${}_{98}\text{Cf}$ | ${}_{99}\text{Es}$ | ${}_{100}\text{Fm}$ | ${}_{101}\text{Md}$ | ${}_{102}\text{No}$ | ${}_{103}\text{Lr}$ | | |

V.3. 4. Les familles chimiques :

- **La famille des alcalins** : de structure électronique (ns^1) : colonne 1 excepté l'hydrogène.
- **La famille des alcalinoterreux** : de structure électronique (ns^2) : colonne 2.
- **La famille des chalcogènes** : de structure électronique ($ns^2 np^4$) : colonne 16.
- **La famille des halogènes** : de structure électronique ($ns^2 np^5$) : colonne 17.
- **Famille des gaz rares** (nobles ou inertes) (colonne 18, groupe VIII_A ou 0), cette famille comprend l'hélium, le néon, l'argon, le krypton, le xénon et le radon, ils possèdent tous une couche externe complète $ns^2 np^6$ sauf $2\text{He } 1s^2$. Les gaz rares existent sous la forme atomique (non associés en molécules) et ils sont chimiquement très stables.

- **Famille des éléments de transition** de 1^{ème} catégorie (colonnes de 3 à 12, groupes), leurs configurations se termine sur une sous-couche **d**.

- Éléments des triades, constituent le groupes **VIII** ou **III** (colonnes 8, 9 et 10).

On distingue trois types de triades : Triade du Fer (Fe, Co, Ni), triade du Palladium (Ru, Rh, Pd) et triade du platine (Os, Ir, Pt).

- **Famille des terres rares** (bloc **f**), ce sont éléments de transition de 2^{ème} catégorie, correspondant au remplissage des sous-couche **f**. En effet les orbitales qui correspondent au remplissage de l'orbitale **4f** suivent le lanthane (La) d'où leur nom on les appelle les **lanthanides**, ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale **5f** suivent l'actinium (Ac) d'où leur nom sont appelés les **actinides**.

- **Famille des carbonides C** : **IV_A**.

- **Famille des azotides N** : **V_A** ;

- **Famille des es sulfurides. O** : **VI_A**.

- **Métaux et non métaux** : La majorité des éléments du tableau périodique sont des métaux.

- Les métaux occupent la partie gauche du tableau, ils ont tendance à former des cations (céder des électrons),
- Les non-métaux occupent la partie droite du tableau. Ils ont tendance à former des anions (capter des électrons).

Entre les deux types, il existe les métalloïdes qui à la fois présentent un comportement métallique et non-métallique ; on les appelle semi-conducteurs (bore, silicium, arsenic, antimoine, tellure, astate)

• **Règle de SANDERSON** : Un élément est métallique si le nombre d'électrons de sa couche de (*n*) le plus élevé est inférieur ou égal au numéro de sa période (sauf pour H et Ge).

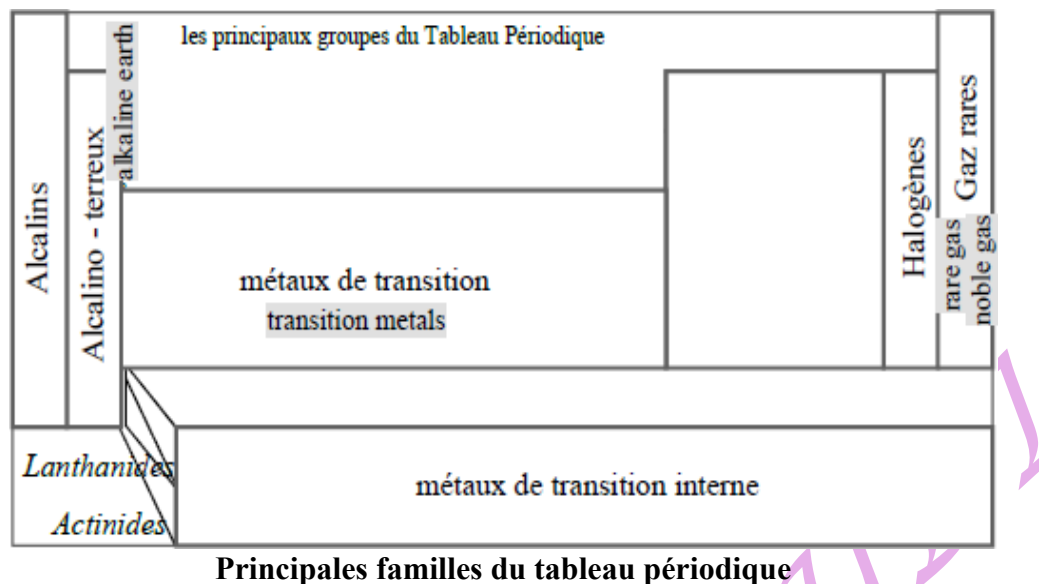
Exemple :

- **Mg** : **Z=12**; $_{10}[Ne]3s^2$; **n=3**; 2 électrons < n=3 \Rightarrow **Mg est un métal**;

- **Bi** : **Z=83**; $_{54}[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$; **n=6**; 5 électrons < n=6. \Rightarrow **Bi est un métal**.

Remarque :

Dans le tableau périodique il existe quelques « anomalies » de remplissage, assurant un niveau de stabilité supérieure pour les éléments concernés. Les éléments **Z** = 29, 47 et 79 devraient être en **ns² d⁹**. Ils sont en réalité en **ns¹ d¹⁰**. Les éléments **Z** = 24 et 42 devraient être en **ns² d⁴**. Ils sont en réalité **ns¹ d⁵**.



En résumé : Positionnement de l'élément dans le tableau périodique

Le positionnement de l'élément se fait à partir de la configuration de la couche externe.

- **Période** : numéro de la couche externe.
- **Groupe** : le nombre d'électrons de valence.
- **Sous-groupe A** : électrons de valence **ns** ou **ns** et **np**.
- **Sous-groupe B** : électrons de valence **ns** et **(n-1) d**.

Pour les éléments appartenant au sous-groupe **B** (bloc **d**), la couche de valence sera de la forme $ns^x (n-1)d^y$. La somme $(x+y)$ des électrons nous renseignera sur le groupe de l'élément :

- Quand $3 \leq (x+y) \leq 7$: les éléments correspondants appartiendront aux groupes **III_B**, **IV_B**, **V_B**, **VI_B** et **VII_B**.
- Quand $8 \leq (x+y) \leq 10$: les éléments correspondants appartiendront au groupe **VIII_B** ou **III**.
- Quand $(x+y) > 10$: $(n-1) d^{10} n s^1$, les éléments appartiendront au sous-groupe **I_B** $(n-1) d^{10} n s^2$, les éléments appartiendront au sous-groupe **II_B**.

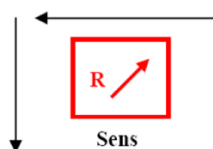
V.3. Évolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments :

V.3.1. Rayon atomique R_a :

- Lorsqu'on avance de gauche à droite sur une même ligne (période) du tableau périodique, lorsque **Z** augmente alors **R_a** diminue car : $Z \uparrow \Rightarrow F_{att} \uparrow \Rightarrow R_a \downarrow$
- En descendant dans une colonne du haut en bas, le nombre d'électrons périphériques augmente donc le nombre de couches augmente et par conséquent le rayon atomique augmente.

Sur une colonne : si Z augmente alors Ra augmente.

$Z \uparrow$ le $n \uparrow \Rightarrow$ volume donc nuage électronique augment et $ra \uparrow$



- Le cation (perte d'électron) a un rayon plus petit que l'atome neutre.

- L'anion (gain d'électron) a un rayon plus grand que celui de l'atome neutre.

V.3.2. Energie d'ionisation (EI) :

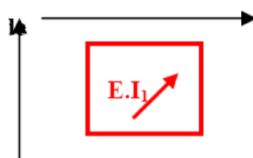
C'est l'énergie qu'il faut fournir à un atome pour lui arracher des électrons.

- On parle énergie de 1^{ère} ionisation (I_1) l'énergie pour arracher un électron.
- On parle énergie de 2^{ème} ionisation (I_2) l'énergie pour arracher deux électrons.
- On parle énergie de n^{ème} ionisation (I_n) l'énergie pour arracher n électrons.

Comme à chaque ionisation le rayon atomique r n diminue (car la force d'attraction augmente), alors : $I_1 < I_2 < \dots < I_n$.

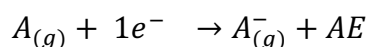
Suivant la même ligne : L'énergie d'ionisation augmente en allant de gauche à droite du tableau périodique car $Z \uparrow \Rightarrow F_{att} \uparrow \Rightarrow EI \uparrow$

Suivant la même colonne : l'énergie d'ionisation diminue du haut vers le bas car plus on se dirige vers le bas, plus le nombre de couches augmentent, plus les électrons sont éloignés du noyau et l'attraction entre noyau - électron diminue, par conséquent, l'énergie d'ionisation diminue.



V.3. 3. Affinité électronique (AE):

C'est l'énergie libérée par un atome gazeux neutre lorsqu'il capte un électron selon la réaction suivante :



Ainsi $AE = EI$ de X^- ,

Exemple : $AE_H (H + 1e^- \rightarrow H^-) = 0.75 \text{ eV}$.

L'affinité électronique des éléments métalliques est ≤ 0

En général, les affinités électroniques ont tendance à augmenter avec Z au cours d'une période

puisque ce sont les halogènes qui ont les affinités électroniques les plus élevés.



Remarque : pour les gaz nobles, il faut s'attendre à des affinités électroniques très faibles car ici un électron supplémentaire devrait occuper un nuage électronique où n est supérieur à n de ces électrons de valence, il ne serait donc pas bien retenu par le noyau.

V.3. 4. Électronégativité :

C'est l'aptitude d'un atome à attirer des électrons supplémentaires en présence d'un autre atome :

$A + B \rightarrow A^+ + B^-$; on dira que B est plus électronégatif que A.

Le long d'une période l'électronégativité \uparrow et le long d'une colonne elle \downarrow .

Trois échelles différentes sont utilisées pour mesurer cette tendance des atomes à attirer plus ou moins fortement les électrons :

V.3. 4.1. Échelle de PAULING :

C'est la plus utilisée. Dans cette échelle, la différence d'électronégativité entre deux éléments est évaluée par la relation :

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = E_{A-B} - \sqrt{(E_{(A-A)} - E_{(B-B)})} \quad (\text{eV})$$

Avec : E_{A-B} , E_{A-A} et E_{B-B} sont les énergies de liaisons A-B, A-A et B-B respectivement exprimés en (eV) ; l'élément de référence est le Fluor (F) auquel PAULING a attribué une électronégativité $\chi_A = F$

V.3. 4.2. Échelle de MULLIKEN :

Pour Mulliken l'électronégativité est la moyenne arithmétique entre l'énergie de première ionisation et l'électroaffinité de l'élément.

$$\chi_m = \frac{1}{2}(EI_1 + EA)$$

Pour avoir des valeurs du même ordre de grandeur de PAULING, le coefficient (1/2) a été modifié de façon arbitraire tel que :

$$\chi_m = 0,21 * (EI_1 + EA)$$

V.3. 4.3. Échelle ALLRED et ROCHOW :

L'électronégativité est la force d'attraction entre un atome et un électron séparé du noyau de cet atome par une distance égale au rayon covalent de l'atome :

$$\chi = \frac{0,35 Z_{eff}^2}{r^2} + 0,744$$

V.3. 5. Calcul des rayons atomique et ionique :

À partir de la relation de rayon de Bohr, on peut calculer le rayon atomique :

$$r_A = \frac{n^2}{Z_{eff}} a_0 \quad \text{avec } Z^* = Z_{eff} : \text{charge effective déduit à partir des règles de Slater et } a_0 = 0,53 \text{ \AA}$$

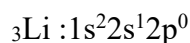
r_A : rayon de Bohr .

De même le rayon ionique est déterminé à l'aide de la même relation, en effet une fois l'atome est ionisé on recalcule le nouveau Z_{eff} et le nombre quantique n .

Exemple d'application : Pour l'atome de ${}_3\text{Li}$:

Calculons du rayon atomique de l'atome Li et du rayon ionique de l'ion Li^+ ;

On commence par la configuration électronique du lithium :

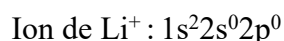


$$n=2, Z_{eff} = Z - \sigma(2s)$$

$$\sigma(2s) = 0 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 1,7 \Rightarrow Z_{eff} = 3 - 1,7 = 1,3$$

$$r_{(Li)} = \frac{2^2}{1,3} \times 0,53 = 1,63 \text{ \AA}$$

$$\mathbf{r_{(Li)} = 1,63 \text{ \AA}}$$



$$n=1, Z_{eff} = Z - \sigma(1s)$$

$$\sigma(1s) = 1 \times 0,30 \Rightarrow Z_{eff} = 3 - 0,30 = 2,7$$

$$r_{(Li^+)} = \frac{1^2}{2,7} \times 0,53 = 0,196 \text{ \AA}$$

$$\mathbf{r_{(Li^+)} = 0,196 \text{ \AA}}$$

V.3. 6. Calcul de l'Énergie d'ionisation :

L'énergie d'un électron sur une orbitale est donnée par la relation :

$$E_{ni} = \frac{-13,6 \cdot Z^{*2}}{n_i^2}$$

n_i : caractéristique de l'électron i ,

Z^* : Z effectif

L'énergie totale est égale à la somme des énergies :

$$E = \sum_i E_{ni}$$

Avec $E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < \dots$

Exemple :

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

$EI(\text{N}) = 2 E_{1s} + (2+3) E_{2s2p}$ donc $EI(\text{N}) = 2 E_{1s} + (5) E_{2s2p}$

${}^7\text{N}^+: 1s^2 2s^2 2p^2$;

$EI(\text{N}^+) = 2 E_{1s} + (2+2) E_{2s2p}^+$ donc $EI(\text{N}^+) = 2 E_{1s} + (4) E_{2s2p}^+$

${}^7\text{N}^-: 1s^2 2s^2 2p^4$;

$EI(\text{N}^-) = 2 E_{1s} + (2+4) E_{2s2p}^-$ donc $EI(\text{N}^-) = 2 E_{1s} + (6) E_{2s2p}^-$

V.3. 7. Énergies d'ionisations successives :

On peut arracher successivement plusieurs électrons à un atome donné, il se forme ainsi des ions portant des charges positives de plus en plus grandes : A^+ , A^{2+} , A^{3+} ,etc.

Exemple : Pour l'atome de lithium Li :

$A \rightarrow A^+$; $EI_1 = E(A^+) - E(A) = 5,39 \text{ eV}$;

$A^+ \rightarrow A^{2+}$; $EI_2 = E(A^{2+}) - E(A^+) = 75,64 \text{ eV}$;

$A^{2+} \rightarrow A^{3+}$; $EI_3 = E(A^{3+}) - E(A^{2+}) = 122,45 \text{ eV}$.

CHAPITRE VI : Les Liaisons Chimiques

Les atomes ont tendance à acquérir la structure électronique la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique. Pour acquérir cette structure électronique, les atomes peuvent soit gagner ou perdre des électrons pour former des ions ou former des liaisons chimiques par la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons.

VI.1. Liaison covalente dans la théorie de Lewis :

VI.1.1. La couche de valence :

La valence d'un élément chimique est le nombre de liaisons chimiques qu'il peut former. Cette notion est directement liée à la configuration électronique des électrons de valence de l'élément chimique considéré, ce sont les électrons de la couche externe appelée couche de valence ou couche périphérique. Elle est égale au nombre d'électrons non appariés (célibataires). L'existence dans cette couche de doublets d'électrons, d'électrons célibataires ou d'orbitales atomiques vides (cases quantiques vides), détermine les propriétés chimiques d'un élément donné.

Exemples :

- L'hydrogène: ${}_1\text{H}: 1s^1$; valence = 1

- L'oxygène: ${}_8\text{O}: 1s^2 2s^2 2p^4$;

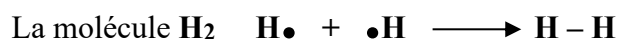


La couche de valence de l'oxygène possède deux doublets et deux électrons célibataires, alors le nombre de valence égale à 2.

VI.1.2. Les différents types de liaisons (interatomiques ou intramoléculaires):

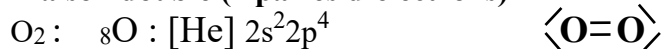
- **La liaison covalente** : c'est la mise en commun de deux électrons célibataires de chaque atome de telle sorte que chacun des deux atomes fournit l'un de ses électrons célibataires de la couche de valence occupant seul une case quantique (c'est-à-dire électron célibataire) ces deux électrons s'apparient pour former une liaison covalente entre l'atome A et B qui est une liaison forte de type σ . Elle apparaît entre des atomes d'électronégativités proches ou identiques. Cette liaison peut être **non polarisée** si les atomes sont identiques (même électronégativité telles que : Cl – Cl, H – H, C = C...) ou **polarisée** si les atomes sont différents (électronégativité différente : H – Cl, C – N, C = O...).

➤ Exemples :

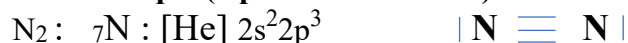


Deux atomes peuvent aussi mettre en commun plusieurs électrons chacun, formant ainsi des liaisons doubles ou triples telles que :

❖ **Liaison double (2 paires d'électrons)**



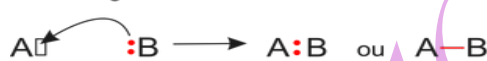
❖ **Liaison triple (3 paires d'électrons)**



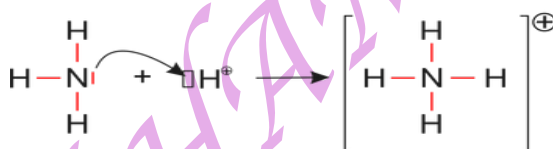
- **La liaison dative (de coordination) :** Elle se forme entre deux atomes, l'un des deux atomes (atome B) (le donneur) fournit un doublet de sa couche externe, l'autre atome (l'atome A) (accepteur) qui comporte une lacune électronique (case vide) dans sa couche de valence (rectangle) reçoit ce doublet.

Exemple :

Schéma général de la liaison de coordination :



Formation de l'ion ammonium :



- **La liaison ionique :** Elle se forme entre des atomes possédant une grande différence d'électronégativité. En outre, plus celle-ci est grande ($\Delta\chi$), plus une liaison a de probabilité d'être ionique. Généralement entre un métal et un non métal. Il n'y a pas de mise en commun d'électrons entre les deux atomes qui forment la liaison, mais transfert d'électron d'un atome à un autre. C'est la liaison ionique.

Pour déterminer la nature d'une liaison on peut utiliser la différence d'électronégativité $\Delta\chi$:

- Si $\Delta\chi < 0,5$, la liaison est covalente ;
- Si $0,5 < \Delta\chi < 1,7$ (1,67), la liaison est covalente polarisée;
- Si $\Delta\chi > 1,7$, la liaison est ionique.

VI.1.3. Diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires :

Dans une molécule, les atomes tendent à avoir la structure électronique du gaz rare de numéro atomique le plus proche.

- Soit **2 électrons** sur la couche électronique externe lorsque ce gaz rare est l'Hélium c'est la **règle du DUET**.

- Soit **8 électrons** sur la couche électronique externe, **c'est la règle de l'OCTET**.
- Certains atomes peuvent posséder plus de 8 électrons sur leur couche périphérique (**extension de l'octet**) et d'autres atomes moins de 8 électrons (**octet incomplet**).

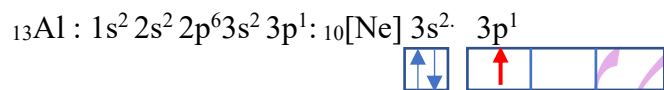
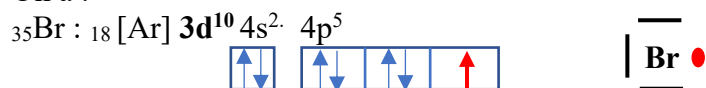
Selon Lewis, seuls les électrons périphériques (les électrons de valence) d'un atome peuvent être impliqués dans la formation des liaisons. La représentation (structure ou formule) de Lewis schématise la structure électronique externe, ou couche de valence. On représente par :

- ❖ Un tiret — le doublet d'électrons,
- ❖ Un point . un électron célibataire,
- ❖ Un rectangle vide □ la case quantique vide.

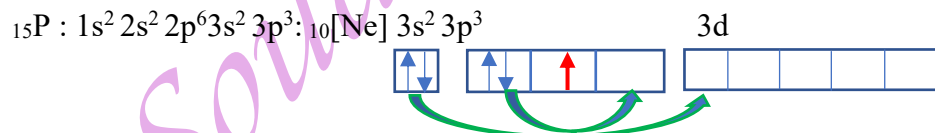
Exemples :

Structure de Lewis des molécules : AlBr_3 , PBr_3 et PBr_5 , KBr , CH_4 , BeH_2 , SF_6

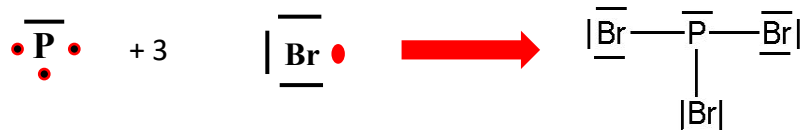
On a :

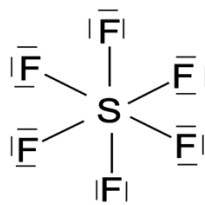
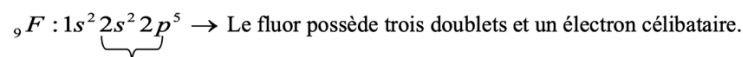
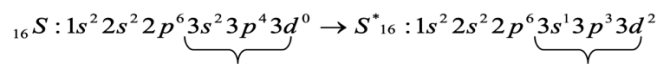


On aura



On aura :





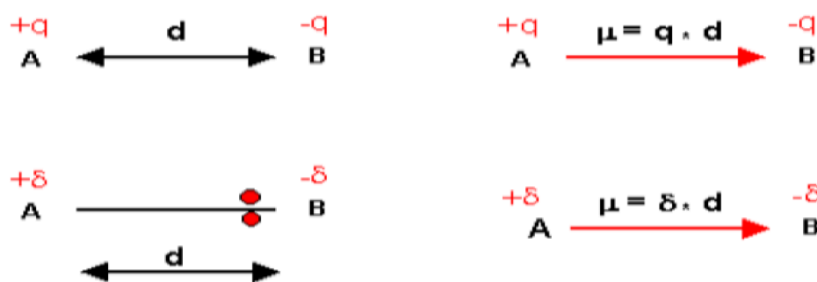
La **R**ègle de l'**O**ctet **N**on **V**érifiée (RONV).

VI.2. La Liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison :

Une liaison covalente simple entre deux atomes différents (HCl, HClO, CO...) et que l'un est plus électronégatif que l'autre il attire plus les électrons vers lui, le nuage électronique n'est pas symétrique tout au long de la liaison il est déplacé vers l'élément le plus électronégatif la molécule est considérée comme un dipôle électrique. On dit que la liaison covalente est **polarisée**.

On considère en général qu'une différence d'électronégativité comprise entre 0,4 et 1,7 est associée à une liaison polarisée.

L'élément le plus électronégatif présente un excès de charge négative δ^- par contre l'autre présente un déficit de charge δ^+ .



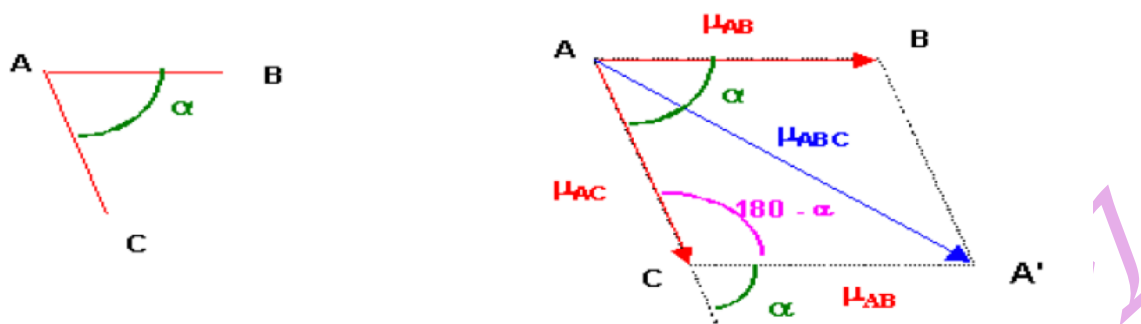
Cette liaison polarisée possède un moment dipolaire (μ) qui est une grandeur vectorielle caractérisée par :

- Une direction : celle de la liaison ;
- Un sens : du pôle (+) vers le pôle (-) ;
- Une intensité : $\mu = q \cdot d$;

q : charge électrique ; d : distance séparant les deux charges.

Il est exprimé en Coulomb. Mètre (C. m) ou en DEBYE (D) avec $1D=3,33.10^{-30}$ C.m.

Remarque : Pour les molécules poly -atomiques, les moments dipolaires des liaisons s'ajoutent vectoriellement.



Théorème de Pythagore : Le triangle ACA' :

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2 \cdot \mu_{AB} \cdot \mu_{AC} \cos(180 - \alpha)$$

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2 \cdot \mu_{AB} \cdot \mu_{AC} \cos(\alpha)$$

A priori, on peut calculer le moment dipolaire global d'une molécule si l'on connaît les moments dipolaires partiels associés à chaque liaison ou inversement calculer les moments dipolaires de liaisons si on connaît le moment dipolaire global.

Le caractère ionique partiel de la liaison :

Si une liaison covalente est polarisée, on dit qu'elle possède un caractère ionique partiel (CIP).

Il est donné par la relation :

- Soit la liaison A-A : covalente ($\mu = 0$)
- Soit la liaison $A^{+\delta} - B^{-\delta}$: covalente polarisée ($\mu = \delta \cdot e \cdot d$)
- Soit la liaison $A^+ - B^-$: ionique ($\mu = e \cdot d$).

Le caractère ionique partiel est défini comme :

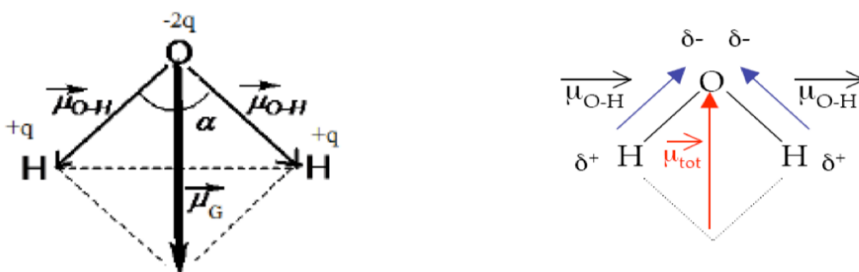
$$CIP(\%) = \frac{\mu_{\text{expérimental}}}{\mu_{\text{théorique}}} \cdot 100 = \frac{q \cdot d}{e \cdot d} \cdot 100 = \frac{q}{e} \cdot 100$$

Avec : $\mu_{\text{exp}} = q \times d$; et $\mu_{\text{théo}} = e \times d$;

- Si CIP = 0 => liaison covalente ;
- Si $0 < CIP < 100$ => liaison covalente à caractère ionique partiel.
- Si CIP = 100% => liaison ionique.

Exemple :

Calculer μ_{OH} et le caractère ionique partielle de cette liaison dans la molécule d'eau (H_2O) sachant que $d(O, H) = 0,958 \text{ \AA}$, $H\hat{O}H = 105^\circ$, $\mu_{HOH} = 1,87D$



$$\cos \frac{\alpha}{2} = \frac{\mu_{H_2O}/2}{\mu_{O-H}} \Rightarrow \mu_{O-H} = \frac{\mu_{H_2O}}{2 \cdot \cos \frac{\alpha}{2}} = \frac{1,87}{2 \cdot 0,609} = 1,535 D = 5,06 \cdot 10^{-30} C \cdot m$$

$$\mu_{O-H} = q \cdot d \Rightarrow q = \frac{\mu_{O-H}}{d} = \frac{5,06 \cdot 10^{-30}}{0,958 \cdot 10^{-10}} = 5,28 \cdot 10^{-20} \text{ Coulomb}$$

$$C.I = \frac{q}{e} = \frac{5,28 \cdot 10^{-20}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,33$$

Le caractère ionique partiel est de 33%.

2^{ème} méthode :

$$\mu_{tot} = \mu_1 + \mu_2 \Rightarrow \mu_{tot}^2 = (\mu_1 + \mu_2)^2 \Rightarrow \mu_{tot}^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2$$

$$\text{On a : } \mu_1 = \mu_2 \Rightarrow \mu_{tot}^2 = 2 \cdot \mu_1^2 + 2\mu_1^2 \cos \alpha$$

VI.3. Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR

Elle permet de prévoir de manière simple la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de Lewis.

La géométrie d'une molécule se déduit de l'arrangement des paires électroniques de la couche de valence de l'atome central et par conséquent des angles que font les directions des liaisons et des paires non liantes.

Par convention, la molécule est donnée sous la forme AX_mE_n

Avec:

A : représente l'atome central,

X : désigne l'atome lié à A

m : désigne le nombre d'atomes X liés (ou nombre de doublets non liants)

E : désigne les doublets libres autour de A

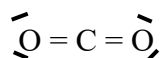
n : désigne le nombre de doublets libres autour de A

D'autre part, pour déterminer la forme d'une molécule, on donne à une **liaison double** ou **triple** la valeur d'une seule liaison.

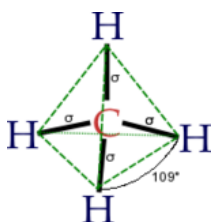
En fonction de **n+m doublets (liants et non liants) à éloigner les uns des autres** autour du noyau central on obtient plusieurs formes géométriques de la molécule.

Exemples :

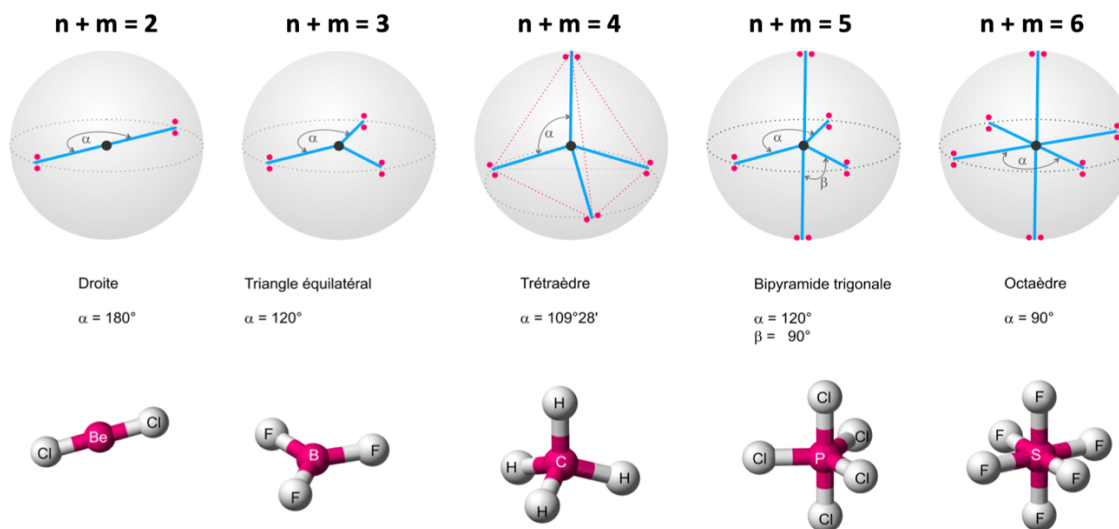
- La molécule **CO₂**, l'atome centrale est C, sa géométrie est de type **AX₂**.



- La molécule **CH₄**, l'atome centrale est C, sa géométrie est de type **AX₄**.



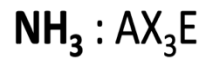
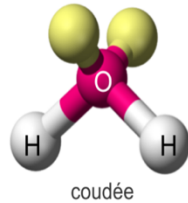
A partir de trois atomes, les molécules commencent à décrire leur géométrie selon les angles que feront les doublets liants (liaisons) entre eux. Les molécules diatomiques décrivent une structure linéaire.





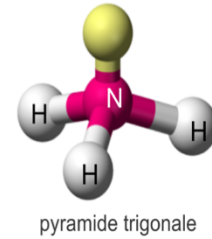
$$n + m = 4$$

Fig. de Rep. = tétraèdre

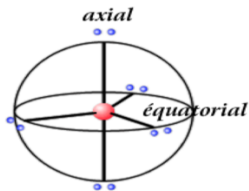


$$n + m = 4$$

Fig. de Rep. = tétraèdre

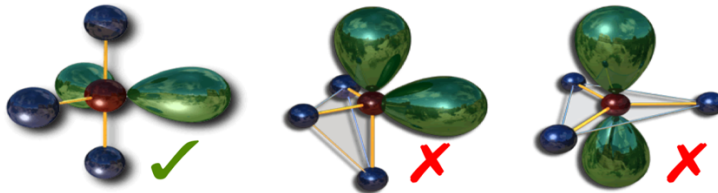


Cas de la bipyramide trigonale AX_3E_2



Les paires non liantes peuvent occuper une position *axiales* ou *équatoriales*

3 arrangements possibles :



Angles entre un doublet non liant et les autres paires électroniques :

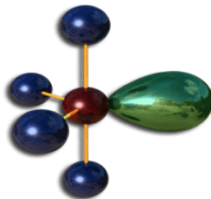
2 angles de 90°
plus stable

3 angles de 90°
moins stable

3 angles de 90°
moins stable

La molécule prend une forme en T

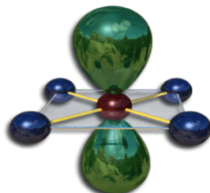
Bipyramide trigonale AX_4E



La position équatoriale est privilégiée. Deux liaisons forment des angles à 90° avec la paire non liante, les deux autres étant à 120° .

La molécule prend la forme d'une bascule

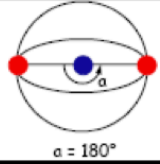
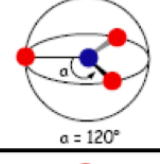
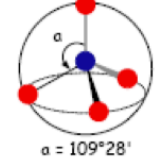
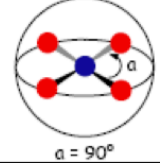
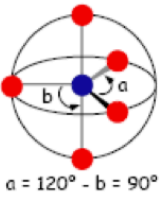
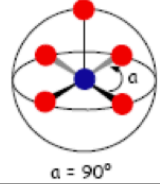
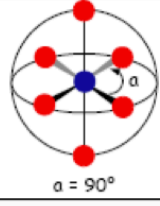
L'octaèdre AX_4E_2



Les deux paires non liantes s'orientent axialement.

La molécule adopte une géométrie de type *plan-carré*

Le tableau suivant présente les géométries de base selon la valeur de (n + m).

| AX_mE_n | m+n | Figure de répulsion | m | géométrie | Exemples |
|-----------|-----|---|---|-----------------------------|---|
| AX_2 | 2 |  | 2 | Linéaire | $BeCl_2, CO_2, HCN$ |
| AX_3 | 3 |  | 3 | Trigone plan | $BF_3, AlCl_3, NO_3^-$ $CO_3^{2-}, COCl_2$ |
| AX_2E | | | 2 | en V (coudée) | $SO_2, SnCl_2, NO_2^-$ |
| AX_4 | 4 |  | 4 | tétraèdre | $CH_4, SiCl_4, NH_4^+, PO_4^{3-}$ |
| AX_3E | | | 3 | Pyramide à base trigonale | NH_3, H_3O^+, PCl_3 |
| AX_2E_2 | | | 2 | en V(coudée) | H_2O, H_2S, TeF_2 |
| AX_4 | 4 |  | 4 | Carré plan | $PtCl_4^{2-}, PdCl_4^{2-}$ |
| AX_5 | 5 |  | 5 | Bipyramide à base trigonale | PCl_5 |
| AX_4E | | | 4 | papillon | $SF_4, TeCl_4, TeF_4$ |
| AX_3E_2 | | | 3 | En T | ICl_3, ClF_3 |
| AX_2E_3 | | | 2 | linéaire | XeF_2 |
| AX_5 | 5 |  | 5 | Pyramide à base carrée | $CuCl_5^{3-}, NiCN_5^{3-}$ |
| AX_6 | 6 |  | 6 | octaèdre | SF_6, SeF_6, TeF_6 |
| AX_5E | | | 5 | Pyramide à base carrée | BrF_5, IF_5 |
| AX_4E_2 | | | 4 | Carré plan | XeF_4, ICl_4^- |

VI.4. La liaison chimique dans le modèle quantique :

VI.4.1. Théorie des orbitales moléculaires- méthode LCAO (combinaison linéaire des O.A)

Une orbitale moléculaire est le résultat de recouvrement de deux orbitales atomiques (OA), autrement dit c'est la combinaison linéaire des OA (LCAO). On aura le même concept que pour les atomes : les orbitales atomiques (OA) sont remplacées par les orbitales moléculaires (OM)

chacune correspond à un état quantique d'un électron lié à 2 noyaux comme dans le cas des OA, on ne peut avoir qu'un électron dans un état quantique. **Dans ce cas la fonction d'onde moléculaire est considérée comme la combinaison linéaire des orbitales atomiques.**

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A + b \Psi_B$$

- Ψ_A et Ψ_B : sont des fonctions d'onde des orbitales atomiques des atomes A et B;
- Ψ_{AB} : fonction d'onde de la molécule AB ;
- a et b : sont des coefficients.

La résolution de l'équation de Schrödinger Ψ_{AB} conduit à 2 solutions :

- $\Psi_{AB} = a \Psi_A + a \Psi_B = a (\Psi_A + \Psi_B)$
- $\Psi_{AB} = a \Psi_A - a \Psi_B = a (\Psi_A - \Psi_B)$

Donc deux types d'orbitales moléculaires :

- Les OM liantes sont des combinaisons d'OA de même signe dans la région de recouvrement (recouvrement positif). L'OM liante assure la cohésion entre les deux noyaux, elle permet l'établissement de la liaison.
- Les OM anti-liantes sont relatives à des OA de signes contraires dans la zone de recouvrement (recouvrement négatif). L'OM anti-liante s'oppose à la formation de liaison.

Règle générale : la répartition des électrons dans les orbitales moléculaires suit pratiquement les mêmes règles données pour les orbitales atomiques.

- Règle de stabilité
- Règle de Pauli
- Règle de Hund.

Les orbitales moléculaires sont obtenues par la combinaison linéaire des orbitales atomiques ayant la même énergie ou des énergies voisines et la même symétrie,

- ❖ La combinaison de deux OA (ns) de deux atomes donne deux OM moléculaires : **1 OM** liante et **1 OM** anti liante.
- ❖ La combinaison de trois OA (np) de deux atomes donne **six OM** moléculaires : **3 OM** liante et **3 OM** anti liante.

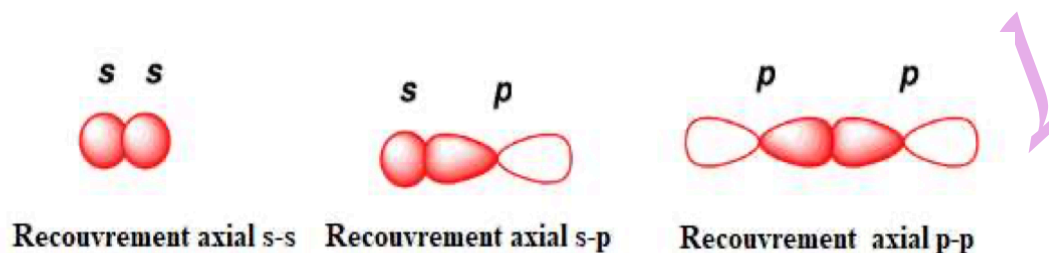
VI.4.2. Formation et nature des liaisons :

L'orbitale moléculaire (O.M) est la combinaison linéaire entre les orbitales atomiques (O.A) de valence (ns, np_x , np_y , np_z). Il existe deux types de recouvrement qui conduiront à deux types de

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

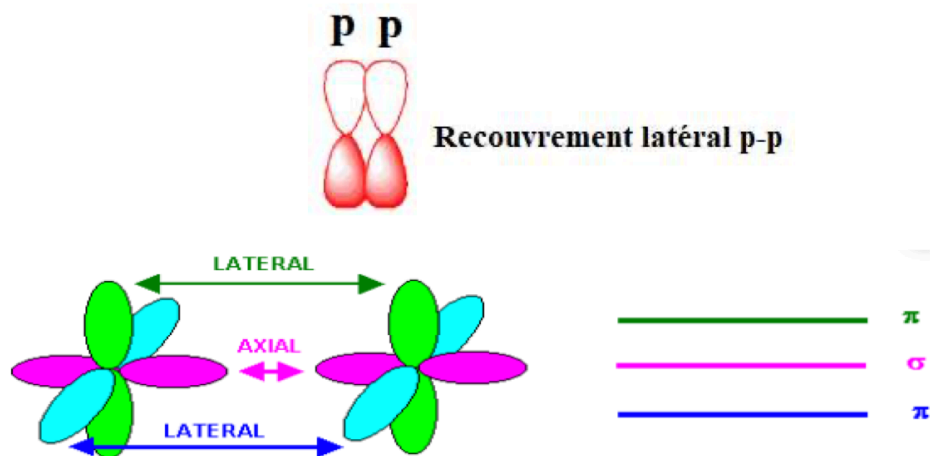
VI.4.2.1. Recouvrement axial : liaison σ

Lorsque le recouvrement des O.A s'effectue selon l'axe des noyaux, ce recouvrement est dit **recouvrement axial** de type σ (sigma) (recouvrement entre s-s, s-p et p-p).



VI.4.2.2. Recouvrement latéral : liaison π

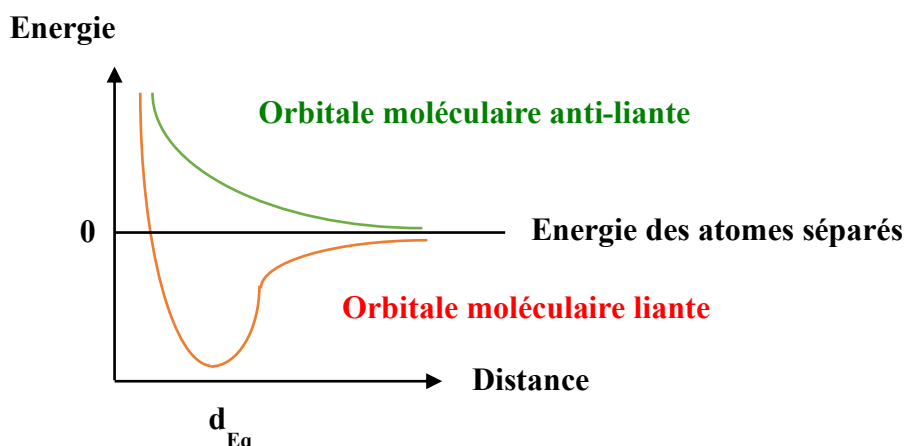
Lorsque le recouvrement des O.A s'effectue **latéralement**, ce recouvrement est dit **recouvrement latéral** de type π (pi) (recouvrement entre p-p).



Les liaisons σ et π sont deux types de liaisons différentes. En général les liaisons de type σ sont plus fortes que les liaisons de type π , car elles correspondent à un meilleur recouvrement.

VI.4.3. Aspect énergétique :

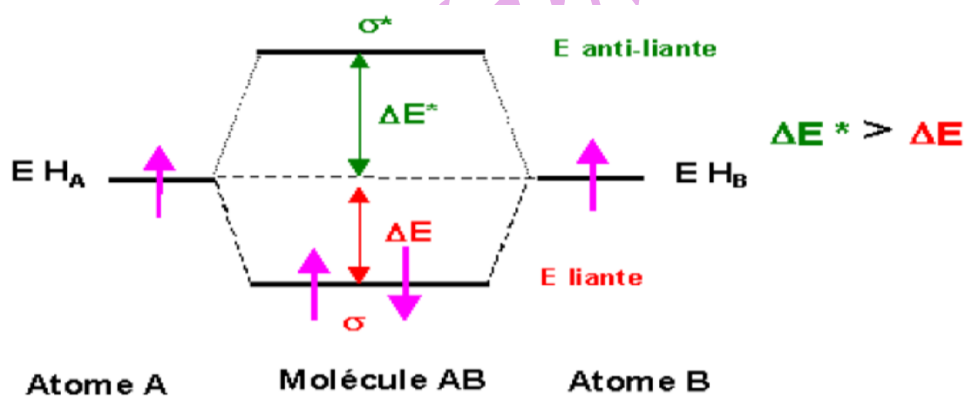
La résolution complète de l'équation de Schrödinger conduit à la valeur des énergies des deux orbitales moléculaires. On trouve que l'énergie de l'orbitale liante est plus basse que celle des atomes séparés ce qui correspond bien à une stabilisation. Inversement l'orbitale anti-liante correspond à une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



Le recouvrement de deux orbitales atomiques de même énergie donnent naissance à deux orbitales moléculaires d'énergies différentes, l'une liante stabilisée et l'autre anti-liante déstabilisée.

La déstabilisation de l'orbitale anti-liante est supérieure à la stabilisation de l'orbitale liante. Par convention les orbitales sont désignées par la lettre σ ou π et on met une étoile * en exposant pour les orbitales anti-liantes.

Exemple : Molécule H_2



VI.4.4. Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro-nucléaires :

VI.4.4.1. Diagramme énergétique des molécules :

Lorsque deux atomes sont liés, les électrons de valence occupent les orbitales moléculaires de liaison qui seront représentées sur un diagramme énergétique. Chaque orbitale moléculaire est représentée par un niveau énergétique plus ou moins élevé, selon le type de recouvrement dont elle est issue :

- L'orbitale moléculaire liante est plus stable que les orbitales atomiques dont elle est issue.
- L'orbitale moléculaire anti-liante est moins stable que les orbitales atomiques dont elle est issue.
- Une orbitale moléculaire liante est plus stable qu'une orbitale moléculaire anti-liante du même

recouvrement.

- Un recouvrement latéral est plus faible qu'un recouvrement axial.
- Les orbitales moléculaires liantes formées à partir des orbitales atomiques p_x et p_y occupent le même niveau énergétique.
- L'occupation des orbitales moléculaires par les électrons de valence obéit aux mêmes règles que l'occupation des orbitales atomiques.
- Les énergies des orbitales moléculaires peuvent être obtenues par le calcul ou par des mesures expérimentales.

Sur ces postulats, l'ordre croissant des énergies des orbitales moléculaires peut être établi comme suit :

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

a. Cas des molécules homo-nucléaires :

C'est des molécules composées de deux atomes identiques de type A_2 :

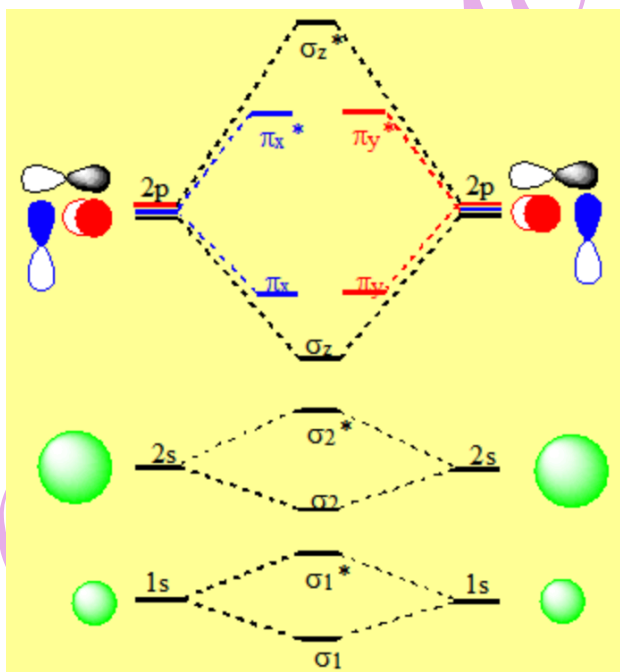
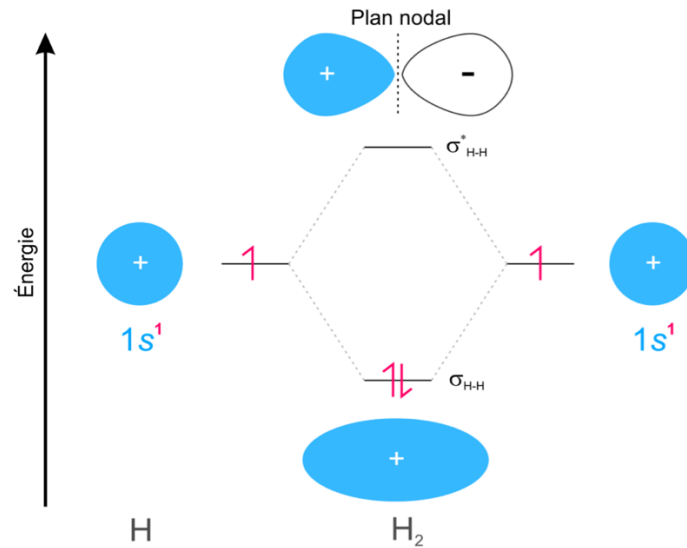


Diagramme énergétique d'une molécule homo-nucléaire A_2 .

- **Molécule d' H_2 .** La combinaison linéaire des 2 orbitales atomiques conduit à la formation de 2 orbitales moléculaires, une liante (σ_s) d'énergie inférieure et une anti-liante (σ_s^*) d'énergie supérieure. Les électrons se répartissent ensuite en respectant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund. Le diagramme des orbitales moléculaires se fait comme suit :



La structure électronique de la molécule H_2 : σ^2_s

- **Molécule de O_2** : où il y aura des recouvrements entre les orbitales atomiques p et formation de liaisons sigma (σ_z) et pi (π_x, π_y). Le diagramme d'orbitales moléculaires est le suivant :

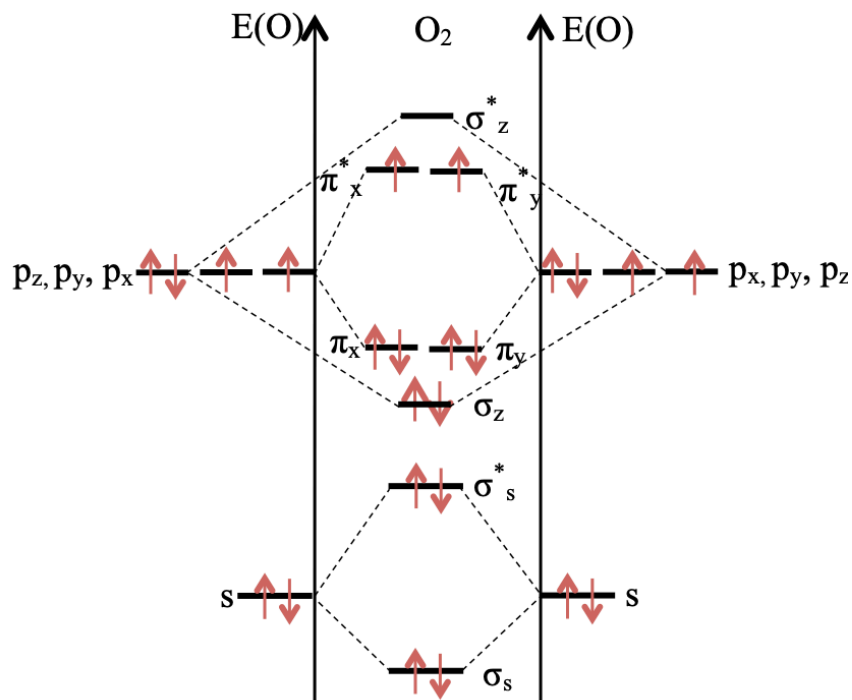
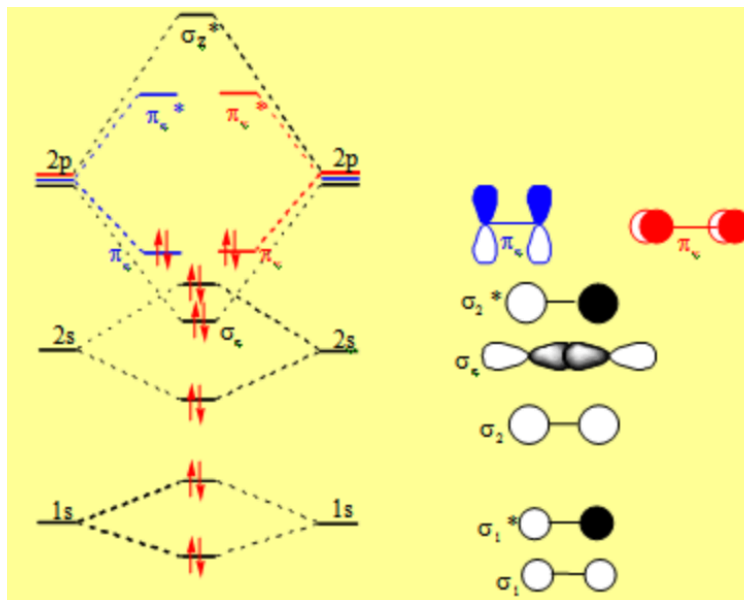


Diagramme énergétique de la molécule O_2 .

La structure électronique de la molécule O_2 :

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

- Molécule N₂ :Diagramme énergétique de la molécule N₂.

b. Cas des molécules hétéro-nucléaires : Lorsque les orbitales atomiques qui participent aux liaisons sont différentes, les règles de recouvrement citées précédemment s'appliquent mais en tenant compte de quelques considérations :

- La différence d'électronégativité entre les deux atomes.
- Les orbitales de l'atome le plus électronégatif sont plus stables.
- La répartition de la charge électronique est dissymétrique.
- Les électrons sont attirés vers l'orbitale de valence la plus stable.
- Les orbitales moléculaires π_x et π_y sont plus stables que l'orbitale σ_z quel que soit le nombre de charge z des atomes.

Exemples :

- **Molécule HF :** On combine l'OA 1s de H avec les OA 2s et les 2p de F.

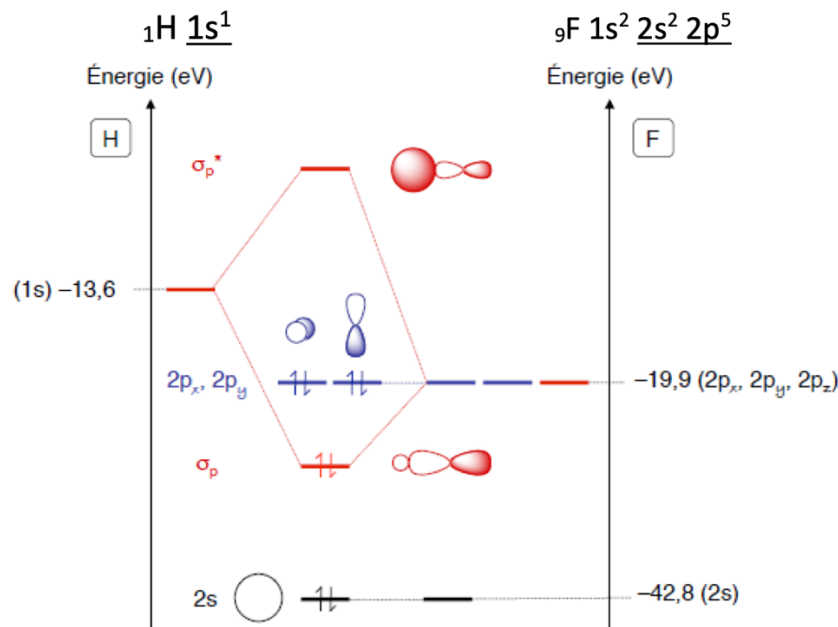


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de HF

La configuration électronique de l'état fondamental s'écrit alors : $2s^2 \sigma_p^2 (2p_x 2p_y)^4$.

Remarque : dans une molécule diatomique hétéro-nucléaire l'atome le plus électronégatif possède des orbitales atomiques d'énergie plus basse pour un niveau donné que l'atome moins électronégatif.

VI.4.5. Ordre de liaison, longueur de liaison et énergie de liaison :

D'une manière générale l'ordre de liaison ou indice de liaison (O.L) est égale à la moitié de la différence entre le nombre d'électron liants (n) et le nombre d'électron anti-liants (n^*)

$$\text{O.L} = 1/2 (n - n^*)$$

Exemples

$$\text{H}_2 : \text{O.L} = (2 - 0) / 2 = 1 \text{ (1 liaison) ;}$$

$$\text{O}_2 : \text{O.L} = (8 - 4) / 2 = 2 \text{ (double liaison) ;}$$

$$\text{N}_2 : \text{O.L} = (8 - 2) / 2 = 3 \text{ (triple liaison).}$$

L'indice de liaison peut nous renseigner aussi sur l'évolution de la longueur de liaison et l'énergie de liaison entre les molécules. Lorsque l'indice de liaison augmente la longueur de liaison diminue et l'énergie de liaison augmente.

Nature de liaison : cet ordre est général, il contient à la fois le nombre de liaison σ et π .

- pour les liaisons σ : $\text{O.L} = 1/2 [n(\sigma) - n^*(\sigma^*)]$

- pour les liaisons π : $\text{O.L} = 1/2 [n(\pi) - n^*(\pi^*)]$

Remarques :

- O.L = 1 : une simple liaison est obligatoirement une liaison σ .
- O.L = 2 une double liaison est formée d'une liaison σ et une liaison π .
- O.L = 3 une triple liaison est constituée d'une liaison σ et deux liaisons π_x, π_y .
- O.L = 0 : cette molécule hypothétique ne peut pas exister car l'ordre de liaison est nul donc pas de formation de liaison.

Stabilité des molécules :

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

VI.4.6. Propriétés magnétiques :

Les électrons se comportent comme de petits aimants et selon leur arrangement ils confèrent des propriétés magnétiques différentes à la matière.

- **Diamagnétisme :** Si tous les électrons d'une molécule sont appariés, leurs moments magnétiques s'annulent. La molécule ne possède alors pas de moment magnétique permanent. En présence d'un champ magnétique extérieur ce type de molécule est repoussé par les pôles de l'aimant.
- **Paramagnétisme :** Les molécules ayant des électrons non appariés (célibataires) possèdent un moment magnétique non nul. En présence d'un champ magnétique extérieur elles sont attirées par les pôles de l'aimant. On peut estimer le moment magnétique d'une molécule paramagnétique, ayant n électrons célibataires, en magnétons de Bohr μ_B par la relation :

$$\mu_B = \sqrt{n(n+2)}$$

La molécule O_2 possède 2 électrons célibataires donc elle est paramagnétique.

VI.5. Molécules polyatomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques :

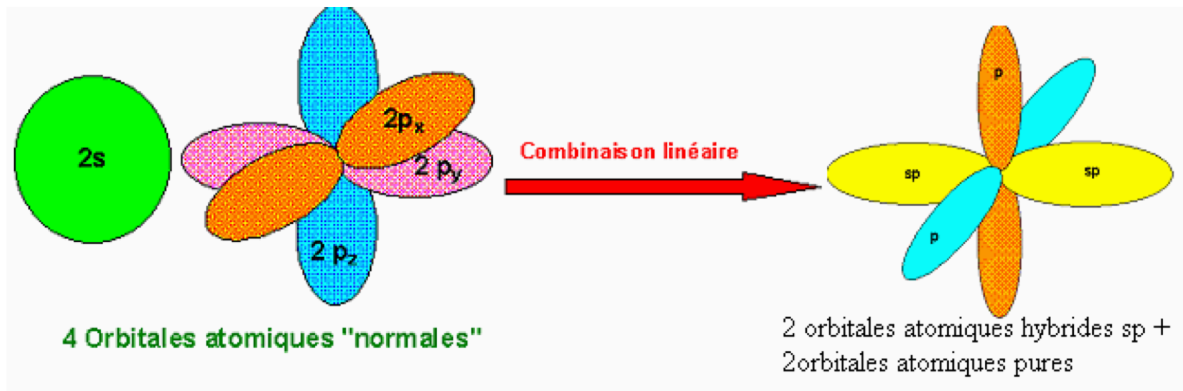
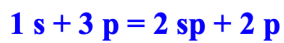
La théorie d'hybridation a été développée au cours des années 1930, notamment par le chimiste américain Linus PAULING, prix NOBEL de Chimie en 1954.

Lorsque deux orbitales de niveaux énergétiques voisins ont les mêmes éléments de symétrie, elles peuvent donner, par fusion, deux orbitales hybrides de niveaux d'énergétiques plus bas. La fusion peut intervenir entre une orbitale s et une orbitale p de la même couche électronique.

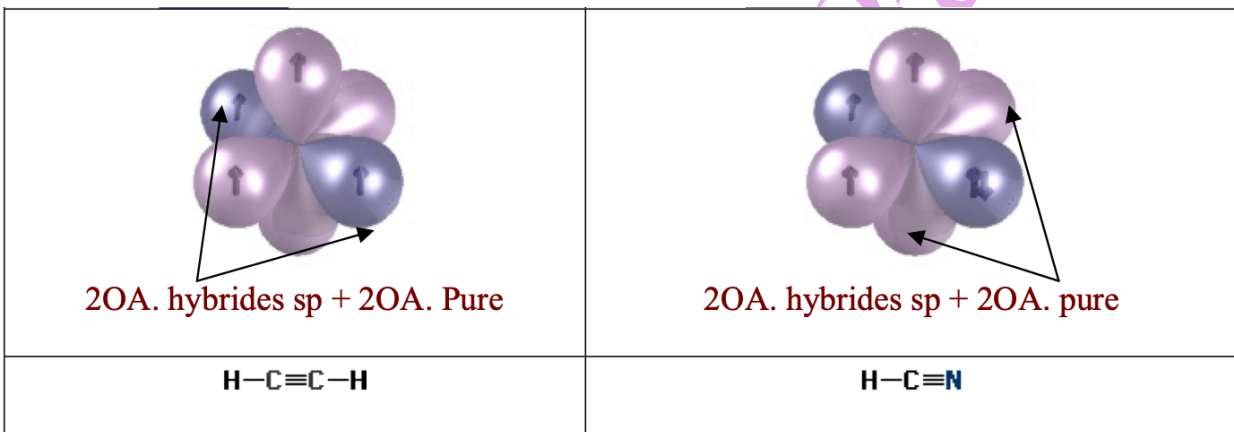
VI.5.1. Hybridation sp :

La combinaison d'une OA s avec 1 OA p conduit à 2 OA hybrides sp orientées à 180° et 2 OA p perpendiculaires entre elles.

Les deux O.A. pures $2p_x$ et $2p_z$ restent inchangées (c'est à dire non hybridées).

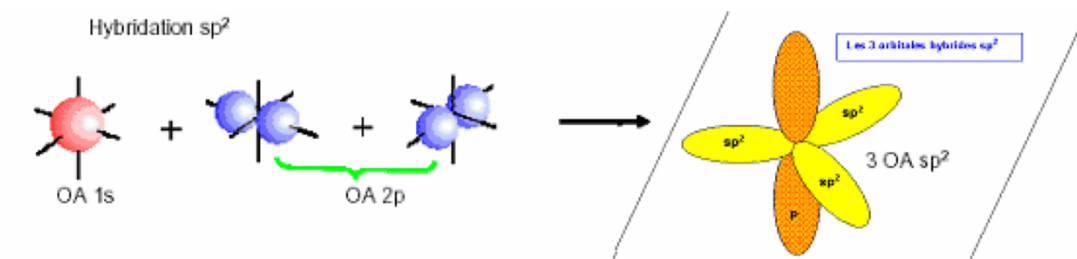
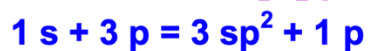


Exemples : BeH_2 , C_2H_2 , HCN ,

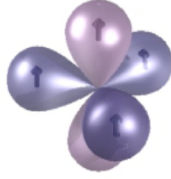


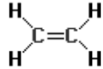
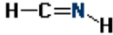



VI.5.2. Hybridation sp^2 :

La combinaison d'une OA s avec 2 OA p conduit à 3 OA hybrides sp^2 orientées à 120° et 1 OA p perpendiculaire.

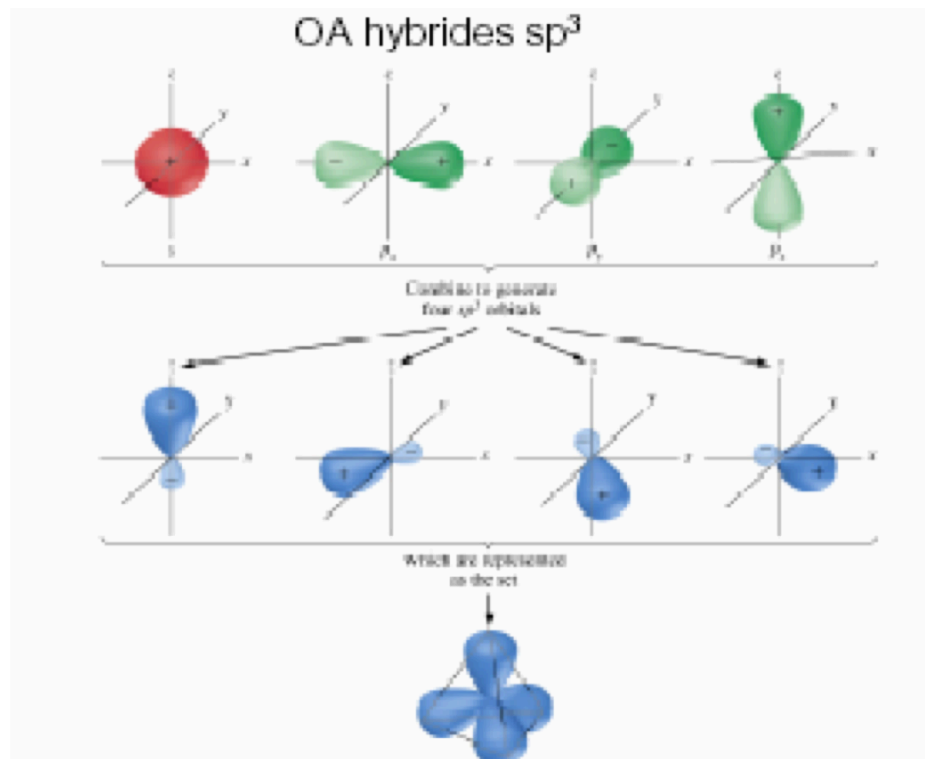


Exemples : BH_3 , BF_3 , BCl_3 , C_2H_4 , ...etc.

| | | |
|---|---|---|
|  |  |  |
| 3OA. hybrides sp^2 + 1OA. pure | 3OA. hybrides sp^2 + 1OA. pure | 3OA. hybrides sp^2 + 1OA. pure |
|  |  |  |

VI.5.3. Hybridation sp^3 :

La combinaison d'une OA s avec 3 OA p conduit à 4 OA hybrides sp^3 orientées à 109° .



Exemples : CH_4 , NH_3 , H_2O ...





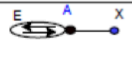
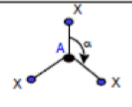
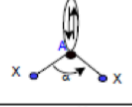
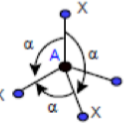
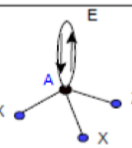
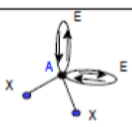
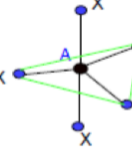
| | | |
|---|---|--|
|  |  |  |
| 4OA. hybrides sp^3 | 4OA. hybrides sp^3 | 4OA. hybrides sp^3 |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \end{array}$ |

Tableau récapitulatif de l'hybridation des molécules

| Nombre total de doublets (n+m) | Hybridation | Valeurs des angles entre doublets (α) | Arrangement spatial (figure de répulsion) | Type (forme des molécules) | | Nombre de liaison (n) | Géométrie des molécules | Représentation |
|--------------------------------|-----------------------|--|---|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|---|
| | | | | AX ₂ | AXE | | | |
| 2 | sp | 180° | Droite | AX ₂ | HCN CO ₂ | 2 | Linéaire |  |
| | | Pas d'angle | | AXE | N ₂ CO | 1 | |  |
| 3 | sp^2 | 120° | Triangle équilatéral | AX ₃ | BF ₃ CO ₂ | 3 | Triangle équilatéral |  |
| | | | | AX ₂ E | O ₃ | 2 | En V |  |
| 4 | sp^3 | 109,48° | Tétraèdre | AX ₄ | CH ₄ | 4 | Tétraèdre |  |
| | | | | AX ₃ E | NH ₃ | 3 | Pyramide à base triangulaire |  |
| | | | | AX ₂ E ₂ | H ₂ O | 2 | En V |  |
| 5 | sp^3d Ou dsp^3 | 120° dans le plan équatorial | Bipyramide trigonal | AX ₅ | PCl ₅ | 5 | Bipyramide à base triangulaire |  |

Références Bibliographiques

Souaad HAMOUDA